

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

BRENDA CAROLINE RIBEIRO DA FRAGA

**FORMULAÇÕES CERÂMICAS UTILIZANDO ARGILAS DA REGIÃO DE AGUAÍ
(SP): CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA**

Poços de Caldas/MG

2021

BRENDA CAROLINE RIBEIRO DA FRAGA

FORMULAÇÕES CERÂMICAS UTILIZANDO ARGILAS DA REGIÃO DE AGUAÍ
(SP): CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pela Universidade Federal de Alfenas – *Campus* Poços de Caldas-MG Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e aplicação de Materiais.
Orientador: Prof.^a Dr.^a Carolina Del Roveri.

Poços de Caldas/MG

2021

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

Fraga, Brenda Caroline Ribeiro da.

F811f Formulações cerâmicas utilizando argilas da região de Aguai (SP):
caracterização tecnológica / Brenda Caroline Ribeiro da Fraga. --
Poços de Caldas/MG, 2021.
122 f. --

Orientador(a): Carolina Del Roveri.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2021.
Bibliografia.

1. Material cerâmico. 2. Argila – Análise. 3. Porosidade. 4.
Revestimentos. 5. Aguai (SP) – Minas e mineração. I. Del Roveri,
Carolina. II. Título.

CDD – 620.11

BRENDA CAROLINE RIBEIRO DA FRAGA**“FORMULAÇÕES CERÂMICAS UTILIZANDO ARGILAS DA REGIÃO DE AGUAÍ (SP):
CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA”**

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: 23 de julho de 2021.

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

Prof. Dr. Matheus Fernando Ancelmi
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

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



Documento assinado eletronicamente por **Carolina Del Roveri, Professor do Magistério Superior**, em 23/07/2021, às 16:22, 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 23/07/2021, às 16:22, 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 **Matheus Fernando Ancelmi, Professor do Magistério Superior**, em 23/07/2021, às 16:22, 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 **0551799** e o código CRC **920E81F2**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente a minha mãe, Andréia por todo apoio, paciência e incentivo financeiro ao qual proporcionou recursos para que eu pudesse concluir esta dissertação.

Ao meu namorado, Murilo, por toda compreensão, estímulo e assistência nos momentos mais difíceis frente à pandemia do Corona Vírus, cuja ajuda foi de grande valia para finalização da parte experimental deste estudo.

Aos meus amigos pelas palavras de conforto, cumplicidade e presença constante, que me motivaram a seguir em frente com meus objetivos.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Carolina Del Roveri por todo ensinamento, paciência e compreensão. A todos os professores da UNIFAL-MG por todo conhecimento que contribuíram para minha formação profissional.

Aos membros da banca de qualificação, Prof^s. Dr^s. Sylma Carvalho Maestrelli e Matheus Fernando Ancelmi pela compreensão, correções e sugestões apresentadas que fizeram total diferença na conclusão deste trabalho.

À UNIFAL-MG por toda estrutura disponibilizada para a realização deste trabalho, bem como todos os técnicos e servidores.

À Mineração Santa Luzia Ltda pela parceria e disponibilização de amostras e informações cruciais para o desenvolvimento deste estudo.

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), pela disponibilização dos equipamentos e realização das análises essenciais para o desenvolvimento desta dissertação.

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

Obrigada a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A fabricação de revestimentos cerâmicos vem crescendo ao decorrer dos anos em todo mundo. As argilas vêm se mostrando bastante úteis e aplicáveis na formulação de cerâmicas porosas com características desejáveis, além da localização das jazidas serem favoráveis para o transporte. Esse estudo teve como objetivo a caracterização de quatro tipos de argilas, visando a aplicação em cerâmicas monoporosas. As matérias-primas são provenientes da Mineração Santa Luzia localizada em Aguaí, no interior de São Paulo. Tais argilas foram caracterizadas através de ensaios químico-mineralógicos e cerâmicos. A determinação da composição mineralógica apresentou predominância de caulinita, montmorillonita, lizardita, clorita, illita, corrensitita, com a presença de outros minerais como a vermiculita, moscovita e quartzo. Além disso, a determinação da composição química, a partir da fluorescência de raios X, mostrou tratar-se de uma matéria-prima rica em sílica e alumina. A caracterização reológica das argilas demonstrou classificações de pouco plástica à plasticidade média. Com os resultados da caracterização das argilas, foi possível o preparo de cinco formulações diferentes: (FP – 100% caulim; FF – 100% argila F; FR – 100% argila R; FD – 100% argila D e FM – 100% argila M), visando a obtenção de cerâmicas monoporosas. Corpos de prova preparados com essas formulações foram submetidos a queimas em temperaturas variáveis (1050 °C, 1075 °C, 1100 °C e 1125 °C) e, posteriormente, caracterizados quanto às suas propriedades cerâmicas. Os resultados demonstraram que embora as formulações contendo caulim apresentassem peças frágeis e de difícil manuseio, foi possível obter um grau comparativo nas duas primeiras queimas, que mostraram que as argilas são boas substitutas. No entanto, todas as formulações apresentaram uma elevada porosidade (acima do valor normativo para monoporosas), o que demonstra que tais formulações necessitariam de ajustes quanto aos valores de matérias-primas fundentes, além de testes em temperaturas superiores.

Palavras-chave: argilominerais, monoporosas, formulação, caracterização tecnológica

ABSTRACT

The manufacture of ceramic tiles has been growing over the years all over the world. Clays have been shown to be very useful and applicable in the formulation of porous ceramics with desirable characteristics, in addition to the location of deposits being favorable for transport. This study aimed to characterize four types of clays, aiming their application in monoporous ceramics. The raw materials come from Mineração Santa Luzia located in Aguaí, in the interior of São Paulo. Such clays were characterized through chemical-mineralogical and ceramic tests. The determination of the mineralogical composition showed a predominance of kaolinite, montmorillonite, lizardite, chlorite, illite, corrensite, with the presence of other minerals such as vermiculite, muscovite, and quartz. Furthermore, the determination of the chemical composition, based on X-ray fluorescence, showed that it is a raw material rich in silica and alumina. The rheological characterization of clays showed classifications of little plasticity to medium plasticity. With the results of the characterization of the clays, it was possible to prepare five different formulations: (FP – 100% kaolin; FF – 100% clay F; FR – 100% clay R; FD – 100% clay D and FM – 100% clay M), aiming to obtain monoporous ceramics. Specimens prepared with these formulations were subjected to firing at varying temperatures (1050 °C, 1075 °C, 1100 °C and 1125 °C) and subsequently characterized as to their ceramic properties. The results showed that although the formulations containing kaolin had fragile and difficult to handle parts, it was possible to obtain a comparative degree in the first two firings, which showed that clays are good substitutes. However, all formulations showed high porosity (above the normative value for monoporous), which demonstrates that such formulations would need adjustments regarding the values of flux raw materials, in addition to tests at higher temperatures.

Keywords: clay minerals, monoporous, formulation, technological characterization

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama ternário para classificação das argilas de acordo com o uso.	24
Figura 2 - Fluxograma típico do processo de fabricação de revestimento cerâmicos	30
Figura 3 - Representação esquemática de um atomizador industrial utilizado na fabricação de revestimentos cerâmicos	35
Figura 4 - Prensagem uniaxial de ação simples	37
Figura 5 - Contraste entre expansão e formação de poros versus densificação e preenchimento de poros.....	44
Figura 6 - Diagrama esquemático dos estados de sinterização via fase líquida	44
Figura 7 - Remoção da camada superficial e surgimento de poros abertos na superfície após etapa de polimento.....	46
Figura 8 - Imagens de satélite da Mineração Santa Luzia de Aguaí Ltda.....	48
Figura 9 - Deposição da turfa, areia e argila na Mineração Santa Luzia de Aguaí Ltda	49
Figura 10 - Extração e carregamento da argila F.....	51
Figura 11 - Extração e carregamento da areia	53
Figura 12 - Sistema de drenagem da mina.....	53
Figura 13 - Presença de uma draga que retira a água da mina e transfere para a represa	54
Figura 14 - Fluxograma da metodologia experimental utilizada nesta pesquisa	60
Figura 15 - Equipamento Casagrande.....	63
Figura 16 - Gráfico de compactação para teste de densidade ideal.....	66
Figura 17 - Peças imersas em água.....	68
Figura 18 - Balança hidrostática para medida de peso segundo princípio de Arquimedes	69
Figura 19 - Difratoograma de raios X das argilas estudadas. Destaque para as fases encontradas e respectivos números de referência ao Banco de Dados. A fase caulinita está em azul, por ter sido a fase encontrada em maior quantidade.....	73
Figura 20 - Distribuição da análise mineralógica dos tipos de argila estudados, bem como a intensidade dos picos principais de cada mineral presente na	

mesma. Na parte inferior da Figura se observa a janela de avaliação dos padrões do banco de dados.....	74
Figura 21 – Gráficos para obtenção dos valores de limite de liquidez.	75
Figura 22 - Massa específica pré-queima (g/cm^3) para formulação primária.....	79
Figura 23 - Massa específica pré-queima (g/cm^3) para formulação com argila F.	80
Figura 24 - Massa específica pré-queima (g/cm^3) para formulação com argila R	80
Figura 25 - Massa específica pré-queima (g/cm^3) para formulação com argila D. ...	81
Figura 26 - Massa específica pré-queima (g/cm^3) para formulação com argila M. ...	81
Figura 27 - Massa específica pré-queima (g/cm^3) para formulação com todas as argilas em estudo.	82
Figura 28 - Absorção de água para formulação padrão.	83
Figura 29 - Absorção de água para formulação contendo argila F.	84
Figura 30 - Absorção de água para formulação contendo argila R.	84
Figura 31 - Absorção de água para formulação contendo argila D.	85
Figura 32 - Absorção de água para formulação contendo argila M.	85
Figura 33 - Absorção de água para todas as formulações.	86
Figura 34 - Massa específica aparente para formulação padrão.....	87
Figura 35 - Massa específica aparente para formulação com argila F.	87
Figura 36 - Massa específica aparente para formulação com argila R.....	88
Figura 37 - Massa específica aparente para formulação com argila D.....	88
Figura 38 - Massa específica aparente para formulação com argila D.....	89
Figura 39 - Massa específica aparente para todas as formulações.	89
Figura 40 - Porosidade aparente para formulação padrão.	90
Figura 41 - Porosidade aparente para formulação contendo argila F.	91
Figura 42 - Porosidade aparente para formulação contendo argila R.	92
Figura 43 - Porosidade aparente para formulação contendo argila D.	92
Figura 44 - Porosidade aparente para formulação contendo argila M.....	93
Figura 45 - Porosidade aparente para todas as formulações.	93
Figura 46 - Retração linear de queima para formulação padrão.	95
Figura 47 - Retração linear de queima para formulação contendo argila F.	95
Figura 48 - Retração linear de queima para formulação contendo argila R.....	96
Figura 49 - Retração linear de queima para formulação contendo argila D.....	97
Figura 50 - Retração linear de queima para formulação contendo argila M.	97

Figura 51 - Retração linear de queima para todas as formulações em estudo.....	98
Figura 52 - Curva de gresificação para formulação FP.....	99
Figura 53 - Curva de gresificação para formulação FF.....	100
Figura 54 - Curva de gresificação para formulação FR.....	101
Figura 55 - Curva de gresificação para formulação FD.....	102
Figura 56 - Curva de gresificação para formulação FM.....	102
Figura 57 - Análise visual dos tipos de argila cominuídos.....	104
Figura 58 - Corpos de prova após queima.....	105
Figura 59 - FP com extremidade lascada devido à fragilidade.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Grupos de absorção de água	21
Tabela 2 - Principais transformações que ocorrem durante o ciclo de queima.	42
Tabela 3 - Valores do índice de plasticidade	64
Tabela 4 - Composições da matérias-primas, em porcentagem, utilizadas em formulações.....	65
Tabela 5 - Análise química de argila, por fluorescência de raios X (%).	71
Tabela 6 - Valores dos limites de liquidez de cada argila	76
Tabela 7 - Média dos valores de limite de plasticidade	77
Tabela 8 - Massa específica (g/cm ³) pré e pós-queima.....	78
Tabela 9 - Valores médios de absorção de água referente às formulações testadas.	82
Tabela 10 - Massa específica aparente (g/cm ³) referente às formulações testadas..	86
Tabela 11 - Valores médios de porosidade aparente das formulações testadas.	90
Tabela 12 - Valores médios de retração linear (%) para formulações testadas em função da temperatura de queima.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Absorção de Água
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AD	Argila Decantação
AF	Argila F
AM	Argila Marrom
ANFACER	Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres
ANM	Agência Nacional de Mineração
AR	Argila R
<i>b</i>	Largura do corpo de prova na ruptura após o ensaio
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CP	Corpo de prova
DPM	Departamento de Petrologia e Metalogenia
e_{min}	Espessura mínima do corpo de prova
<i>F</i>	Força de ruptura
FD	Formulação com argila D
FF	Formulação com argila F
FM	Formulação com argila M
FP	Formulação com argila P
IGCE	Instituto de Geociências e Ciências Exatas
IP	Índice de Plasticidade
ISO	Organização Internacional de Normalização
<i>h</i>	Espessura do corpo de prova
<i>L</i>	Distância entre as barras de apoio
L_0	Comprimento Pré-Queima
L_1	Comprimento Pós-Queima
LABOGEO	Laboratório de Geoquímica

ME	Massa Específica
MEA	Massa Específica Aparente
MRF	Módulo de Resistência a Flexão
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
UNESP	Universidade Estadual Paulista
UNIFAL-MG	Universidade Federal de Alfenas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	JUSTIFICATIVA	19
4	REVISÃO DA LITERATURA	20
4.1	MATERIAIS CERÂMICOS	20
4.1.1	Cerâmicas de revestimento de alta porosidade	21
4.1.1.1	Cerâmicas de revestimento monoporosas	21
4.1.2	Matérias-primas para confecção de revestimentos cerâmicos	22
4.1.2.1	Argila	22
4.1.2.2	Caulim	24
4.1.2.3	Quartzo	26
4.1.2.4	Feldspatos.....	26
4.1.2.5	Matérias-primas complementares	28
4.1.3	Processo de fabricação dos revestimentos cerâmicos	29
4.1.3.1	Formulação e dosagem.....	30
4.1.3.2	Moagem e homogeneização	31
4.1.3.3	Atomização	33
4.1.3.4	Prensagem ou conformação	35
4.1.3.6	Esmaltação	39
4.1.3.7	Queima.....	40
4.1.3.8	Retífica e Polimento	45
4.2	ASPECTOS GERAIS DO MUNICÍPIO DE AGUAÍ	46
4.2.1	Mineração Santa Luzia de Aguaí LTDA	47
4.3	TRABALHO DE CAMPO E LEVANTAMENTO SOBRE O EMPREENDIMENTO	52
4.4	CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA PARA PROPRIEDADES FÍSICO- QUÍMICAS	54
4.4.1	Caracterização química	54
4.4.2	Caracterização mineralógica	55
4.4.3	Caracterização reológica	55

4.4.3.1	Limite de liquidez	56
4.4.3.2	Limite de plasticidade.....	56
4.4.3.3	Índice de plasticidade.....	56
4.4.4	Massa específica (ME)	56
4.4.5	Absorção de água (AA).....	57
4.4.6	Massa específica aparente (MEA).....	57
4.4.7	Porosidade aparente (PA).....	58
4.4.8	Retração linear de queima (RL)	58
4.4.9	Curva de gresificação	58
5	MATERIAIS E MÉTODOS	60
5.1	SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS PARA FORMULAÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS	61
5.2	COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	61
5.3	ANÁLISE QUÍMICA, MINERALÓGICA E REOLÓGICA DAS ARGILAS...	62
5.3.1	Fluorescência de raios X.....	62
5.3.2	Difração de raios X.....	62
5.3.3	Caracterização reológica.....	63
5.3.3.1	Limite de liquidez	63
5.3.3.2	Limite de plasticidade.....	64
5.3.3.3	Índice de plasticidade.....	64
5.4	FORMULAÇÃO DA MASSA CERÂMICA	64
5.5	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	65
5.6	CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA PARA PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	67
5.6.1	Massa específica (ME)	67
5.6.2	Absorção de água (AA).....	68
5.6.3	Massa específica aparente (MEA).....	69
5.6.4	Porosidade aparente (PA).....	69
5.6.5	Retração linear de queima (RL)	70
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
6.1	ANÁLISE QUÍMICA.....	71
6.2	ANÁLISE MINERALÓGICA.....	72
6.3	CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA	75

6.3.1	Limite de Liquidez (LL)	75
6.3.2	Limite de Plasticidade (LP)	76
6.3.3	Índice de Plasticidade (IP)	77
6.4	CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DOS CORPOS DE PROVA	78
6.4.1	Massa específica (ME)	78
6.4.2	Absorção de água (AA)	82
6.4.3	Massa específica aparente (MEA)	86
6.4.4	Porosidade aparente (PA)	90
6.4.5	Retração linear de queima (RL)	94
6.4.6	Curvas de gresificação	98
6.4.6.1	Formulação padrão	98
6.4.6.2	Formulação utilizando argila tipo F	99
6.4.6.3	Formulação utilizando argila tipo R	100
6.4.6.4	Formulação utilizando argila tipo D	101
6.4.6.5	Formulação utilizando argila tipo M.....	102
6.4.7	Análise visual	103
6.4.7.1	Argilas <i>in natura</i>	103
6.4.7.2	Formulações	104
7	CONCLUSÕES	107
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS	108
	REFERÊNCIAS	109
	APÊNDICES	115

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o mercado mundial de materiais cerâmicos passou por uma grande expansão, cuja necessidade de um conhecimento refinado tanto tecnológico quanto científico para sua fabricação foi extremamente necessário. A competitividade entre os fabricantes que utilizam matérias-primas cerâmicas exige que no processo de fabricação do produto, os custos sejam minimizados e que esses produtos atendam as normas de qualidade nacional e internacional (LUZ; RIBEIRO, 2008).

A indústria cerâmica brasileira é de grande importância no mercado, sua produção é responsável pela geração de recursos financeiros para o país. Essas indústrias englobam áreas como cerâmicas industriais, materiais refratários, cerâmicas de revestimento, louças sanitárias, porcelanas de mesa, vidros e cimentos. As cerâmicas de revestimento apresentam destaque na produção e consumo brasileiro em relação as demais (SOUZA, 2020).

Cerâmicas de revestimento monoporosas são produtos que pertencem ao grupo BIII (NBR 13818), que dentre outras características, devem possuir porosidade aberta acima de 10% e uma alta estabilidade dimensional durante a fase de queima (SOUZA; HOLANDA, 2006).

Para a formulação de cerâmicas para revestimento existem diversas matérias-primas, que podem ser classificadas como plásticas e não plásticas. A primeira delas é responsável pelas características da peça à verde, enquanto as matérias-primas não plásticas são encarregadas a proporcionar características do produto (MORAES, 2007).

Os fundentes fazem parte das matérias-primas não plásticas, cuja função principal é promover a fusão dos componentes da massa a temperaturas mais baixas. O feldspato é um dos principais fundentes utilizados, e são compostos de aluminossilicatos, geralmente, de potássio, sódio, cálcio e bário (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

As matérias-primas plásticas, por sua vez, têm com principais representantes as argilas, que por definição, segundo Santos (1975), trata-se de um material terroso, natural, que possui granulação fina e quando umedecido com água, adquire plasticidade.

Além disso, as argilas ocupam fundamental importância por estarem localizadas próximas aos locais de fabricação dos revestimentos cerâmicos, o que barateia o processo produtivo do material fabricado. Deste modo, o presente trabalho destaca-se uma possível aplicabilidade para argilas oriundas da Mineração Santa Luzia de Aguaí LTDA.

A mineração tem como principal produto as argilas, porém trata-se de um mercado relativamente novo, visto que antigamente o foco principal do empreendimento era a venda de areia para construção civil. Portanto, o mercado carece de estudos mais aprofundados em relação a argila para aplicação em materiais cerâmicos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo geral caracterizar as argilas oriundas da Mineração Santa Luzia LTDA SP, a fim de avaliar o potencial de aplicação na fabricação de cerâmicas de revestimento, em classe a definir em função das propriedades obtidas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral, fez-se necessário a execução dos objetivos específicos listados abaixo:

- a) Caracterizar química e mineralogicamente as argilas coletadas na Mineração Santa Luzia LTDA SP;
- b) Propor formulações ajustando a quantidade de argilas frente à quantidade de caulim;
- c) Realizar ensaios de massa específica aparente, retração linear, porosidade aparente e absorção de água nas peças cerâmicas;
- d) Comparar as características finais às especificações da norma ABNT NBR-13818:1997.

3 JUSTIFICATIVA

As argilas, na sua grande maioria, geralmente são extraídas nas proximidades dos polos produtivos ou parques industriais. Por outro lado, o caulim de alta qualidade possui depósitos cada vez mais escassos nas proximidades. Dessa forma, torna-se viável um estudo mais aprofundado utilizando argilas em formulações que possam substituir o caulim.

Além disso, a mineração Santa Luzia LTDA, onde foram coletadas amostras de argila, tinha, em boa parte de sua vida útil, como principal fonte de renda a areia. Toda a argila encontrada na lavra era descartada até meados de 2009. Portanto, trata-se de um mercado relativamente novo e que carece de estudos para aplicabilidade das argilas lá encontradas.

Frente a essa demanda, esse estudo propôs estudar novas aplicabilidades às argilas da mineração, o que poderá ampliar o mercado consumidor e o lucro frente as matérias-primas utilizadas.

Dessa forma, pode-se fomentar a economia local ao se obter novas aplicabilidades às argilas da região, e, conseqüentemente, minimizar o desperdício e impactos ambientais que o descarte pode eventualmente ocasionar.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 MATERIAIS CERÂMICOS

Materiais cerâmicos são compostos por elementos inorgânicos, podendo conter um elemento metálico e um não metálico, ou elementos não metálicos. Esses elementos podem apresentar diferentes arranjos estruturais que permitem a obtenção de produtos com diferentes propriedades e aplicações tecnológicas (BARSOUM, 2003). A natureza química de seus componentes é responsável por suas propriedades, além de seu caráter cristalino ou amorfo e às transformações que ocorrem em seu processamento (REED, 1995).

De acordo com Van Vlack (1973), os materiais cerâmicos são classificados em função das matérias-primas que são utilizadas em sua fabricação, bem como suas propriedades e aplicações. Sendo assim, a classificação de materiais cerâmicos se dá por:

- a) Cerâmica vermelha (telhas e tijolos);
- b) Materiais de revestimento (placas cerâmicas, por exemplo: porcelanato, azulejo etc.);
- c) Cerâmica branca (louça de mesa, sanitárias ou artística);
- d) Materiais refratários (revestimento de fornos, sua principal finalidade é suportar altas temperaturas);
- e) Isolantes térmicos;
- f) Fritas e corantes (matérias-primas para acabamentos de diversos segmentos cerâmicos);
- g) Abrasivos (como carbeto de silício, por exemplo);
- h) Vidro, cimento Portland e cal;
- i) Cerâmica de alta tecnologia (materiais para implantes em humanos, satélites, naves espaciais e outros).

Dentre a classificação de materiais cerâmicos, destaca-se o grupo de materiais de revestimento, que segundo a norma NBR 13818:1997 trata-se de placas cerâmicas que foram conformadas pelo método de prensagem, podendo ser classificadas conforme a NBR 13817:1997 como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Grupos de absorção de água

Tipologia	Grupo	Absorção de Água (AA)%
Porcelanato	Bla	$0 < AA \leq 0,5$
Grês	B Ib	$0,5 < AA \leq 3$
Semi-Grês	BIIa	$3 < AA \leq 6$
Semi-poroso	BIIb	$6 < AA \leq 10$
Poroso	BIII	≥ 10

Fonte: Adaptado de NBR13817:1997

4.1.1 Cerâmicas de revestimento de alta porosidade

4.1.1.1 Cerâmicas de revestimento monoporosas

Os revestimentos cerâmicos porosos, de acordo com a NBR 13818, se encaixam no grupo BIII, cujas características são alta estabilidade dimensional durante a fase da queima, além disso, sua porosidade aberta deve ser entre 10% e 20%. Em relação a tensão de ruptura a flexão, para placas com espessura inferior a 7,5 mm devem obter uma tensão igual ou superior a 15 MPa. No entanto, placas com espessura superior a 7,5 mm essa tensão deve ser superior ou igual a 12 MPa (GALDINO, 2010).

A conformação de revestimentos monoporosos é feito a semi-seco, ou seja, a formulação é feita com 4 a 8% em peso de umidade sob uma pressão de prensagem de 18 a 25 MPa (GALDINO, 2010).

Para que a retração de queima seja baixa, as matérias-primas utilizadas na composição das formulações devem reagir e formar produtos cristalinos, tendo como preferência a formação de anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Entretanto, o desenvolvimento da resistência mecânica ocorre como uma consequência da fase da queima via fase líquida, a qual se torna vítrea no resfriamento. Para que ocorra um equilíbrio em ambas as fases, utiliza-se CaO e MgO nas matérias-primas que as compõem. Dessa forma, a utilização de carbonato de cálcio e/ou magnésio preferencialmente nas formas de calcita e dolomita são amplamente utilizadas pela indústria, visto que a adição desses minerais na massa resulta em porosidade adequada, além de reduzir a retração linear de queima e propiciar formação de novas fases, bem como silicatos e sílico aluminatos de cálcio ou magnésio que são formados com a expansão

volumétrica e são responsáveis pela diminuição da taxa de retração, além de uma menor expansão por umidade após a etapa da queima, pois possuem maior estabilidade frente à umidade (ALBERS; RESTIVO; PAGANO JUNIOR; BALDO, 2002).

A quantidade de carbonatos recomendável na formulação das massas cerâmicas monoporosas varia entre 10 e 19%. Se a quantidade for inferior, a proporção das fases cristalinas formadas fica muito baixa, o que facilita a expansão por umidade das peças conformadas. Caso o valor for superior a quantidade recomendada, as propriedades mecânicas são prejudicadas, visto que a peça apresentará uma porosidade excessiva. Não somente, a decomposição dos carbonatos seria incompleta por consequência de os ciclos de queima atuais serem muito rápidos (SOUSA; HOLANDA, 2006).

4.1.2 Matérias-primas para confecção de revestimentos cerâmicos

4.1.2.1 Argila

A argila é um material terroso, natural, que possui granulação fina e quando umedecido com água, adquire plasticidade. Em relação à química, são formadas em sua maior parte por silicatos hidratados de alumínio, magnésio e ferro. O nome “argila” é relacionado a um grupo de partículas do solo, cujas dimensões representam valores em uma específica faixa (SANTOS, 1975).

A escolha da argila para aplicação depende de suas propriedades físico-químicas, que se referem basicamente pelo tamanho das partículas, forma dos cristais e soluções sólidas (substituições isomórficas) dos minerais (SENNA, 2003).

A estrutura das argilas é em forma de folhas; ao entrar água em sua estrutura, a mesma age como lubrificante, permitindo que as folhas deslizem umas sobre as outras. Outros líquidos com comportamentos polares também podem dar plasticidade, além de líquidos não polares, como tetracloreto de carbono (BRANCO, 2014).

Os filossilicatos são um grupo de minerais, os quais as argilas fazem parte, formados por compostos lamelares cujas camadas são ligadas por tetraedros de silício e oxigênio. Por consequência dessas lamelas, esses minerais podem sofrer clivagens indesejadas pelo efeito do intemperismo de rochas, além disso, estão presentes em diferentes tipos de solos proporcionando a manutenção da umidade,

primordial para o crescimento de plantas. Não somente, os filossilicatos possuem baixa densidade específica, hábito planar, entre outras características (PETRUCCELLI, 2008).

Esses argilominerais são considerados grupos complexos, visto que podem apresentar em suas estruturas cristalinas substituições isomórficas diversas, além de trocas catiônicas com contaminantes, sendo os mais comuns quartzo e óxidos de ferro, usados como corantes. As argilas que mais sofrem essas substituições são as caulinitas e illitas (SANTOS, 1975).

Em relação à pureza dos argilominerais, depósitos supergênicos geralmente são menos puros, sendo sua utilização menos nobre. Depósitos gerados em ambientes hidrotermais possuem pureza maior, pois têm menor volume de quartzo, menor pigmentação ocasionada por óxidos de ferro e menor grau de associação com argilas que possuem camadas mistas e as expansivas (QUEIROZ, 1994).

Para a composição da massa cerâmica, geralmente utilizam-se misturas ricas em caulinita, que são menos plásticas, além de illita e montmorillonita (MOTTA, 2002).

As matérias primas devem apresentar baixo teor de óxido de ferro, visto que pode afetar a coloração das peças após a queima (HECK, 1996).

De acordo com Baucia (2010), durante a preparação da massa para confecção das peças cerâmicas, utilizam-se uma mistura de argilas pouco plásticas (cauliníticas), com argilas mais plásticas (illita e montmorillonita). Dessa forma, uma série de funções são atingidas após a queima, sendo elas:

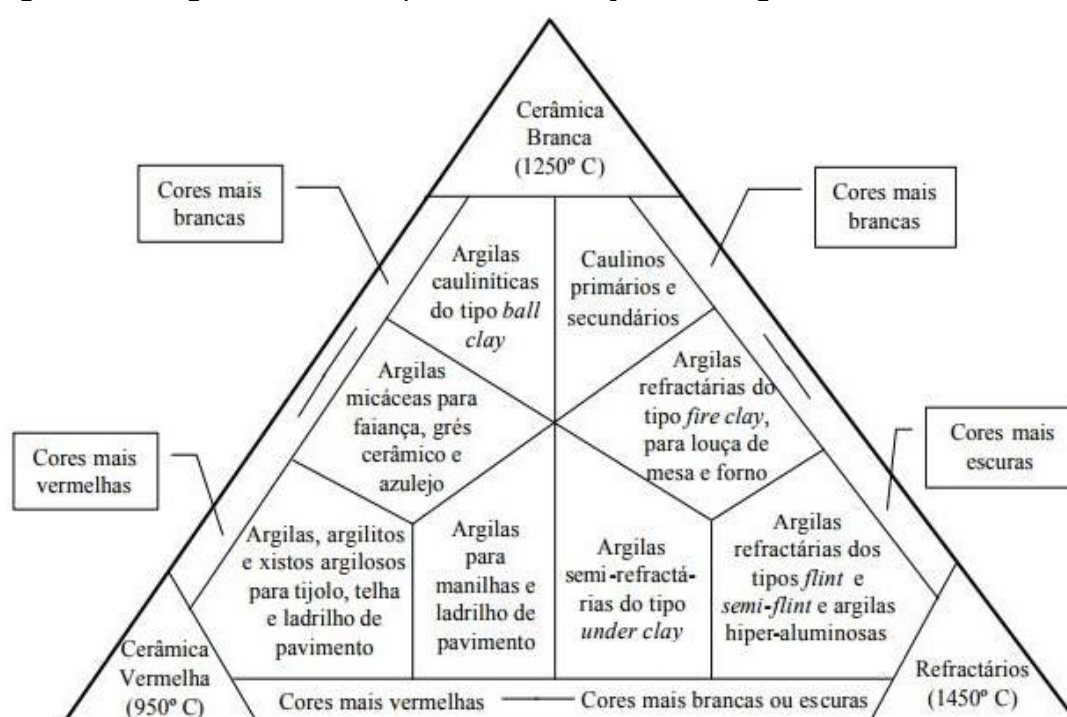
- a) Argilas com baixo teor de óxido de ferro e alto teor de óxido de alumínio são responsáveis pela coloração clara das peças após a queima;
- b) Conferem características ligantes, além da plasticidade da massa em questão;
- c) Devido a estrutura lamelar presente nas argilas, além de partículas extremamente finas, propiciam uma grande facilidade na fluidez;
- d) Óxidos fundentes como CaO, K₂O e Na₂O apresentam boa densidade na queima, o que gera uma melhor resistência mecânica no produto.

Segundo Menegazzo (2001), a sílica (SiO₂) e a alumina (Al₂O₃) interferem na plasticidade da argila, dessa forma, uma menor quantidade de SiO₂ tem como resultado uma argila mais plástica, enquanto uma maior quantidade de Al₂O₃ confere à argila menor plasticidade. Altas quantidades de óxidos de titânio (TiO₂), ferro (Fe₂O₃), magnésio (MgO) e cálcio (CaO) são responsáveis por colorações escuras 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.

O diagrama ternário da Figura 1 contém a classificação da maior parte das argilas existentes e que são utilizadas em cerâmica, com base na cor adquirida após a queima:

Figura 1 - Diagrama ternário para classificação das argilas de acordo com o uso



Fonte: Meira (2011, p. 6).

4.1.2.2 Caulim

A palavra “caulim” deriva de uma localidade chinesa denominada Kau – Ling, lugar onde foram feitas as primeiras extrações de caulim (LUZ; DAMASCENO, 1993).

O Caulim é uma argila branca cujo principal componente é o mineral caulinita, sendo sua fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e sua composição teórica constituída de 46,5% de SiO_2 ; 39,5% de Al_2O_3 e 14% de H_2O (LUZ; LINS, 2008).

Esse tipo de material é considerado um dos mais refinados minerais industriais de ampla utilização na indústria (LUZ e DAMASCENO, 1993). Além disso, segundo

Ruiz (1990), o caulim apresenta colorações que variam do branco ao amarelo e são produtos de alteração de rochas feldspáticas.

O caulim é caracterizado por conter alto percentual de óxido de alumínio e baixa porcentagem de álcalis, o que faz com que esse mineral seja refratário e plástico (MELCHIADES, 2011).

Uma das propriedades do caulim é conferir uma coloração branca à peça, sendo um suporte fundamental de óxido de alumínio, responsável por regular a reação de equilíbrio na fase de vitrificação da peça. Em temperaturas superiores a 1000°C, o caulim é convertido em mulita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), cuja estrutura atua como um “esqueleto” que aumenta a resistência mecânica e reduz a deformação piropástica na fase de queima (LUZ *et al.*, 2005).

Com relação à plasticidade, ao se comparar com outras argilas, o caulim possui plasticidade reduzida, portanto, para produção de peças que necessitam de tal plasticidade para facilitar a moldagem, torna-se necessário a adição de argilas plásticas como *ball clays* ou diferentes tipos de argilas cauliníticas para produção de peças cerâmicas com a coloração branca (MELCHIADES, 2011).

O caulim possui uma maior granulometria ao ser comparado com argilas e feldspatos, tal fator é responsável por garantir um melhor empacotamento das partículas. Entretanto, deve-se utilizar quantidades que não ultrapassem 10% para que se possa evitar problemas durante a etapa de prensagem das peças (MENEGAZZO, 2001).

Além das características citadas anteriormente, de acordo com Luz e Lins (2008) o caulim apresenta uma menor quantidade de matéria orgânica, que é favorável para o controle da fase de queima, bem como a porosidade da peça.

As principais reservas de caulim do Brasil estão localizadas nos estados do Amazonas, Pará e Amapá. Segundo dados da Agência Nacional de Mineração (ANM), no ano de 2015 o estado do Pará produziu 92,5% do total de caulim beneficiado brasileiro, o que contou com 1,67 Mt desse tipo de material. Em segunda posição encontra-se o estado de São Paulo com 84,96 Kt e em terceiro fica o estado do Rio Grande do Sul com 30,86 Kt (CAMPOS *et al.*, 2016).

A maior parte da produção de caulim se concentra em três empresas, sendo elas a Imerys Rio Capim – IRCC, Caulim da Amazonia – CADAM e Pará Pigmentos – PPSA. Sendo consumido principalmente pela indústria de papel, além disso, 98% da produção é destinada à exportação (MÁRTIRES, 2009).

De acordo com Mártires (2009), o preço do caulim quando comercializado em grandes quantidades é acordado entre compradores e fornecedores através de contratos. No primeiro semestre de 2018, o Informe Mineral disponibilizado pela AMN mostrou que o preço do caulim sofreu uma queda de 0,4% em relação segundo semestre do ano de 2017, entretanto, acarretou um aumento de 2,3% ao se comparar com o primeiro semestre de 2017 (BRASIL, 2018).

4.1.2.3 Quartzos

O quartzo é uma das fontes mais abundantes e comuns da sílica (SiO_2). Esse mineral possui características como alta dureza, capacidade de formar fases amorfas, relativa infusibilidade além do baixo custo. Essas características fazem com que esse tipo de material seja muito utilizado na indústria cerâmica (NORTON, 1973).

É uma das matérias primas mais baratas que compõem as cerâmicas, responsável pelo balanço da relação de sílica e alumina para que se forme mulita na fase da queima. Parte do quartzo que não é dissolvido para a formação da mulita é importante na matriz vítrea, contribuindo para o controle de contração e deformação da peça durante a queima (SANCHEZ *et al*, 2001).

Segundo Biffi (2002), quando o quartzo é associado à massa cerâmica e passa pela fase de queima, esse aumento de temperatura permite que o quartzo mantenha a “estrutura” da formulação, enquanto argilas, caulim e feldspato, amolecem.

Além disso, o quartzo tem a função de regulador da retração e deformações provenientes da queima, visto que há a formação de uma estrutura de grãos que são pouco atacados pela massa circundante (GIBERTONI, 2004).

4.1.2.4 Feldspatos

A formulação da massa para confecção dos revestimentos cerâmicos necessita de um alto teor de álcalis, que são óxidos de metais alcalinos e alcalinos-terrosos. Esses álcalis propiciam propriedades adequadas ao produto, que são obtidos na fase líquida obtida através da queima. As principais matérias-primas que

propiciam teor de álcalis utilizados na indústria são: feldspato, feldspatóide, moscovita e agalmatolito, sendo o primeiro mais utilizado, visto que são mais abundantes na crosta terrestre em comparação aos demais (ARANTES, 2000).

O feldspato está presente em grandes quantidades na massa do revestimento cerâmico, isso porque a peça necessita de uma baixa porosidade e, conseqüentemente, uma elevada resistência mecânica, que confere ao material uma fundamental importância. Do ponto de vista químico, segundo Biffi (2002), os feldspatos podem ser: Feldspato Potássico – $(K_2O.Al_2O_3.6SiO_2)$, chamado de ortoclásio; feldspato Sódico – $(Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2)$, chamado de albita; feldspato Cálcico – $(CaO.Al_2O_3.2SiO_2)$, chamado de anortita; feldspato bárico – $(BaO.Al_2O_3.2SiO_2)$, chamado de celsiana. Dentre esses quatro tipos de feldspato, o último possui menor ocorrência e os dois primeiros são os mais utilizados. Porém, os depósitos cujo ambiente se encontram essas matérias-primas raramente são puras, sendo mais usual sua ocorrência na forma de soluções sólidas que contém ortoclásio, albita e anortita (SANTOS, 1975).

As principais rochas com ocorrência de feldspatos utilizados em revestimentos cerâmicos são pegmatitos e rochas sedimentares dentríticas (ARANTES, 2000).

Como citado anteriormente, o feldspato proporciona um papel fundamental nas massas cerâmicas, visto que são fundentes que concedem as primeiras fases líquidas durante a queima. Dessa forma, são responsáveis iniciais da densificação e, conseqüentemente, da diminuição da porosidade (RODRIGUEZ, 2004).

Além disso, os feldspatos propiciam uma elevada gresificação e alta resistência mecânica ao se comparar ao revestimento cerâmico de composição tradicional, cujos produtos só se formam no final da queima. Dentre as características mais importantes do feldspato, destaca-se a notável fusibilidade e formação de eutéticos que possibilitam a gresificação a temperaturas mais baixas. A autovitrificação dos feldspatos e das argilas é responsável pela redução da porosidade (GIBERTONI, 2004).

De acordo com as características das matérias-primas e a relação argila/feldspato, a intensidade das transformações físico-químicas pode ter uma considerável variação. Essa variação acarretará diferenças significativas nas propriedades do produto (SANCHEZ *et al*, 2001).

4.1.2.5 Matérias-primas complementares

O talco também é empregado na formulação. Trata-se de um filossilicato de magnésio cuja fórmula é $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A quantidade pode chegar até 4%. Sua função é aumentar a fusibilidade, visto que forma, junto com o feldspato, um eutético. O talco incorporado à massa melhora a resistência ao manchamento, o módulo de ruptura à flexão, reduz o coeficiente de dilatação térmica, favorece o polimento, apresenta uma mínima porosidade, favorece a brancura da peça quando há presença de zircônio (BIFFI, 2002).

Além do talco, carbonatos de cálcio como as calcitas e carbonatos de magnésio como as dolomitas podem ser utilizadas como fundentes e na diminuição na retração linear de queima (OLIVEIRA; HOTZA, 2015). Segundo Sánchez (2001), a adição de minerais que contém cálcio a uma mistura de aluminossilicatos formam fases cristalinas de cálcio, como anortita e wollastonita, essa fase é responsável pelo atraso na densificação.

No entanto, os carbonatos necessitam de alguns cuidados ao serem utilizados na massa cerâmica, o principal deles é a granulometria que precisa ser o mais fino possível, visto que favorecem as reações de síntese com materiais argilosos residuais, principalmente a sílica amorfa. Dessa forma, é possível a formação de novos compostos cristalinos a temperaturas superiores a 900 °C (SIQUEIRA, 2017).

A dolomita produz uma ligeira diminuição no intervalo de queima, além do aumento do índice de piroplasticidade, dessa forma, a matéria-prima torna-se menos atrativa para utilização industrial (SÁNCHEZ; SANZ; BORDES; SALES; KAYACI; TASKIRAN; ANIL; TÜRKC; TARHAN, 2018).

As nefelinas e esmaltes resultantes do processo de lavagem de moinhos também podem ser utilizadas na formulação, visto que esse tipo de material possui caráter fortemente vítreo. Pesquisas recentes mostram que algumas empresas já utilizam esses materiais (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

Silicatos de zircônio também são utilizados; cerca de 10% desse material é acrescentado na formulação a fim de se obter uma melhora no índice de alvura e resistência química, além de ajustar o coeficiente de expansão térmica das massas. Esses silicatos reduzem a plasticidade, o que por consequência reduz a retração de

secagem e o tempo de secagem, visto que aumentam a permeabilidade do material (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

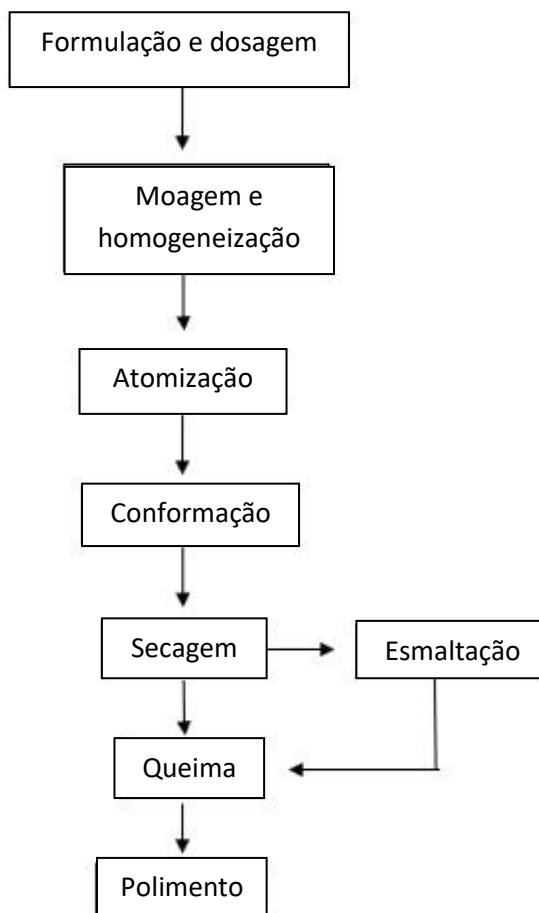
4.1.3 Processo de fabricação dos revestimentos cerâmicos

A maioria das matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica é de origem natural; ou seja, esse material é encontrado em depósitos variados pela crosta terrestre. Esses depósitos, ao serem minerados, resultam em matéria-prima que passa pela etapa de beneficiamento onde será cominuída e classificada de acordo com a granulometria (ABCERAM, 2017).

Ao selecionar a matéria prima para a produção do revestimento cerâmico, é fundamental que a homogeneidade do lote seja mantida, além de atender as especificações dos fabricantes para que, dessa forma, a tonalidade permaneça a mesma (HECK, 1996).

O fluxograma mostrado na Figura 2 ilustra as etapas do processo de fabricação do revestimento cerâmico:

Figura 2 - Fluxograma típico do processo de fabricação de revestimento cerâmicos



Fonte: Da autora

4.1.3.1 Formulação e dosagem

A formulação de revestimentos cerâmicos é uma etapa que necessita de testes laboratoriais antes da escala industrial, ao qual caracteriza e desenvolve formulações de acordo com as características designadas ao produto (ZAUBERAS; BOSCHI, 2004).

A composição inicial é uma mistura triaxial de argila ou caulim, feldspato e quartzo. Como mencionado anteriormente, a argila proporciona plasticidade e facilita a conformação, conseqüentemente melhora a resistência mecânica a seco durante o processamento, além disso, desenvolve mulita e principalmente a fase vítrea no processo de queima. Os feldspatos, por sua vez, desenvolvem a fase vítrea a baixas temperaturas, o que auxilia a sinterização e propicia diminuição da porosidade

(SÁNCHEZ; SANZ; BORDES; SALES; KAYACI; TASKIRAN; ANIL; TÜRKÇ; TARHAN, 2018).

Mesmo com o avanço tecnológico frente à fabricação de revestimentos cerâmicos, as indústrias que utilizam a queima em ciclos rápidos ainda sofrem com algumas dificuldades para formulação das massas, sendo elas: pouca utilização do diagrama de fases envolvido nas substâncias presentes nas formulações, visto que são inadequados para queima em ciclos rápidos, cuja permanência na fase de queima é de poucos minutos, com temperaturas superiores a 1000°C; a variabilidade das características químicas, físicas e mineralógicas das matérias-primas naturais utilizadas necessitam de ajustes constantes nas formulações para que se possa manter o controle de produção e constância das características finais do produto (ZAUBERAS; BOSCHI, 2004).

Para a formulação de revestimentos cerâmicos, utiliza-se uma operação denominada dosagem. Essa operação quantifica as matérias-primas que serão utilizadas na massa. O sistema de dosagem necessita de máquinas e instalações as quais apresentam níveis diferentes de atomização. No processo de moagem intermitente para dosagem, por exemplo, pode-se utilizar sistemas com acionamentos mecânicos tradicionais ou sistemas mais modernos, com empregabilidade de caixas de pesagem dotadas de células de carga deformáveis. Em moagens contínuas, há empregabilidade de um processo de pesagem contínuo em uma esteira, que é controlada através de um sensor. A mistura dosada fica temporariamente estocada em um silo de pré-carga, que posteriormente é inserida no moinho contínuo (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

4.1.3.2 Moagem e homogeneização

A principal finalidade da moagem é homogeneizar e atingir o maior grau de finura possível das matérias-primas necessárias para a formulação. Dessa forma, facilita as reações que ocorrem na etapa de sinterização, pois quanto maior o grau de finura da matéria-prima, maior será a superfície específica e, conseqüentemente, maior reatividade. Os resíduos de moagem da massa devem estar entre 0,5 e 1% quando passados na malha de 44 μm , que corresponde a diâmetros médios de

aproximadamente 0,02 mm. Essa finura exerce fundamental importância nos processos de densificação e vitrificação do produto (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

A moagem pode ser feita a seco ou a úmido. O processo a seco não envolve água, dessa forma, necessita de um ajuste adequado da umidade antes de ir para o processo de conformação. Já o processo a úmido consiste na moagem com presença de água e necessita de atomização (secagem por spray) a etapa posterior (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

O critério de escolha entre esses dois tipos de moagem é baseado, principalmente, nos tipos de matérias-primas utilizadas: o processo a úmido é utilizado quando se trata de matérias-primas com características físicas muito diferentes, portanto, além de moídas, devem ser muito bem homogeneizadas. É o caso das massas de queima branca, cujo processo de moagem a úmido necessita de atomização, consequentemente permite que na etapa de prensagem as partículas preencham matrizes de uma maneira mais eficaz, visto que a atomização tem uma excelente característica granulométrica do pó. Isso resulta em maiores densidades e, consequentemente, melhores propriedades mecânicas (GORINI; CORREA, 1999).

Já o processo de moagem a seco exige uma energia muito inferior, o que constitui sua principal vantagem. Enquanto os moinhos de via úmida gastam em média de 19 a 40 kWh/t, os de via seco gastam apenas 12 kWh/t. Além do ponto de vista energético, há também a questão da quantidade de água que precisa ser evaporada no processo de moagem via úmido. Considerando que as matérias-primas apresentem um teor de umidade de aproximadamente 6%, o processo energético da moagem a seco possui um consumo energético específico global de cerca de 2,5 vezes menor que o processo à úmido (GORINI; CORREA, 1999).

Em termos de partículas, os grânulos obtidos apresentam uma morfologia similar àqueles que passaram pela atomização, entretanto, sua densidade aparente é superior (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

No Brasil, a escolha de moagem se deu por um processo histórico regional. No estado de Santa Catarina a moagem é predominantemente via úmido, visto que a tecnologia mais recente adotada pelas indústrias de revestimento cerâmico na época, era de origem italiana. Em São Paulo, no entanto, utilizava-se a moagem via seco. A região de Santa Gertrudes, polo de cerâmica vermelha, passou da fabricação de telhas e tijolos utilizando via seca, para fabricação de revestimentos cerâmicos

utilizando moagem via úmido, podendo ser realizada de maneira contínua ou descontínua (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

A escolha do tipo de processo de moagem se dá pela análise dos seguintes critérios: tamanho das instalações da fábrica, qualificação da mão de obra envolvida e características das matérias-primas. No Brasil há predominância nos processos descontínuos, visto que por razões econômicas, o uso de moinhos contínuos só se justifica no caso de novas instalações com grande produtividade (KAYACI *et al.*, 2017).

No processo de moagem a úmido descontínuo são utilizados moinhos de bolas feitos de aço dotados de orifícios de alimentação e descarga de materiais, além disso, são revestidos internamente com materiais que podem ser de alumina, sílica ou borracha. Os corpos moedores podem ser de sílica ou alumina. O processo ocorre em batelada, portanto o moinho é carregado com uma quantidade de material que será moído até a obtenção da granulometria desejada (KAYACI *et al.*, 2017).

A moagem a úmido contínua pode ser uma alternativa interessante em termos técnicos e econômicos. Esse tipo de moagem permite uma maior estabilidade das características da barbotina e aumento da densidade. Em aspectos econômicos, apresenta uma economia direta no pessoal empregado e indireta na energia necessária para evaporação da água. (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

Em relação aos moinhos utilizados no sistema contínuo, também são cilíndricos constituídos de aço, cujo interior pode ser subdividido em duas ou três câmaras de moagem, separadas por um ou dois diafragmas. Os corpos moedores também são feitos de sílica ou alumina (MENEGAZZO, 2001).

A distribuição do tamanho e da forma das partículas afetam diretamente as características da massa, além do comportamento durante a queima e, conseqüentemente, das propriedades técnicas do produto acabado (KAYACI *et al.*, 2017).

4.1.3.3 Atomização

Como citado anteriormente, a moagem via úmido necessita de atomização posterior a moagem para evaporação da água presente na massa. Portanto, essa etapa é necessária apenas em moagem via úmido.

A atomização ou *spray-dryer* é um processo que remove a água da massa por evaporação de uma maneira controlada. Essa remoção não é total, visto que uma certa quantidade de água residual deve ser mantida nos grânulos formados para lhes proporcionar uma plasticidade adequada para a etapa de conformação. A quantidade de água residual varia entre 4 e 8%, dependendo das características que o produto deve apresentar (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

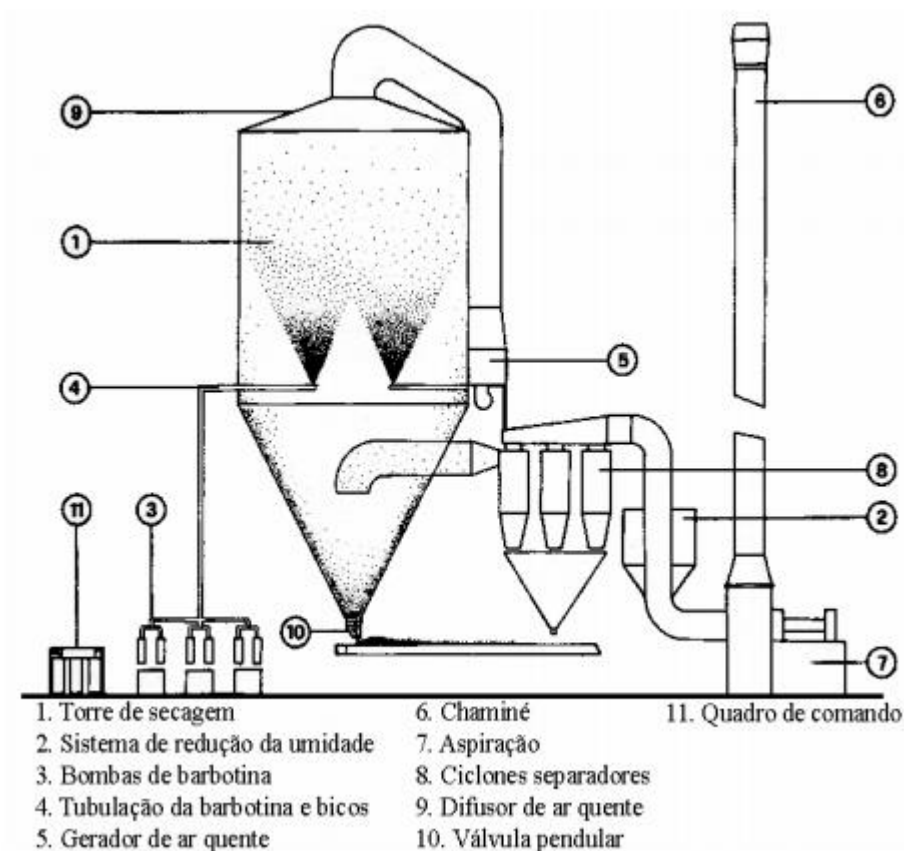
O processo de atomização consiste na injeção da barbotina a alta pressão (22 atm) nebulizada dentro de uma câmara de secagem, essa barbotina injetada entra em contato com o ar a uma temperatura entre 500 e 600°C. Essa mudança brusca de temperatura faz com que ocorra, quase instantaneamente, a evaporação da água presente na barbotina, visto que há um elevado coeficiente de troca térmica causado pelo movimento acelerado das partículas, além da elevada superfície específica das gotas. Ao final do processo, obtém-se grãos arredondados com distribuição granulométrica e umidade adequadas à etapa de prensagem (BIFFI, 2002).

O atomizador (Figura 3) também é considerado um digestor de águas residuais de lavagem de todos os pós gerados durante o processo. Pode haver filtros a seco ou a úmido acoplados no atomizador, dessa forma é possível diminuir emissões de particulados finos, aos quais têm limite requerido pelas normas vigentes do país de origem (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

Variações no tamanho de grão tem como consequência mudanças na coloração do produto acabado (MORAES, 2007).

Após a atomização, os grânulos formados com granulometria e umidade controlados, são transportados com o auxílio de uma esteira para os silos de estocagem, onde permanecem por pelo menos 48 horas para posterior homogeneização e estabilização da umidade (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

Figura 3 - Representação esquemática de um atomizador industrial utilizado na fabricação de revestimentos cerâmicos



Fonte: Pureza (2004, p. 39).

4.1.3.4 Prensagem ou conformação

A fase de prensagem é a responsável por elevar a densidade do corpo a verde, porém, essa elevação deve ser compatível com os problemas de liberação de gases que ocorrem durante a sinterização da peça. Atualmente utiliza-se uma pressão de conformação de cerca de 18 a 25 MPa, a qual gera um corpo cerâmico com densidade entre 1,88 e 1,96 g/cm³ que representa cerca de 75% da densidade final da peça sinterizada (VARELA, 2017).

A conformação poder ser feita utilizando dois métodos: prensagem e extrusão, porém a prensagem é mais utilizada visto que apresenta um melhor controle dimensional, além de melhor acabamento superficial (GIBERTONI, 2004).

As prensas hidráulicas são as mais utilizadas para fins industriais, visto que são indicadas para o caso de grandes formatos da peça, levando em consideração a magnitude da potência atingida. Essas prensas garantem uma elevada confiabilidade

mecânica com uma mínima absorção de energia. Deve-se levar em consideração alguns acessórios que fazem parte integrante da prensa, como as matrizes, também chamadas de moldes, e os carros de alimentação. As matrizes utilizadas para conformação da peça geralmente são do tipo pulsão móvel, cujo revestimento normalmente é feito de borracha para diminuir o tempo de limpeza. Além disso, a borracha é ideal para obtenção de efeitos superficiais e estruturados. O punção, por sua vez, pode ser de dois tipos: rígido ou isostático. O isostático permite uma maior uniformidade da densidade ao longo da placa cerâmica (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

A pressão aplicada provoca uma redução do volume, reduzindo, também, a porosidade intergranular e intragranular do conjunto. Dessa forma, há um forte adensamento do pó através do rearranjo, além de uma parcial deformação do grânulo, o que permite uma elevada densidade da peça a verde (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

Essa redução de volume dos poros acontece devido a três fatores: deslocamento e reordenação dos grânulos; deformação plástica dos grânulos e deformação e reordenamento das partículas primárias que buscam um maior empacotamento. Os dois primeiros fatores dizem respeito à redução da porosidade intergranular, enquanto a última é referente a redução da porosidade intragranular. Cabe ressaltar que todo volume de poros eliminado durante a prensagem diz respeito aos poros intergranulares (VARELA, 2017).

Quanto maior for o grau de compactação, maior a densidade a verde, portanto, maior será a superfície de contato entre os grânulos. Dessa forma, há um aumento na possibilidade de reação entre os grânulos durante a fase de queima (ALBERO, 2000).

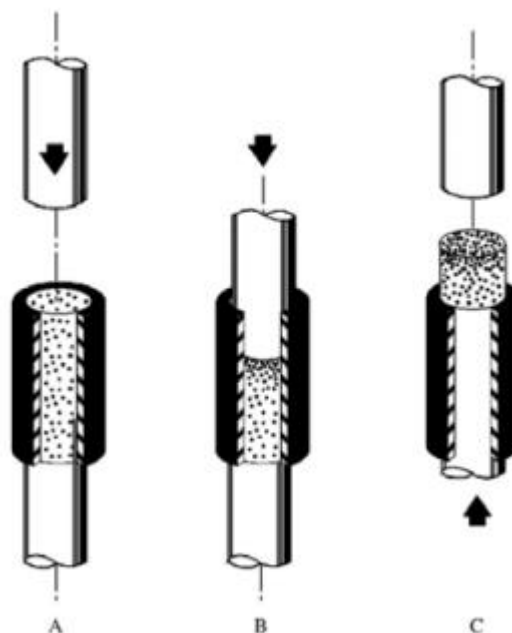
Para o correto preenchimento do molde, o pó deve apresentar além de alta fluidez, uma baixa quantidade de ligantes. Os aditivos encarecem o produto e produzem gases que são difíceis de retirar no processo de queima, além disso, é interessante utilizar uma correta quantidade de lubrificantes para a redução do desgaste e o atrito com as paredes do molde, bem como a pressão de extração da peça. O corpo prensado não deve aderir ao molde nem ao pistão e deve possuir resistência necessária para sobreviver à retirada e ao manuseio após a prensagem (REED, 1996).

Portanto, segundo Baucia (2010), a conformação (Figura 4) pode ser dividida em:

- a) Preenchimento do molde;

- b) Prensagem inicial;
- c) Desaeração da peça;
- d) Prensagem final;
- e) Retirada da peça do molde;

Figura 4 - Prensagem uniaxial de ação simples



Fonte: Cavalcanti (2012, p. 43).

O valor da pressão exercida pela prensa junto à dureza dos grânulos definirá o grau de compactação do conjunto, bem como a microestrutura da peça a verde. Cabe ressaltar que outras variáveis também interferem na microestrutura da massa, tais como: velocidade de aplicação da carga, o número de batidas e o formato do molde, visto que determinam a facilidade de saída do ar no interior da peça a ser conformada, bem como a pressão aplicada no volume do corpo. A etapa do preenchimento das cavidades do molde é a mais importante, isso porque a homogeneidade e compactação irá depender desse preenchimento, que deve ser uniforme e obtido somente a partir de uma massa com boa fluidez (CAVALCANTI, 2012).

Durante a prensagem, é interessante calcular a densidade a verde das peças conformadas para diferentes pressões, para que se possa elaborar uma curva de compactação e a partir dela, definir a pressão ideal para a formulação da massa em questão (CAVALCANTI, 2012).

4.1.3.5 Secagem

Na etapa de secagem ocorre a eliminação da umidade residual das peças obtidas na prensagem. Essa etapa pode ser realizada através de secadores horizontais ou verticais. As placas cerâmicas após prensadas são transportadas através de rolos móveis para que posteriormente passem pelos secadores (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

É de suma importância que as peças passem pelo secador antes de irem para queima, visto que se as peças forem excessivamente úmidas para o forno, haverá uma evaporação brusca devido a temperaturas muito elevadas. Dessa forma, a peça sofre uma série de tensões que levam a uma deterioração da resistência por meio de fissuras, trincas e, em alguns casos, até mesmo explosões (VICENZI, 1999).

Os secadores verticais são constituídos por uma parte móvel, geralmente de aço e revestida com isolantes. No interior, as canalizações internas distribuem o ar quente para secagem e ar frio para a zona de resfriamento. O ar é aquecido através de queimadores que podem ser a base de combustível líquido e/ou gasoso. Geralmente esse tipo de secador opera em ciclos que variam de 35 a 70 minutos. Por serem mais curtos, esses secadores a temperaturas variando entre 150 e 180°C (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

Já os secadores horizontais são feitos por estruturas metálicas modulares revestidas com material isolante e tubulações externas para que o ar possa circular. próprios de ar quente. Geralmente o último módulo do secador é projetado para que a temperatura da peça na saída do secador seja constante. A velocidade de operação é mais rápida comparado a secadores verticais, levando em média 6 a 20 minutos, como são fisicamente mais longos, as temperaturas podem variar entre 200 e 250°C. É importante salientar que em ambos os secadores, a duração dos ciclos depende das características da peça, bem como dimensões da mesma (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

Devido a estrutura relativamente pouco plástica do revestimento cerâmico, não há diferenças nem particularidades substanciais no ciclo de secagem. Nesse caso, deve-se apenas tomar cuidado quanto a velocidade de secagem das peças, para que não se propague trincas caso seja muito rápida. Além disso, deve-se ter o controle em relação as variações dimensionais causadas pela secagem em função da quantidade de água liberada no processo para que ocorra ausência de zonas de

retração diferenciada, o que podem induzir o aparecimento de tensões internas na peça (BIFFI, 2002).

4.1.3.6 Esmaltação

A esmaltação consiste na aplicação de uma camada de material vítreo na peça cerâmica. O objetivo da esmaltação é impermeabilizar, aumentar a resistência ao desgaste, melhorar a resistência mecânica do material e atribuir propriedades estéticas. Portanto, trata-se de uma etapa crítica para determinação da qualidade do produto acabado (BARBOSA; SILVA; MACHADO; HOTZA, 2008).

Segundo Chiti (1988), esmalte é uma espécie de vidro transparente, quase sempre brilhante, o qual funde no forno e logo se solidifica no resfriamento. Se algumas substâncias opacificantes estiverem presentes, o esmalte se torna opaco.

Vários óxidos estão presentes na composição dos esmaltes, que são formados por uma estrutura vítrea, elementos modificadores de rede e elementos estabilizadores de rede. A estrutura vítrea é composta pelos formadores de rede, ou seja, são unidades estruturais que não se repetem e possuem distâncias regulares. Sua unidade básica é constituída por tetraedros de Si-O ou triangulares de B-O. Os elementos modificadores de rede ocupam os interstícios da rede e enfraquecem os enlaces, dessa forma, a energia de rompimento diminui e afetam certas propriedades como fusibilidade, dureza e estabilidade da rede. Já os elementos estabilizadores da rede evitam que o estado amorfo se torne cristalino, ou seja, dá estabilidade a estrutura amorfa, o que evita a devitrificação (PRACIDELLI, 2008).

A escolha do sistema de aplicação é definida de acordo com a textura desejada da peça acabada. Deve-se levar em consideração o comportamento na fase da queima, além do efeito estético e funcional que o produto deverá ter (BARBOSA; SILVA; MACHADO; HOTZA, 2008).

A preparação dos esmaltes, bem como as tintas, necessita de uma verificação quanto a densidade aparente, textura, tempo de escoamento e cor. Além disso, para a suspensão de esmalte, mede-se o resíduo (BARBOSA; SILVA; MACHADO; HOTZA, 2008).

Na aplicação do esmalte cerâmico, atualmente utiliza-se uma camada intermediária entre a massa e o esmalte, essa camada denomina-se engobe. A

finalidade do engobe é eliminar os defeitos superficiais da peça, o que possibilita uma melhor superfície para a aplicação do esmalte, além disso, o engobe assegura a constância das cores independentemente da cor e da qualidade da peça. Por fim, o engobe também é responsável por isolar a camada de esmalte do corpo cerâmico, com a finalidade de eliminar reações que possam acontecer (SILVA, 2012).

A diferença entre esmalte e engobe é a quantidade reduzida da fase líquida formada no engobe, além disso, a temperatura de queima depende da composição química do mesmo. (PRACIDELLI, 2008).

Dependendo do tipo de esmalte e suas características intrínsecas, necessitam de certa flexibilidade nos ambientes de trabalho, além disso, a aplicação dos diferentes tipos de esmaltes em um mesmo produto apresentam características muito diferentes, o que requer conhecimentos específicos para cada tipo de produto (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

Alguns revestimentos necessitam de aplicações simples, que demandam deposições mínimas de até 500 g/m^2 , outras necessitam de aplicações complexas, chegando até 20 diferentes tipos de aplicações com deposições de até 3kg/m^2 . Os esmaltes podem ser aplicados tanto a úmido, quanto a seco (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

As peças a verde devem ser capazes de absorver as quantidades substanciais de água sem que sofram deformações, visto que as etapas de decoração por serigrafia podem ser prejudicadas (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

4.1.3.7 Queima

A queima ou sinterização, é o processo cuja consolidação da matéria-prima como um produto acontece. Sua definição se dá por: etapa ao qual ocorre densificação de uma massa de partículas em contato físico. Entender essa etapa é de suma importância para prever o comportamento de cada material em determinadas condições (SILVA, 1998).

Um dos principais motivos para o crescimento do setor cerâmico nas últimas décadas se deu pela implementação do ciclo de queima rápido, com permanência da peça dentro do forno em tempos relativamente baixos ao comparados com cerâmicas feitas tradicionalmente. Essa implementação foi crucial para redução de custos e

ampliação da produção (MAGALHÃES; CONTARTESI; CONSERVA; MELCHIADES; BOSCHI, 2014).

Durante a etapa de queima, ocorrem inúmeras reações físico-químicas termo ativadas, as quais são responsáveis pela microestrutura final, bem como propriedades de cada elemento constituinte da peça cerâmica (SÁNCHEZ *et al*, 2006).

Como citado em tópicos anteriores, a massa cerâmica é rica em fundentes. Com o aumento da temperatura, esses fundentes provocam a formação de uma fase líquida viscosa, que favorece a eliminação da maioria dos poros presentes na massa. Dessa forma, a densificação do produto aumenta e a microestrutura se torna mais fechada. Esse fenômeno tem como resultado uma maior retração linear, devido a ação da força de capilaridade nos poros sobre a fase líquida formada (SÁNCHEZ *et al*, 2006).

Para que ocorra a máxima densificação, é necessário um processo de difusão do material para os pontos de contato entre as partículas. Nessa etapa, a porosidade da peça diminui, o que causa uma retração no volume do conjunto. Isso faz com que o tamanho médio, bem como a morfologia das partículas tenham um papel fundamental sobre a reatividade das matérias-primas entre si durante a fase de queima. Por exemplo, quanto menor for o tamanho das partículas, maior a energia superficial, e, conseqüentemente, mais energia para sinterização (BIFFI, 2002).

Durante a sinterização, os gases formados devem ser eliminados à medida que o processo avança. A formação dos gases se dá através da oxidação de material orgânico, bem como a decomposição de minerais (ARANTES, 2000). A Tabela 2 apresentada ilustra as principais transformações que acontecem no processo:

Tabela 2 - Principais transformações que ocorrem durante o ciclo de queima.

Temperatura (°C)	Transformação
Até 150	Eliminação de água livre
150 – 205	Eliminação da água adsorvida Decomposição de alguns hidratos de ferro
350 – 650	Eliminação da água estrutural
400 – 600	Combustão de substâncias orgânicas
573	Transformação do quartzo α em quartzo β
700 – 800	Início da fusão dos álcalis e óxidos de ferro
800 – 900	Decomposição dos carbonatos Oxidação do carbono
1000	Início da fusão de massas com CaO e FeO, com formação de silicatos
Até 1200	Formação da fase vítrea com redução de tamanho dos poros e do volume da porosidade

Fonte: Adaptado de Arantes (2000).

Durante a queima, as matérias primas que possuem minerais alcalinos em sua composição (illita, feldspato etc.) produzem uma grande quantidade de fase líquida, a qual diminui a viscosidade com o aumento da temperatura atuante. Esse líquido penetra nos poros existentes e, conseqüentemente são eliminados progressivamente. O quartzo se dissolve parcialmente na fase líquida e parte dele se transforma em mulita (SANCHEZ, 2001).

Após a queima, o produto é constituído de uma matriz vítrea, onde há presença de partículas de mulita e partículas de quartzo que não dissolveram totalmente (SANCHEZ; ORTS; GARCÍA-TEN; V. CANTAVELLA, 2001).

A intensidade das transformações físico-químicas descritas anteriormente pode variar de forma considerável, de acordo com as características da matéria-prima

e da relação argila/feldspato presente nas mesmas. Essa variação pode acarretar numa significativa diferença nas propriedades do produto acabado (SANCHEZ; ORTS; GARCÍA-TEN; V. CANTAVELLA, 2001).

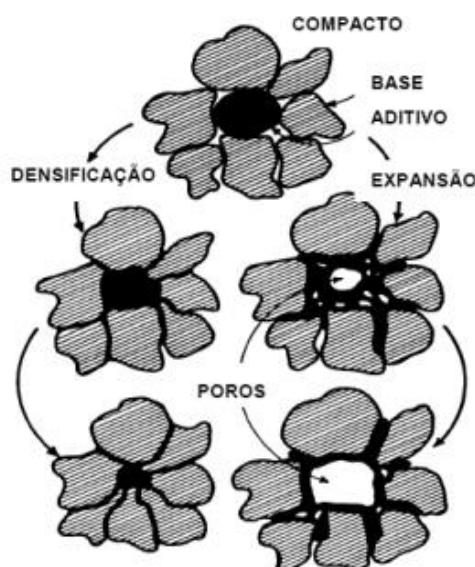
A sinterização acontece em fornos a rolo, monoestrato, com ciclos que podem variar de 60 a 70 minutos a temperaturas de 1200 a 1250°C (dependendo da reatividade das matérias-primas envolvidas no processo, além do grau de moagem e a pressão de conformação, onde a peça permanece em média de 5 a 7 minutos em sua temperatura máxima (BIFFI, 2002).

Segundo Heck (1996), para uma sinterização efetiva, certas características devem ser apresentadas:

- a) Desenvolver fase líquida na quantidade suficiente e com viscosidade apropriada;
- b) A variação da quantidade de fase líquida, bem como sua viscosidade, devem ser graduais de acordo com a temperatura. Isso faz com que a contração linear, a absorção de água e a deformação piropástica também ocorram de forma gradual.

A densificação ocorre graças às forças de capilaridade, as quais no processo de queima via líquida, a solubilidade do líquido nas partículas sólidas gera uma expansão na peça, enquanto a solubilidade do sólido no líquido favorece a densificação propriamente dita. A Figura 5 exemplifica o agrupamento das partículas.

Figura 5 - Contraste entre expansão e formação de poros versus densificação e preenchimento de poros

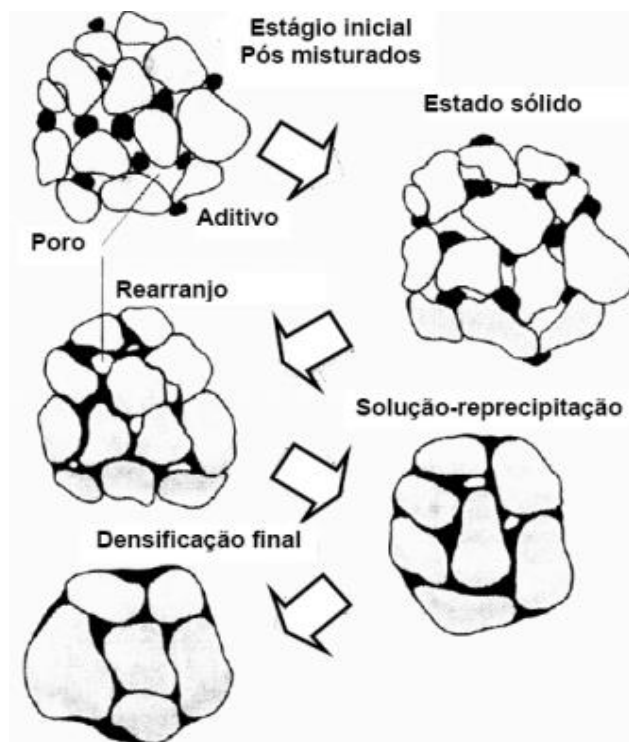


Fonte: Baucia (2010, p. 31).

A pressão de capilaridade tem como resultado alguns processos que ocorrem juntos. Dentre esses processos, destacam-se: rearranjo das partículas durante a fase líquida, o que resulta em um efetivo empacotamento e, por consequência, uma completa densificação se o volume do líquido for suficiente para o preenchimento por completo dos interstícios. Nos pontos de contato entre as partículas, há uma concentração de tensão que pode levar a uma deformação plástica e fluência, o que pode acarretar um novo rearranjo entre elas. Além disso, no processo de sinterização, há um crescimento das partículas maiores por consequência da dissolução de partículas menores presentes no meio, pela transferência de material via fase líquida. Devido à pressão capilar, essas partículas podem mudar de formato graças a rearranjos que podem ocorrer (BAUCIA, 2010).

Quando o centro das partículas se aproxima, tem como consequência uma retração da peça. Por fim, ocorre a recristalização e crescimento de grãos (Figura 6), aos quais formam um “esqueleto” sólido (BAUCIA, 2010).

Figura 6 - Diagrama esquemático dos estados de sinterização via fase líquida



Fonte: Baucia (2010, p. 32).

Após a peça cerâmica passar pela queima, o mesmo torna-se resistente ao contato com a água, além de suas propriedades mecânicas e químicas ficarem consideravelmente superiores comparados a peça à verde. A força motriz que opera para que a etapa de sinterização aconteça, nada mais é do que a redução da energia associada às superfícies das partículas. Para a redução dessa área superficial, é necessário uma eliminação das interfaces sólido/vapor existentes entre as partículas. Esse processo é seguido do crescimento dos grãos, e conseqüentemente uma diminuição do contorno entre eles (BARSOU, 1997).

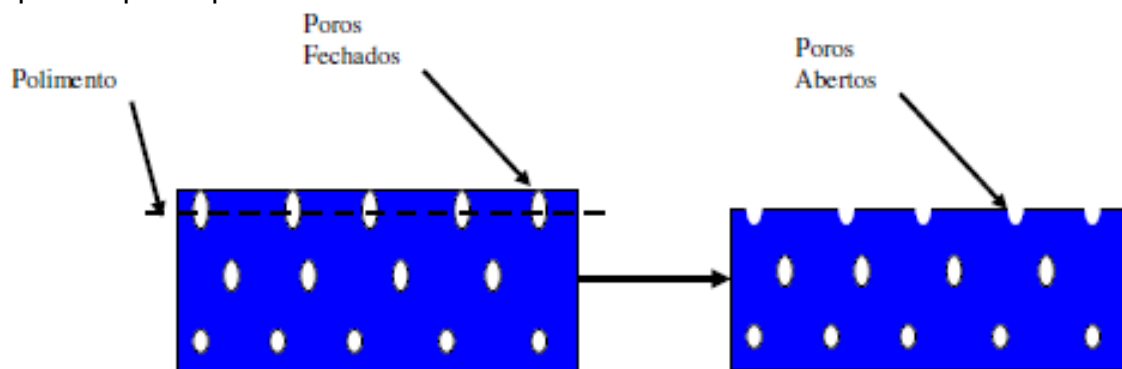
4.1.3.8 Retífica e Polimento

Por fim, a etapa de retífica assegura que as peças possuam um mesmo tamanho, essa etapa é realizada com aparelhos acoplados que também dão brilho ao material (Figura 7). O polimento é de extrema importância, visto que os consumidores buscam produtos com efeitos estéticos satisfatórios (HECK, 1996).

É interessante salientar que essa etapa pode gerar alguns problemas como abertura de poros que estavam anteriormente fechados e próximos à superfície da

peça não polido. Essa abertura pode provocar acúmulo de sujeiras e ataque por ácidos, que podem levar à deterioração da peça (MORAES, 2007).

Figura 7 - Remoção da camada superficial e surgimento de poros abertos na superfície após etapa de polimento



Fonte: Moraes (2007, p. 36).

Dessa forma, é importante que o produto apresente poros fechados e com tamanhos inferiores a 15 μm (HECK, 1996).

A eficiência do polimento está diretamente ligada à dureza da camada superficial, além de características das fases cristalinas e vítrea presentes no revestimento cerâmico, as quais são influenciadas pela composição química da massa cerâmica utilizada (GIBERTONI, 2004).

A etapa do polimento é um dos processos mais caros na produção da peça. Portanto, é de extrema importância que essa etapa seja realizada sob controle minucioso (GIBERTONI, 2004).

4.2 ASPECTOS GERAIS DO MUNICÍPIO DE AGUAÍ

O Município de Aguaí, Estado de São Paulo está situado a 22° 03' 30" latitude S e 46° 58' 30" longitude O. Sua altitude média é de 680 metros, e abrange uma superfície de aproximadamente 470 km^2 . Esse município encontra-se situado dentro do Compartimento III do Macrozoneamento das Bacias dos Rios Mogi-Guaçu, Pardo e Médio Grande. Este compartimento é constituído pela sub-bacia do Rio Jaguari-Mirim, contribuinte do Rio Mogi Guaçu, onde o município abrange parte da sub-bacia do Rio Jaguari-Mirim.

A geologia da região, de acordo com Mapa Geológico do Estado de São Paulo (IPT, 1981), possui rochas provenientes do grupo Tubarão, com as formações do grupo Irati e Corumbataí, que são do grupo Passa-Dois, com intrusivas básicas, arenitos da formação Botucatu/Piramboia e com o Cenozóico. O solo dessa região é proveniente do intemperismo de diabásio, possuem areias quartzosas profundas e Latossolos Vermelho-Escuro e Vermelho-Amarelo. Há também presença de Latossolos Roxos e Terras Roxas Estruturadas.

Em relação à litologia, basicamente é representada por arenitos finos, argilitos, siltitos, calcáreos e folhelhos. Na região também estão presentes depósitos aluviais de argilas em terraços, essa matéria-prima é utilizada para pequenas olarias e algumas cerâmicas de porte médio. As lentes argilosas, em sua grande maioria, possuem intercalação de corpos tabulares arenosos (AZEVEDO; MASSOLI, 1984).

Essas argilas formam depósitos residuais podendo, também chamados de depósitos primários; são resultantes do intemperismo físico-químico em clima tropical ou por processos hidrotermais. Já os depósitos secundários (sedimentares), são advindos da decomposição e/ou transportados e retrabalhados, depositados posteriormente nas bacias, vales, depressões, entre outros (AZEVEDO; MASSOLI, 1984).

4.2.1 Mineração Santa Luzia de Aguaí LTDA

A Mineração Santa Luzia de Aguaí LTDA, está localizada no km 20, S/N, Fazenda dos Turcos, no município de Aguaí, na Rodovia 225 que liga os municípios de Aguaí e Pirassununga, ambos no estado de São Paulo. A Figura 8 ilustra a localização do empreendimento.

Figura 8 - Imagens de satélite da Mineração Santa Luzia de Aguaí Ltda



Fonte: Da autora.

A Mineração Santa Luzia de Aguaí LTDA está em operação há mais de 20 anos e possui 49 hectares, dos quais 23 possuem concessão de lavra. A mineração começou em 2000, extraíndo areia e tendo como rejeito a argila. Entretanto, essa argila é atualmente a principal matéria prima do empreendimento. O descarte da argila no passado se deu devido à falta de conhecimento perante a aplicabilidade e mercado consumidor (FRAGA; ALVES, 2019).

Como citado anteriormente, a região onde está localizada a mineração provém de um depósito oriundo de sedimentos que foram transportados e depositados na bacia de um ambiente fluvial. Os sedimentos argila, areia e cascalho foram se acumulando por consequência de transporte de um ambiente de alta energia para uma região de baixa energia há milhares de anos atrás. O processo de deposição se deu através de meandros do rio Jaguari-Mirim, onde além dos sedimentos citados, também há presença de turfa. A turfa foi originalmente formada por plantas e algas que passaram por processos de biodigestão por microrganismos anaeróbicos (FRAGA; ALVES, 2019).

A mina possui matéria-prima com espessura variável de 1 a 6 metros de profundidade. Os principais produtos extraídos são: argila, areia e turfa (FRAGA; ALVES, 2019).

A camada superior desse pacote é a turfa, material que possui uma coloração marrom escura e detém como comerciantes principais os produtores da região de Holambra – SP, que utilizam o material como composto orgânico e na produção de tintas (FRAGA; ALVES, 2019).

O caminhão da Figura 9 é considerado como fator de escala, com dimensões aproximadas de 4 metros de altura e 7 metros de comprimento.

Figura 9 - Deposição da turfa, areia e argila na Mineração Santa Luzia de Aguaí Ltda



Fonte: Da autora.

Para um melhor controle logístico da mina, determinaram-se nomes para cada um dos quatro produtos extraídos da mina, sendo eles: argila M, argila F, argila R e argila D. Esses nomes foram escolhidos para auxiliar a venda de cada um dos materiais da mina. (FRAGA; ALVES, 2019).

A argila branca, denominada argila R é a mais pura, visto que possui maior teor de alumina, e baixos teores de sílica e ferro, esse material é utilizado para fabricação de porcelanatos e revestimentos de pisos e paredes, além de refratários.

A argila denominada M para comercialização, apresenta cerca de 45 a 50% de sílica em sua composição, fator que favorece sua aplicabilidade em certos tipos de revestimentos, visto que a sílica é responsável pela formação de microporos que são favoráveis para aderência desses revestimentos em paredes pela diminuição da densidade do produto. Após a queima, esse tipo de argila adquire uma coloração mais clara que a argila branca (FRAGA; ALVES, 2019).

É interessante salientar que a empresa considerou como rejeito cerca de 500 milhões de toneladas de argila M até meados de 2009, isso porque não havia conhecimentos acerca da aplicabilidade desse material. Durante todos esses anos de descarte, a argila M era utilizada para aterro de lagoas ou simplesmente eram doadas para fazendeiros da região (FRAGA; ALVES, 2019).

Argilas com tons mais escuros e alaranjados se caracterizam pela presença de óxido de ferro em sua composição, o que as torna inviável para certos tipos de comércio. A empresa pretende vender esse material para indústrias de tijolos e telhas, contudo, ainda está em andamento essa nova possibilidade de aproveitamento do bem mineral (FRAGA; ALVES, 2019).

A areia, por sua vez, está presente na camada inferior da coluna estratigráfica. Ela é retirada visto que aumenta a porcentagem de impurezas da argila branca (FRAGA; ALVES, 2019).

A argila F, mostrada na Figura 10, possui maior valor agregado em relação às demais. Considerando o caminhão como parâmetro de escala, cujo comprimento tem aproximadamente 7 metros, e altura de 4 metros.

Figura 10 - Extração e carregamento da argila F.



Fonte: Da autora.

As argilas que não são comercializadas *in natura* necessitam de um cuidado especial no armazenamento, visto que precisam de uma umidade requerida pelos compradores da mesma. Portanto, utilizam-se lonas para cobrir a argila a fim de manter a umidade uniforme e evitar que a chuva escoe sobre elas, contudo, essas lonas são trançadas e não conseguem reter toda a água. O processo de secagem com tratores consegue deixar a amostra com cerca de 3% de umidade (FRAGA; ALVES, 2019).

A argila M, por possuir alta quantidade de areia em sua composição, leva somente 24h para secar, pois as partículas de areia facilitam a evaporação da água.

A argila F é extraída da camada que está intercalada entre a argila M e a argila R. Para que não haja contaminação de areia, a máquina de extração executa a raspagem, que posteriormente é direcionada até o caminhão e transportada até o pátio de secagem. É uma argila que necessita de muitos cuidados, pois ela é destinada à fabricação de louças e não pode haver contaminação por areia, visto que pode haver trincas na louça após o processo de queima do produto, perdendo assim sua qualidade. Quanto maior a porcentagem de silício na argila, pior a queima e quanto maior a quantidade de alumina, maior a retração linear dos corpos cerâmicos (FRAGA; ALVES, 2019).

Os valores de comercialização das argilas no ano de 2019 são:

- a) Argila M: R\$25,00/t
- b) Argila R: R\$80,00 a R\$90,00/t
- c) Argila F: R\$ 120,00/t
- d) Argila D: R\$80,00/t

A argila mais vendida é a argila R. A argila D é misturada com a argila F para a venda. A empresa vende aproximadamente 30 milhões de toneladas por mês. Além do rendimento significativo de venda da argila, a venda da areia vem aumentando a cada mês, e isso se deve ao fato do esgotamento deste produto no Vale do Paraíba, bem como a fiscalização nessa região que fechou várias minerações clandestinas (FRAGA; ALVES, 2019).

A diferença entre a argila e a areia em relação a venda da empresa é que a primeira gera lucro e a segunda cobre apenas os custos da mina. Com isso, o preço da areia é mais barato que em outros lugares, o que compensa para a empresa e a mesma vende uma maior quantidade do produto, mantendo sempre a qualidade tanto da argila, quanto da areia (FRAGA; ALVES, 2019).

4.3 TRABALHO DE CAMPO E LEVANTAMENTO SOBRE O EMPREENDIMENTO

O processo de lavra ocorre primeiramente pelo processo de extração do material por meio de escavadeiras hidráulicas (Figura 11). O desmonte é mecânico, visto que o material apresenta baixa resistência e é desagregável, dessa forma, dispensa o uso de explosivos. Após essa etapa, o material é transportado por caminhões até a área de beneficiamento. Os caminhões são vinculados às escavadeiras, a fim de manter o processo ágil.

O método de extração é por tiras, devido ao modo que o material se encontra localmente, sendo retirado um tipo específico de minério por vez.

Figura 11 - Extração e carregamento da areia



Fonte: Da autora.

Em virtude do tipo de carregamento, faz-se necessário um solo que possibilite que a escavadeira chegue à borda da cava e consiga extrair o material com devida segurança. Para que não ocorra nenhum acidente, são utilizados sistemas de drenagens (Figura 12) com bombas e tubulações que facilitam o escoamento das águas superficiais, uma vez que o solo tem grande quantidade de argila que pode interferir no sistema de drenagem, devido ao comportamento plástico quando a mesma entra em contato com a água.

Figura 12 - Sistema de drenagem da mina



Fonte: Da autora.

Com as drenagens, a água que existe em grande quantidade devido à proximidade do rio Jaguari-Mirim, é drenada para uma represa (Figura 13). A

operação de drenagem permite que o solo apresente uma densidade menor, pois a água ocupa os poros da mistura, e a operação reduz o esforço das escavadeiras e o risco de atolamento dos equipamentos.

Figura 13 - Presença de uma draga que retira a água da mina e transfere para a represa



Fonte: Da autora.

4.4 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA PARA PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Os minerais presentes na formulação do revestimento cerâmico são responsáveis pelas características e propriedades do produto. Essas características dependem da natureza dos minerais utilizados. Portanto, as análises química e mineralógica são capazes de identificar variações que podem prejudicar a obtenção de peças de acordo com suas características específicas (BARBA *et al.*, 1997).

4.4.1 Caracterização química

Para a análise da composição química das argilas, utiliza-se o método de fluorescência de raios X (FRX), visto que se trata de uma análise extremamente rápida, além de não precisar de um pré-tratamento das amostras (HAN *et al.*, 2006)

Esse método consiste na determinação da dispersão de energia e intensidade de onda proveniente de radiações eletromagnéticas que os elementos químicos emitem quando são expostos a raios X de alta energia.

Dessa forma, é possível determinar qualitativa e quantitativamente os elementos químicos presentes nas amostras, que podem ser sólidas ou líquidas. O resultado dessa análise se dá na forma de porcentagens em peso de óxidos que compõem as amostras (BARBA *et al.*, 1997).

4.4.2 Caracterização mineralógica

Diversas técnicas são utilizadas para caracterização mineralógica das argilas, dentre elas a microscopia óptica, a microscopia eletrônica de varredura e a difratometria de raios X sendo essa última a mais indicada para caracterização dos argilominerais.

Para a aplicação desse método, coloca-se a amostra no centro do equipamento para que, dessa forma, a fonte de raios X juntamente com a fenda do detector se movam em velocidade angular θ , enquanto o detector se move com o dobro dessa velocidade, dessa maneira pode-se detectar as contagens refletidas que apresentam na amostra (BARBA *et al.*, 1997).

Para a realização da leitura, o detector mede a quantidade de feixes de raios X espalhados. Deve-se preparar a amostra meticulosamente para que garanta uma geometria adequada para a leitura, do contrário a amostra má preparada pode resultar em erros de leitura do ângulo (NEUMANN *et al.*, 2004).

4.4.3 Caracterização reológica

A caracterização reológica realizada nas argilas refere-se à distribuição do tamanho das partículas e os limites de consistência das mesmas, sendo eles: limite de liquidez, limite de plasticidade e limite de contração.

4.4.3.1 Limite de liquidez

O ensaio referente ao limite de liquidez diz respeito ao valor de umidade que a argila passa do estado plástico para o estado líquido.

Todo esse experimento encontra-se na norma NBR 6459:2016.

A presença de impurezas nas argilas em estudo interfere na plasticidade e no comportamento referente a secagem e queima dos corpos de prova. Portanto, a caracterização física é uma etapa de extrema importância para a seleção de materiais adequados a fins industriais (CALLISTER Jr., 2009).

4.4.3.2 Limite de plasticidade

O ensaio de limite de plasticidade avalia o valor de umidade cuja matéria-prima passa do estado semissólido para o estado plástico. A matéria-prima apresenta plasticidade no estado plástico, que é caracterizada pela capacidade de deformação sem que haja trincas ou rupturas, bem como variação de volume (PRADO, 2011).

O ensaio de limite de plasticidade encontra-se na norma NBR 7180:2016.

4.4.3.3 Índice de plasticidade

O índice de plasticidade (IP) diz respeito aos valores de umidade no qual a argila se comporta de forma plástica. A Equação abaixo é utilizada para o cálculo desse índice de plasticidade:

$$IP = w_L - w_P \quad (1)$$

Em que w_L representa o limite de liquidez e w_P o limite de plasticidade.

4.4.4 Massa específica (ME)

A massa específica é uma grandeza cuja definição se dá pela razão entre a massa e o volume de uma amostra cerâmica. A Equação mostrada a seguir (2) determina os valores da massa específica, em que m_s é a massa seca e V é o volume

da peça.

$$ME(g/cm^3) = \frac{m_s}{V} \quad (2)$$

4.4.5 Absorção de água (AA)

A absorção de água (AA) mostra o percentual máximo de massa que a amostra consegue absorver de água. Ocorre absorção de água graças às forças capilares que ocorrem quando a amostra entra em contato com líquidos. A absorção de água fornece informações importantes a respeito da porosidade aberta da peça cerâmica, visto que a água preenche o volume desses poros. Além disso, tal grandeza influencia diretamente na resistência mecânica do material.

A determinação da absorção de água feita através de metodologias disponíveis nas normas ISO 13006:2012 e NBR 13818:1997, cujos valores são calculados através da Equação 3 mostrada abaixo, em que m_u é a massa úmida e m_s é a massa seca da amostra.

$$AA(\%) = \frac{(m_u - m_s)}{m_s} \times 100 \quad (3)$$

4.4.6 Massa específica aparente (MEA)

A massa específica aparente é calculada através da razão entre a massa e o volume de uma peça cerâmica, porém levando em consideração o volume total de poros fechados que compõem o interior da amostra. Sua determinação se dá através da lei de Arquimedes e o cálculo é obtido através 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.

$$MEA(g/cm^3) = \frac{m_s}{(m_u - m_i)} \times \rho_{\text{água}} \quad (4)$$

4.4.7 Porosidade aparente (PA)

A porosidade aparente nada mais é que o cálculo, em porcentagem, do volume de poros abertos presentes na amostra em relação ao volume total dessa amostra. Esse cálculo é obtido através da Equação 5, seguindo o princípio de Arquimedes, em que m_s é a massa seca, m_u é a massa úmida e m_i é a massa submersa de cada amostra.

$$PA(\%) = \frac{(m_u - m_s)}{(m_u - m_i)} \times 100 \quad (5)$$

4.4.8 Retração linear de queima (RL)

A retração linear de uma peça diz respeito à variação linear das dimensões das placas cerâmicas após o processo de queima. Essa retração, em porcentagem, pode ser calculada para todos os corpos de prova através da Equação 6, em que L_0 é o comprimento do corpo seco e L_1 é o comprimento do corpo pós-queima.

O resultado positivo de RL mostra que o corpo sofreu expansão, enquanto um resultado negativo aponta que o corpo sofreu retração após a queima.

$$RL(\%) = \frac{(L_0 - L_1)}{L_1} \times 100 \quad (6)$$

4.4.9 Curva de gresificação

A curva de gresificação é uma excelente ferramenta para análise do comportamento da massa utilizada conforme variações de temperatura e do processamento (MELCHIADES; QUINTEIRO; BOSCHI, 1996).

Tal curva consiste em uma representação gráfica com valores de absorção de água e retração linear em função da temperatura utilizada para a queima dos corpos cerâmicos.

Com valores conhecidos da faixa de absorção de água desejável e variação dimensional admissível, é possível identificar a temperatura ótima para que tais características sejam alcançadas (MELCHIADES; QUINTEIRO; BOSCHI, 1996).

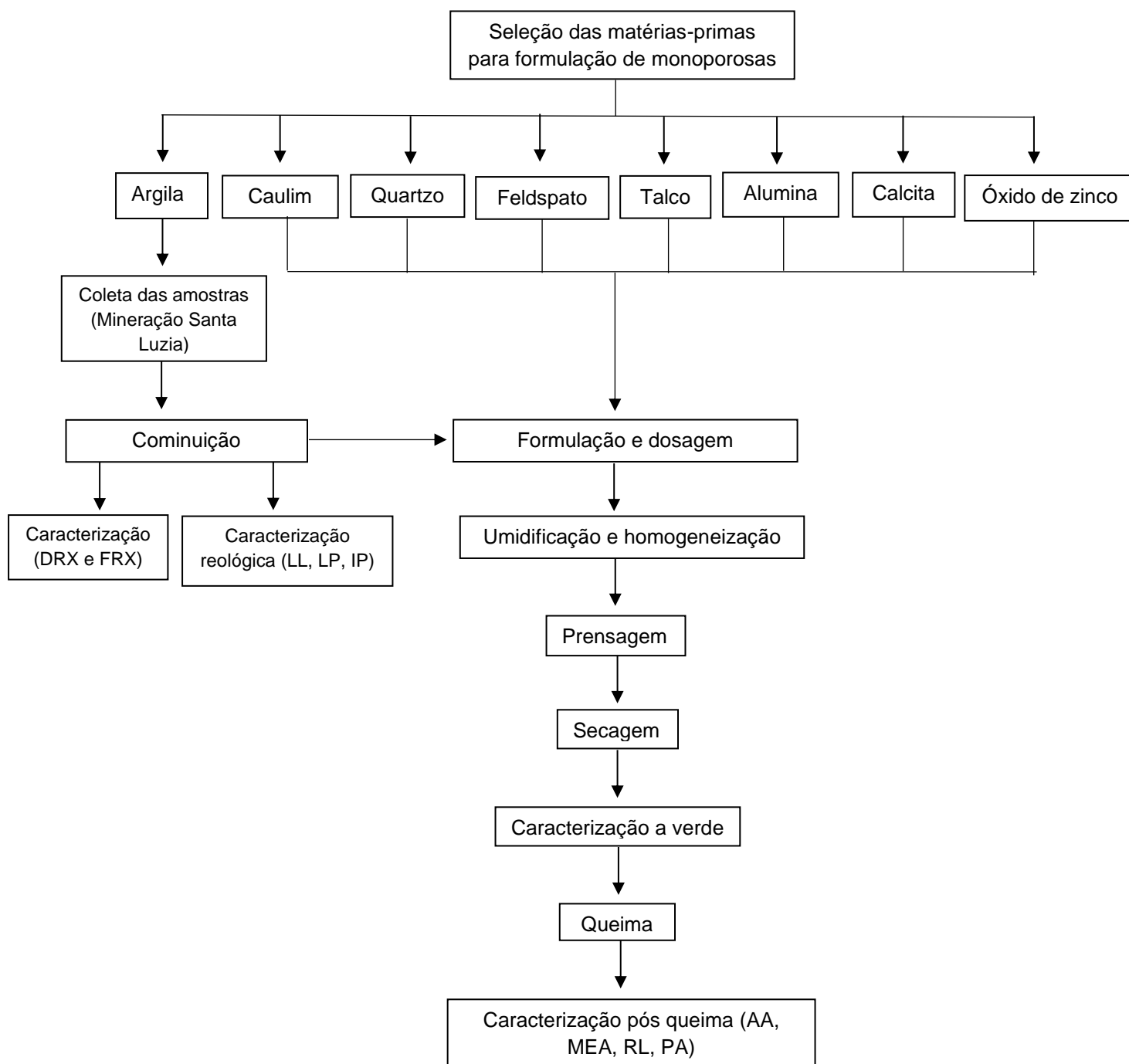
Não somente, com análises simultâneas de absorção de água e retração linear, é possível a identificação de composições as quais se possa gerar peças com absorção de água abaixo de 0,5% e resistentes. Entretanto é importante que não ocorram aumentos ou reduções significativos de retração linear (SOUZA, 2020).

Portanto, a construção de curvas de gresificação permite determinar a temperatura ótima que atende os valores normativos de absorção de água e retração linear para revestimentos cerâmicos.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia experimental utilizada para a realização deste trabalho encontra-se na Figura 14. Nota-se que as argilas extraídas da mineração Santa Luzia de Aguaí Ltda foram utilizadas em substituição ao caulim.

Figura 14 - Fluxograma da metodologia experimental utilizada nesta pesquisa



Fonte: Da autora.

5.1 SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS PARA FORMULAÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Para a formulação dos revestimentos cerâmicos estudados, foram utilizadas as matérias-primas: argilas provenientes da Mineração Santa Luzia de Aguaí Ltda, caulim, feldspato, quartzo, talco, alumina, calcita e óxido de zinco.

Como citado anteriormente, a Mineração Santa Luzia de Aguaí Ltda trabalha com quatro tipos de argilas, as quais foram utilizadas separadamente para a formulação em questão. Essas quatro argilas foram coletadas em campo na área da mineração e foram empregues em substituição total ao caulim utilizado como parâmetro comparativo na formulação das cerâmicas porosas.

5.2 COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As quatro argilas possuem maior volume em relação aos outros materiais existentes (turfa e areia). A coleta do material para ensaios foi realizada em diferentes pontos da mina, cada ponto para um tipo de argila, totalizando, assim, quatro pontos. Cerca de 4 kg de cada tipo de argila foram coletados. O empreendimento realiza desmonte mecânico, visto que se trata de material friável. Dessa forma, a coleta das argilas foi de fácil realização.

Para a separação de alíquotas representativas, utilizou-se o quarteador Jones ao qual todo volume de material (4kg de cada argila) foi passado, separadamente, resultando sempre no total de material em kg dividido por 2. O processo se repetiu para cada tipo de argila até a obtenção de 500g de cada uma.

Feito isso, cada material foi destorroado manualmente com o auxílio de um almofariz a fim de facilitar a moagem posterior. Com o auxílio de um moinho planetário do tipo "periquito", modelo Servitech MA360/P, utilizando-se jarros e corpos moedores de alumina a fim de evitar contaminação, as argilas foram moídas separadamente, via seca, por 10 minutos, cuja relação bola/material foi de 50%. Após esse processo, o material foi classificado em malha de 250 *mesh*. Uma porção de 100 gramas de cada tipo de argila devidamente moída e classificada foi destinada para caracterização química e mineralógica.

5.3 ANÁLISE QUÍMICA, MINERALÓGICA E REOLÓGICA DAS ARGILAS

As argilas estudadas foram analisadas qualitativa e quantitativamente através de ensaios de fluorescência de raios X e difração de raios X.

As demais composições referentes às matérias-primas provenientes da Endeka Ceramics foram fornecidas pela mesma. Essas composições estão disponíveis em estudo anterior (GOUVÊA JUNIOR; MAESTRELLI; ROVERI, 2018).

5.3.1 Fluorescência de raios X

A análise da composição química das amostras de argila foi realizada no 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.

Essas análises foram feitas com aparelho modelo PW 2510, da marca Philips, utilizando para leitura pastilhas vitrificadas onde as amostras foram fundidas com borato de lítio, na proporção de 1:5 de acordo com os métodos de Nardy *et al.* (1997). Esse tipo de análise determinou os principais óxidos (elementos maiores) presentes nas argilas em estudo.

5.3.2 Difração de raios X

A difração de raios X também foi realizada na UNESP, *campus* Rio Claro, no setor de Difração de Raios X, Laboratório de Geoquímica (LABOGEO), do Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM), do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE).

Utilizou-se um difratômetro de raios X da marca PANalytical Empyrean. Para isso, foi utilizado uma porção da argila para a confecção de lâmina de pó a qual foi utilizada para identificação das fases minerais que a compõem. As medidas foram realizadas com radiação de Cu-K β com filtro de Ni (comprimento de onda igual a 1.5456 Å). A velocidade do goniômetro foi definida com passo igual a 0,05 graus e tempo de exposição de 0,8 s por cada passo. A interpretação foi realizada no *software* High XPERT Plus, utilizando o Banco de Dados PDF4 para análise. Foi efetuada uma

segunda interpretação, utilizando o *software* Match! - Phase Analysis using Powder Diffraction, utilizando o banco de Dados Crystallography Open Database.

5.3.3 Caracterização reológica

5.3.3.1 Limite de liquidez

Para realização do ensaio do limite de liquidez utilizou-se a metodologia presente na norma NBR 6459:2016. O número de golpes do aparelho Casagrande (Figura 15) utilizado para o ensaio variou conforme a argila utilizada, sendo assim, para a argila M foram aplicados 70 golpes, a argila R precisou de 56 golpes, a argila tipo F foram dados 35 golpes e a argila tipo D foram aplicados 55 golpes.

Os pontos experimentais obtidos em termos de umidade versus número de golpes foram lançados em um gráfico monolog, dessa forma, pôde-se obter o limite de liquidez através da umidade a qual foram necessários 25 golpes para fechar a ranhura na amostra.

Figura 15 - Equipamento Casagrande



Fonte: Da autora.

5.3.3.2 Limite de plasticidade

O procedimento experimental do limite de plasticidade foi feito através da metodologia presente na norma ABNT NBR 7180:2016. O procedimento foi repetido 3 vezes para cada argila em estudo. O valor do limite de plasticidade se deu através da média dos teores de umidade obtidos.

5.3.3.3 Índice de plasticidade

De acordo com o índice de plasticidade calculado pela Equação 1, pode-se classificar a argila em quatro tipos, sendo os valores encontrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores do índice de plasticidade

Índice de Plasticidade (IP)	Descrição
IP = 0	Não plástica
1 < IP < 7	Fracamente plástica
7 < IP < 15	Plasticidade média
IP > 15	Muito plástica

Fonte: Da autora.

5.4 FORMULAÇÃO DA MASSA CERÂMICA

A formulação foi calculada levando em consideração o preço elevado do feldspato, portanto, a fim de baratear os custos de produção, foi definido a utilização das formulações mostradas na Tabela 4, onde AF corresponde a argila tipo F, AR argila tipo R, AD argila tipo D e AM corresponde a argila tipo M. Além disso, FP corresponde a formulação padrão contendo caulim e utilizada como comparativo com as demais formulações. Portanto, as formulações FR, FF, FD e FM foram feitas com base no tipo de argila utilizada.

Tabela 4 - Composições da matérias-primas, em porcentagem, utilizadas em formulações

	AF	AR	AD	AM	Caulim	Quartzo	Feldspato	Talco	Alumina	Calcita	ZnO
FP	-	-	-	-	30,0	30,0	27,0	5,0	4,0	3,0	1,0
FF	30,0	-	-	-	-	30,0	27,0	5,0	4,0	3,0	1,0
FR	-	30,0	-	-	-	30,0	27,0	5,0	4,0	3,0	1,0
FD	-	-	30,0	-	-	30,0	27,0	5,0	4,0	3,0	1,0
FM	-	-	-	30,0	-	30,0	27,0	5,0	4,0	3,0	1,0

Fonte: Da autora.

A formulação das massas cerâmicas foi feita utilizando matérias-primas com granulometria inferior a 200 *mesh*, o que corresponde a 74 μm . Não somente, a dosagem foi realizada com base na produção de 600 gramas de cada formulação feita. Portanto, foi utilizada uma balança analítica da marca Digimed, modelo DG – 5000 para aferição da massa necessária de cada matéria-prima utilizada para tais formulações.

Após pesadas, as matérias primas foram misturadas manualmente e acrescentou-se 10% em massa de água para que atingissem a umidade necessária para o processo de prensagem subsequente. Feito isso, cada formulação foi passada três vezes na peneira de 48 *mesh* manualmente para garantir a homogeneização e granulação necessárias. Em seguida, as formulações foram dispostas em sacos plásticos bem lacrados e mantidas em repouso por 24 horas para que a umidade fosse corretamente atingida.

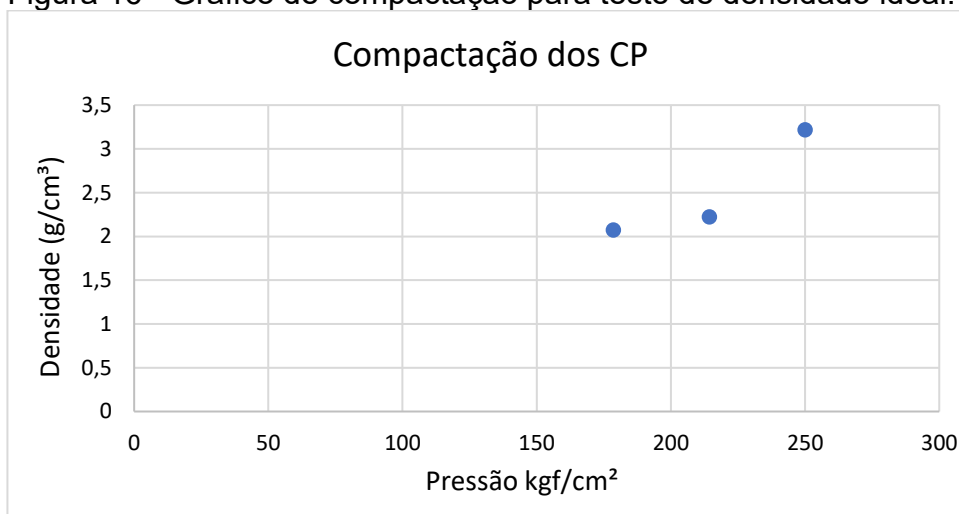
5.5 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para a preparação dos corpos de prova, cada material devidamente homogeneizado e com a umidade necessária correta, foi pesado (aproximadamente 20 gramas para cada corpo de prova) com o auxílio de uma balança semi analítica Digimed DG – 5000. O processo de compactação do pó foi feito através da adição dessas 20 gramas de material em molde retangular de aço inoxidável tratado cujas dimensões são 70 x 20 mm. Feito isso, a compactação foi realizada através de uma prensa hidráulica uniaxial do tipo MPH – 10 – MARCON, onde sua capacidade é de 10 toneladas.

Para a obtenção da pressão necessária ideal para compactação dos corpos de prova, foram utilizadas 6 amostras provenientes da formulação padrão para testes. Os testes foram feitos dispondo duas amostras para cada prensagem, sendo elas: 180 kgf/cm², 215 kgf/cm² e 250 kgf/cm².

Feito isso, foi possível calcular a massa específica proveniente de cada prensagem. A Figura 16 mostra que a prensagem correspondente a 180 kgf/cm² foi a ideal, proporcionando uma massa específica próxima a 2 g/cm³.

Figura 16 - Gráfico de compactação para teste de densidade ideal.



Fonte: Da autora.

Para a prensagem, foram preparadas 4 amostras de 20 gramas do pó para cada formulação, totalizando 20 amostras para cada temperatura. Como mencionado anteriormente, foi utilizado uma pressão de 180 kgf/cm² para compactação desse pó, onde foram prensados como descritos previamente.

Os corpos de prova prensados foram dispostos a estufa modelo SL 102/221 da SOLAB a 100°C por 24 horas para que posteriormente pudessem ser pesados e caracterizados de acordo com a dimensões e densidade de cada peça.

A queima ocorreu na mufla EDG 7000 3P-S em temperaturas de 1050, 1075, 1100 e 1125°C, com uma taxa de aquecimento de 7°C/min e um patamar de 30 minutos na temperatura final. Nas temperaturas de 1100 e 1125°C, houve um acréscimo de 10% em massa de amido de milho na formulação padrão. Tal mudança foi necessária pois as peças estavam extremamente frágeis e difíceis de se manusear.

Após a queima, as peças foram resfriadas naturalmente dentro do forno até que

a temperatura ambiente fosse atingida. Feito isso, as amostras foram retiradas, pesadas e caracterizadas segundo suas dimensões e densidade.

5.6 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA PARA PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

As propriedades físico-químicas foram avaliadas tanto para os corpos de prova a verde, quanto pós-queima. Para que os resultados fossem melhor representados, foram calculados a média e o desvio padrão para cada peça.

A Equação 8 representada abaixo foi utilizada para o cálculo da média, onde \bar{X} corresponde a média, n é o número de valores e x_i é o valor individual

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

A Equação 9 foi utilizada para o cálculo do desvio padrão (s).

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

5.6.1 Massa específica (ME)

O cálculo da massa específica foi realizado para os corpos de prova antes e depois de passarem pela etapa de queima para que se pudesse verificar a efetividade da densificação após a queima.

Para os corpos de prova compactados a verde, após passarem por 24 horas na estufa modelo SL 102/221 da SOLAB a 110°C, foi aferido a massa seca de cada peça utilizando uma balança analítica Digimed modelo DG – 5000. Além disso, as peças foram medidas com o auxílio de um paquímetro de 0,02 mm de precisão para que se pudesse determinar os volumes de cada corpo de prova.

O mesmo processo foi realizado para as peças após a queima. Após a coleta

de dados, a massa específica foi calculada através da Equação 2 para todos os corpos de prova.

5.6.2 Absorção de água (AA)

A absorção de água foi determinada após os corpos de prova passarem pela etapa de queima. Com a massa seca devidamente calculada anteriormente (m_s), as peças foram mantidas em imersão contendo água (aproximadamente 3 cm acima das peças dispostas verticalmente) por 24 horas conforme mostrado na Figura 17.

Figura 17 - Peças imersas em água.



Fonte: Da autora.

Feito isso, os corpos de prova foram cuidadosamente retirados e com o auxílio de uma flanela ligeiramente úmida, foram secas superficialmente e pesados em balança analítica para determinação da massa úmida (m_u).

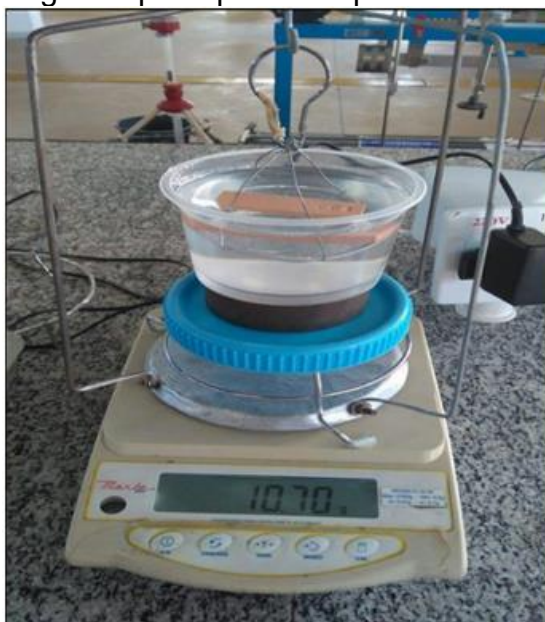
Com as devidas massas calculadas, a absorção de água foi calculada utilizando a Equação 3.

5.6.3 Massa específica aparente (MEA)

Para que o cálculo da massa específica aparente pudesse ser calculado, foi necessário a aferição da massa da peça submersa (m_i). Para tal, foi utilizado um aparato montado sobre a balança analítica, de modo que o corpo de prova ficasse completamente submerso em água.

A Figura 18 demonstra o aparato utilizado para obtenção da massa imersa.

Figura 18 - Balança hidrostática para medida de peso segundo princípio de Arquimedes



Fonte: Souza (1992, p. 67).

Dessa forma, a massa da peça submersa foi medida e, através da Equação 4, determinou-se o valor da massa específica aparente para cada corpo de prova.

5.6.4 Porosidade aparente (PA)

Para o cálculo da porosidade aparente, utilizou-se os valores da massa submersa (m_i), a massa seca (m_s) e a massa úmida (m_u) calculadas anteriormente para corpos de prova que passaram pela etapa da queima. Com os valores obtidos, utilizou-se a Equação 5.

5.6.5 Retração linear de queima (RL)

Todos os corpos de prova foram aferidos quanto suas dimensões (largura, comprimento e espessura) antes e depois da queima. Utilizou-se um paquímetro de precisão 0,02 mm para as referidas medidas. Portanto, a variação dimensional sofrida por cada uma das peças foi verificada de forma volumétrica.

Entretanto, mesmo as variações dimensionais sendo aferidas de forma volumétrica, é mais interessante a retração linear baseada no comprimento ao se tratar de peças cerâmicas, isso porque o comprimento apresenta uma maior intensidade. Dessa forma, foi calculado a retração linear de queima considerando a variação do comprimento, conforme a Equação 6.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 ANÁLISE QUÍMICA

De acordo com as análises realizadas na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Instituto de Geociências e Ciências Exatas; Departamento de Petrologia e Metalogenia, foram observados os seguintes elementos químicos maiores em cada tipo de argila, como mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Análise química de argila, por fluorescência de raios X (%).

Tipo de argila	SiO₂	TiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	P₂O₅	Perda ao Fogo
Argila F	48,35	1,39	34,06	1,80	0,02	0,19	0,07	0,03	1,20	0,12	12,83
Argila R	48,40	1,41	34,16	1,93	0,01	0,20	0,05	0,07	1,20	0,12	12,51
Argila D	50,34	1,68	33,09	1,22	0,02	0,12	0,05	0,03	0,85	0,10	12,58
Argila M	60,11	1,77	25,54	1,37	0,02	0,19	0,04	0,02	1,00	0,06	10,03

Fonte: Da autora.

Em relação à Tabela 5, pode-se notar que as argilas F e R são muito parecidas em relação à sua composição química. Sua principal diferença mesmo que sutil, é a coloração, propriedade física influenciada pela presença de elementos colorantes, como ferro e magnésio. A argila F é um pouco mais clara comparada à argila R.

As demais argilas diferem em relação a quantidade de elementos, principalmente o SiO₂, Al₂O₃ e TiO₂. O conteúdo de SiO₂ obtido através da análise é decorrente da presença de silicatos, bem como sílica livre. A sílica livre é resultante da presença do quartzo, proveniente do intemperismo e erosão das rochas que deram origem aos materiais. A argila M se destacou ao possuir maior porcentagem de SiO₂ em sua composição.

A quantidade de Fe₂O₃ presente em uma argila é responsável pela alteração da coloração, bem como a redução da refratariedade. As argilas R e F, pós queima,

apresentam coloração mais branca que as demais, apesar de apresentar a maior porcentagem de Fe_2O_3 . Isso pode ser explicado, através da combinação do ferro com os outros componentes da argila (FRAGA; ALVES, 2019).

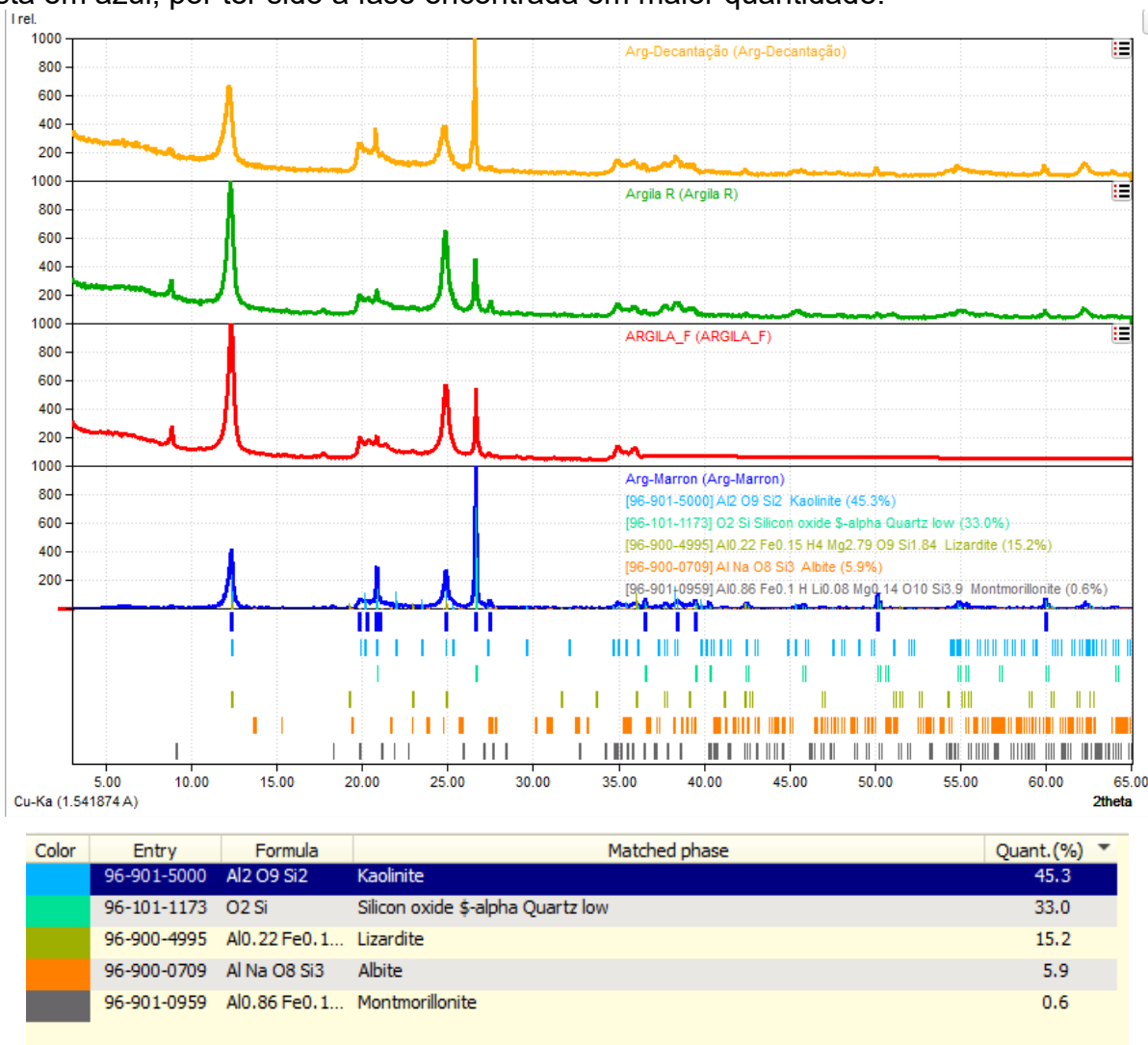
A presença de altos teores de TiO_2 confere às argilas modificação da cor. A argila M, apresentou a coloração mais escura dentre todas as argilas por consequência da maior porcentagem de óxido de titânio em sua composição, cerca de 1,77 % (FRAGA; ALVES, 2019).

Os óxidos de cálcio e magnésio são agentes fundentes, logo, baixam a refratariedade das argilas. A análise em relação às argilas demonstra que os menores valores encontrados desses óxidos foram 0,04 % de CaO para a argila M e 0,12% de MgO para a argila D. Os valores das demais argilas tiveram pequenas alterações.

6.2 ANÁLISE MINERALÓGICA

Os constituintes mineralógicos predominantes identificados de forma qualitativa pela análise de difratometria de raios X foram: a caulinita, montmorillonita, lizardita, clorita, vermiculita, corrensita e quartzo. A Figura 19 apresenta o difratograma de raios X com os tipos de argilas estudadas. É possível observar que as argilas D, M e a R, possuem semelhança quanto à intensidade, contudo, a argila F apresenta intensidade diferente das demais.

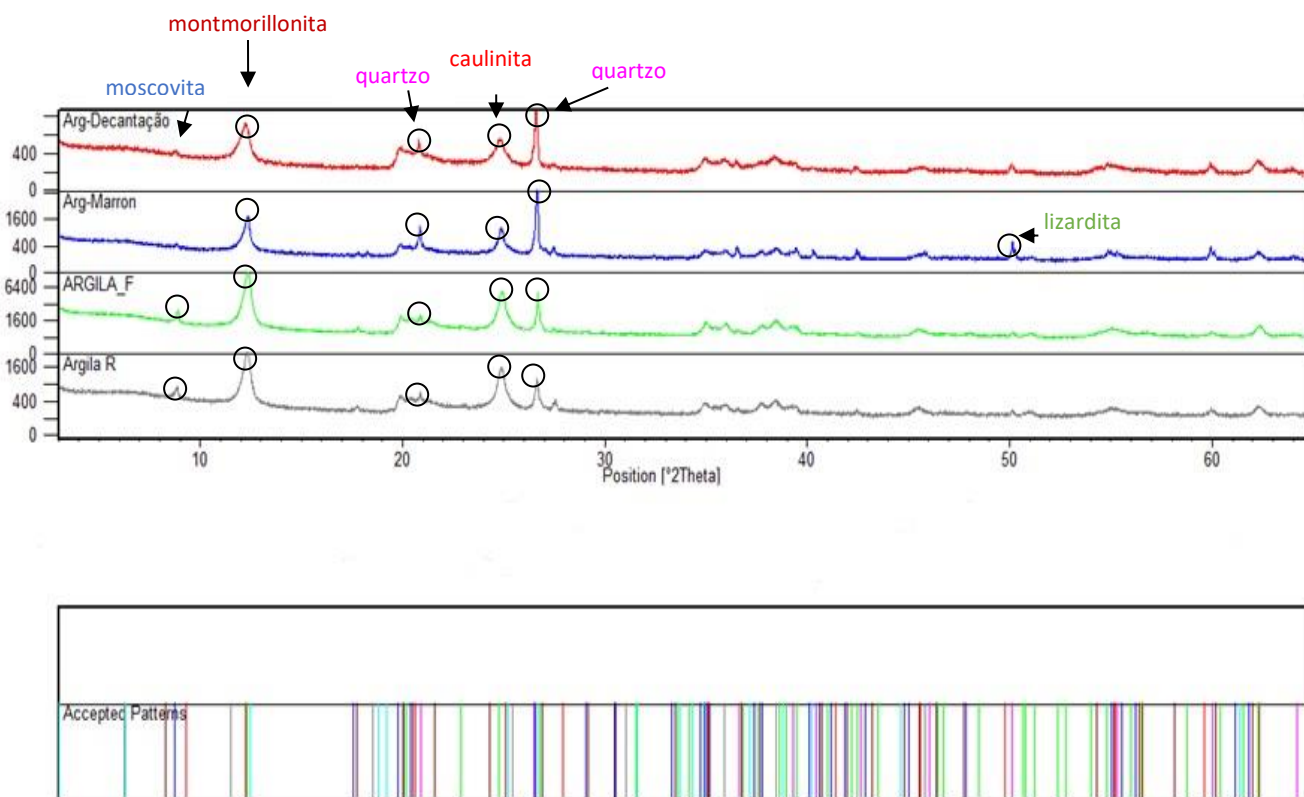
Figura 19 - Difratoograma de raios X das argilas estudadas. Destaque para as fases encontradas e respectivos números de referência ao Banco de Dados. A fase caulinita está em azul, por ter sido a fase encontrada em maior quantidade.



Fonte: Da autora.

A Figura 20 ilustra cada tipo de argila separadamente, com seus índices de intensidade distintos. Nota-se a semelhança existente entre os quatro tipos de argilas estudados no trabalho. Contudo, há algumas singularidades de concentração mineral em alguns casos, por exemplo, observa-se que a argila M se destaca na intensidade do silicato quartzo. As argilas tipo R e F demonstraram destaque na montmorillonita e caulinita.

Figura 20 - Distribuição da análise mineralógica dos tipos de argila estudados, bem como a intensidade dos picos principais de cada mineral presente na mesma. Na parte inferior da Figura se observa a janela de avaliação dos padrões do banco de dados.



Fonte: Da autora.

As diferentes cores no quadro *Accepted Patterns* (parte inferior da Figura 20), representam os minerais existentes e seus respectivos picos principais, ordenados conforme as distâncias interplanares nas quais eles ocorrem, sendo:

- a) Vermelha: caulinita
- b) Azul: Muscovita;
- c) Verde: Lizardita;
- d) Cinza: clorita, vermiculita e montmorilonita;
- e) Marrom: Illita;
- f) Verde-água: Corrensita
- g) Pink: Quartzo.

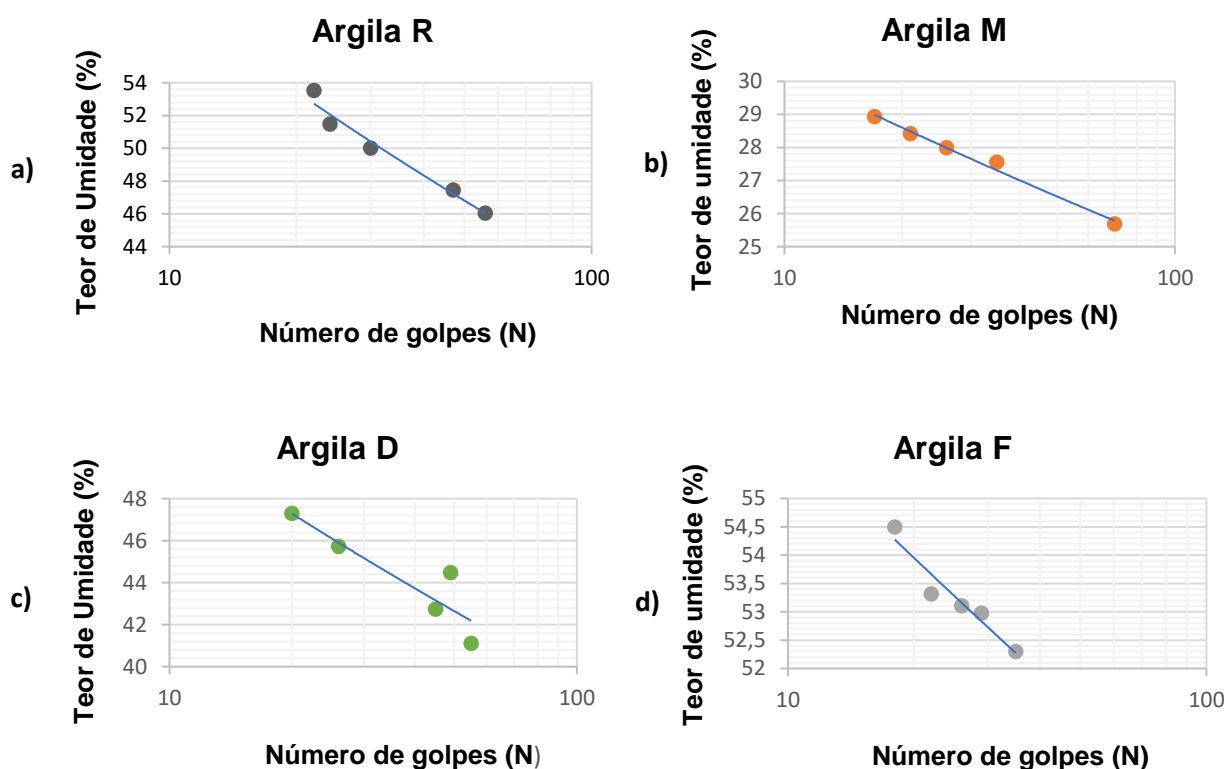
A caracterização química, aliada à mineralógica poderá fornecer dados interessantes para traçar um modelo de aplicabilidade para as mesmas.

6.3 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

6.3.1 Limite de Liquidez (LL)

Plotou-se, para cada tipo de argila estudada, um gráfico referente aos dados obtidos nos ensaios. Estes dados são apresentados na Figura 21.

Figura 21 – Gráficos para obtenção dos valores de limite de liquidez.



Fonte: Da autora.

Legenda: a) Limite de liquidez para argila R.

b) Limite de liquidez para argila M.

c) Limite de liquidez para argila D.

d) Limite de liquidez para argila F.

Observa-se que a argila R é a que apresenta a segunda maior umidade. Ao relacioná-la com as outras argilas estudadas, pode-se concluir que ela é composta por argilominerais do grupo das montmorillonitas e caulinitas, o que é comprovado pelo alto teor de Al_2O_3 e Fe_2O_3 , se comparado às outras argilas. A presença de montmorillonita confere maior capacidade de adsorção de água.

Pode-se notar que a argila M obteve uma umidade muito inferior comparada às demais, isso se deve ao fato de que ela possui uma alta quantidade de quartzo em sua composição (entre 45 e 50%), logo, os poros existentes dos grãos de quartzo presentes na argila facilitam a saída de água. Como o valor de umidade é menor, a resistência da argila é maior, uma vez que tal resistência depende das ligações internas das partículas da argila, e o mesmo é composto em sua maior parte por sílica, material estável a determinadas condições ambientais.

A argila D obteve uma umidade de 46,19%, enquanto a argila F apresentou maior teor de umidade (53,35%), ou seja, a água penetra com maior facilidade entre as camadas estruturais, o que auxilia na dispersão de água e expansão da mesma.

Tabela 6 - Valores dos limites de liquidez de cada argila

Tipo de Argila	F	R	D	M
Umidade (%)	53,35	51,62	46,19	28,16

Fonte: Da autora.

As diferenças apresentadas se devem às diferentes quantidades de quartzo presentes em cada argila, visto que este é um material não plástico e influencia a trabalhabilidade das matérias-primas argilosas.

6.3.2 Limite de Plasticidade (LP)

Diversos fatores afetam a plasticidade das argilas, principalmente a mineralogia e a granulometria. Partículas grossas causam trincas de secagem, ao mesmo tempo que a plasticidade decorre de partículas finas (PRADO, 2011).

Para o limite de plasticidade, utilizou-se as médias dos valores de umidade, logo em seguida obteve-se os seguintes resultados:

Tabela 7 - Média dos valores de limite de plasticidade

Tipo de Argila	F	R	D	M
Umidade (%)	48,26	42,86	39,37	24,26

Fonte: Da autora.

Observou-se que novamente a argila M apresentou valores bem abaixo comparada às demais argilas, novamente justificado pela quantidade de quartzo presente na mesma. Tal fator interfere diretamente na diminuição da plasticidade visto que a sílica presente no material, podendo ser sílica livre ou presente em determinados silicatos, não favorece a plasticidade, pois não desenvolve misturas plásticas. Além disso, não há coesão entre as partículas, visto que a quantidade de finos presentes é baixa e são eles que favorecem o modelamento do material.

A presença do argilomineral montmorillonita, mesmo que em poucas quantidades, afeta diretamente no aumento da plasticidade do material. Isso justifica a argila F possuir maior plasticidade dentre as quatro (PRADO, 2011).

6.3.3 Índice de Plasticidade (IP)

Através das amostras estudadas, obteve-se quatro índices de plasticidade utilizando a Equação 1. Para a argila M, o valor obtido foi 3,9, e a literatura, este valor se encaixa nas argilas consideradas pouco plásticas, coincidindo com os ensaios, uma vez que essa argila é a que contém maior quantidade de SiO₂ em sua composição. A argila D apresentou valor de 6,82, obtendo classificação de pouco plástica. A argila R, difere das argilas anteriores por apresentar maior quantidade de argilominerais em sua composição, tendo obtido o índice de plasticidade no valor de 8,4, com classificação de plasticidade média, ou seja, esta argila possui maior quantidade de argilominerais que conferem maior capacidade de ser moldada sob certas condições de umidade. A argila F, ficou classificada como argila pouco plástica, com um valor de plasticidade de 5,09. No entanto, como mencionado anteriormente, as argilas F e R possuem composições químicas praticamente iguais, portanto tal

valor não condiz com o esperado, o que pode ter ocorrido por erros humanos no processo experimental.

6.4 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DOS CORPOS DE PROVA

6.4.1 Massa específica (ME)

A massa específica foi calculada a partir da Equação 2 para amostras a verde e após a etapa de queima, a fim de verificar se a densificação que as peças sofreram foi efetiva para cada tipo de formulação. A Tabela 8 mostra os valores médios das ME calculadas, bem como seus respectivos desvios padrões.

Tabela 8 - Massa específica (g/cm^3) pré e pós-queima.

Formulações	Pré queima	1050 °C	1075 °C	1100 °C	1125 °C
FP	$2,07 \pm 0,44$	$1,81 \pm 0,06$	$1,91 \pm 0,14$	$2,29 \pm 0,71$	$3,13 \pm 0,54$
FF	$2,16 \pm 0,37$	$1,87 \pm 0,05$	$2,22 \pm 0,08$	$1,99 \pm 0,20$	$2,48 \pm 0,39$
FR	$2,28 \pm 0,41$	$2,03 \pm 0,11$	$2,29 \pm 0,25$	$2,51 \pm 0,19$	$3,01 \pm 0,53$
FD	$2,23 \pm 0,30$	$1,80 \pm 0,09$	$2,66 \pm 0,09$	$2,31 \pm 0,39$	$2,55 \pm 0,59$
FM	$2,34 \pm 0,56$	$1,89 \pm 0,10$	$2,66 \pm 0,28$	$2,42 \pm 0,34$	$2,50 \pm 0,41$

Fonte: Da autora.

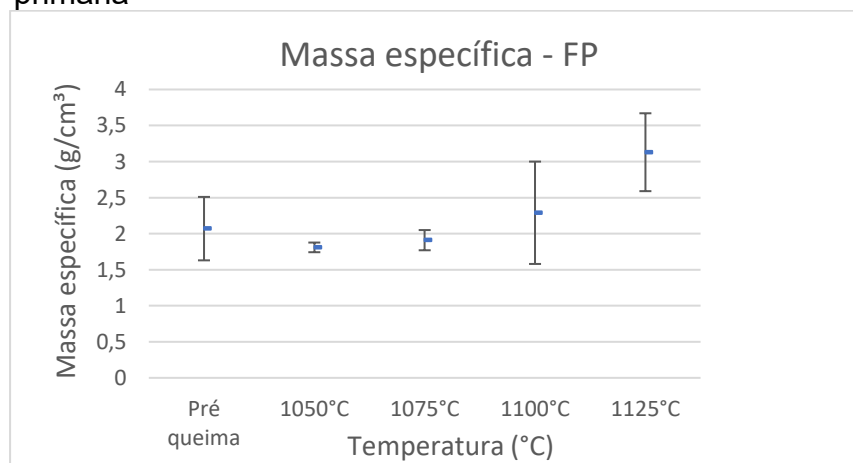
Observa-se que as peças provenientes da queima a 1050 °C apresentaram menores valores de massa específica. Isso pode ser explicado graças ao aumento da porosidade aberta e conseqüentemente, a diminuição da densificação das peças.

Conforme a temperatura (a partir de 1050 °C) aumenta, nota-se que os valores de ME também aumentam devido a formação de fase líquida que preenche os poros abertos, aumentando a ME e conseqüentemente, a resistência mecânica das peças.

Nota-se, através da Figura 22, que a formulação FP nas duas últimas temperaturas apresentaram uma maior ME em relação as demais ($3,13 \pm 0,54 \text{ g/cm}^3$). Tais resultados não condizem com o esperado, conforme análises que veremos posteriormente. Além disso, as duas temperaturas finais continham amido na formulação (aditivo para facilitar a prensagem, em função da baixa plasticidade de algumas matérias-primas). Este aditivo deveria, em teoria, aumentar o volume das peças em conseqüência da decomposição em temperaturas superiores a 200°C.

Assim, essa decomposição deveria ter como consequência a diminuição da massa. Portanto a ME deveria nos mostrar valores inferiores. No entanto, a ME da formulação FP na temperatura de 1125°C demonstrou os maiores valores em relação às demais, sendo estes valores incondizentes. Acredita-se que houve algum problema relacionado à confecção destes corpos de prova, que provocou variação nas características dos mesmos. Pode ter ocorrido uma aferição inadequada das peças após a queima, que além de porosos, estavam esfarelado, o que dificultou muito o processo de medição. É interessante salientar que nessa temperatura em específico houve uma perda de dois corpos de prova que quebraram durante a aferição.

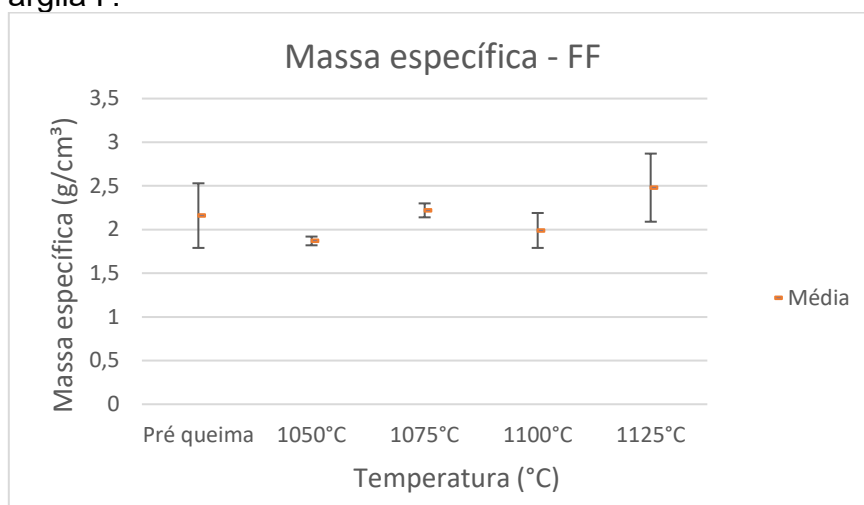
Figura 22 - Massa específica pré-queima (g/cm^3) para formulação primária



Fonte: Da autora

Para a formulação contendo argila F, observa-se (Figura 23) que houve um aumento da ME com o aumento da temperatura de queima, chegando em $2,48 \pm 0,39 \text{ g}/\text{cm}^3$.

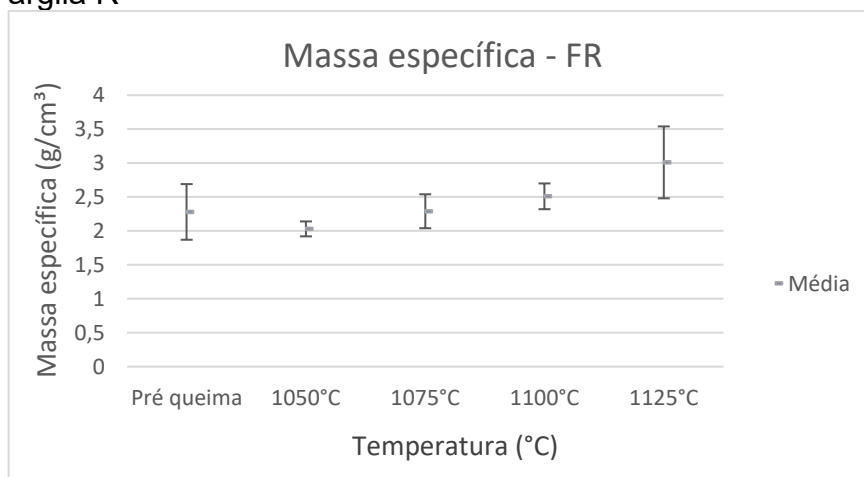
Figura 23 - Massa específica pré-queima (g/cm^3) para formulação com argila F.



Fonte: Da autora

A massa específica da composição FR (Figura 24) apresentou comportamento similar à formulação FF descrita anteriormente. O valor máximo de ME foi de $3,01 \pm 0,53 \text{ g/cm}^3$, que mostra a efetividade no processo de sinterização.

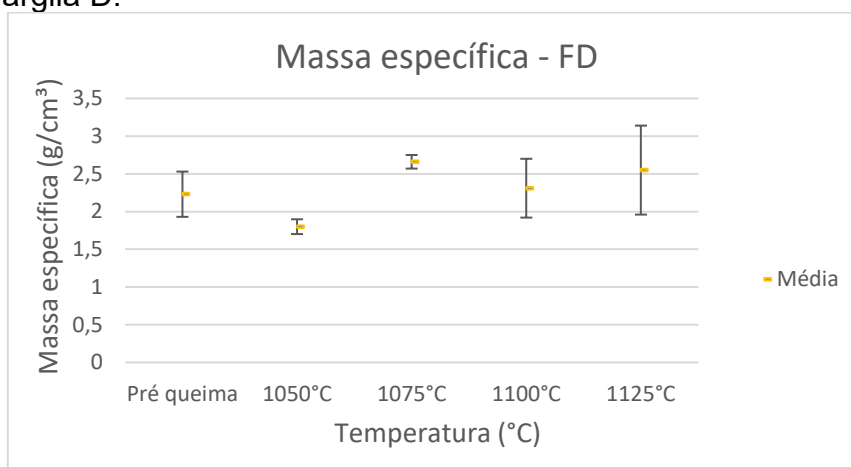
Figura 24 - Massa específica pré-queima (g/cm^3) para formulação com argila R



Fonte: Da autora

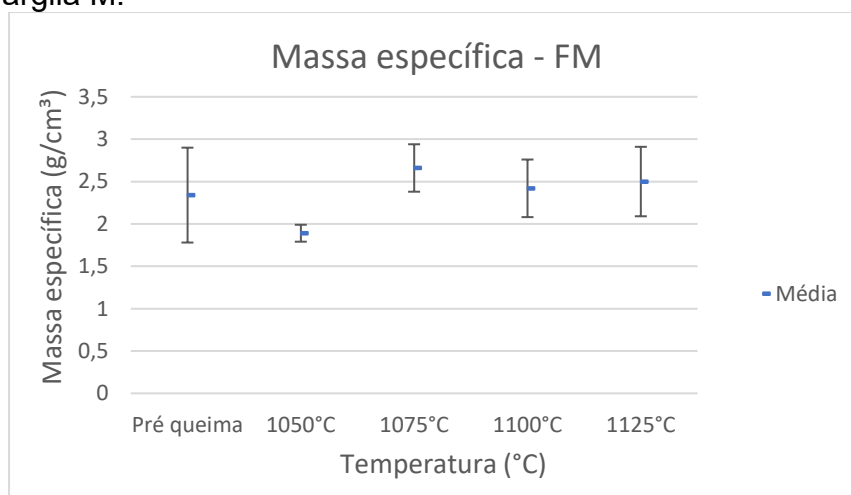
Nota-se que nas composições FD e FM (Figuras 25 e 26) a ME na temperatura de 1125°C , mostraram-se muito semelhantes aos valores de ME atingidos na temperatura de queima de 1075°C , indicando a não efetividade do processo de densificação das amostras. O maior valor para ME da formulação FD foi de $2,66 \pm 0,09 \text{ g/cm}^3$ na temperatura de queima de 1075°C . Já o valor mais alto de ME para a composição FM foi de $2,66 \pm 0,28 \text{ g/cm}^3$ também na temperatura de 1075°C .

Figura 25 - Massa específica pré-queima (g/cm^3) para formulação com argila D.



Fonte: Da autora

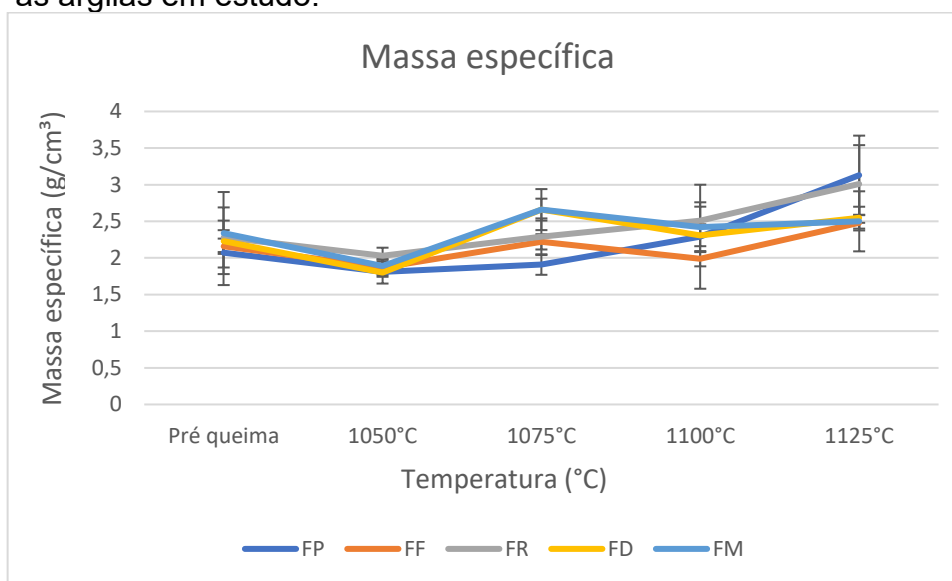
Figura 26 - Massa específica pré-queima (g/cm^3) para formulação com argila M.



Fonte: Da autora

A Figura 27 ilustra todos os valores de ME bem como suas respectivas formulações em função da temperatura de queima.

Figura 27 - Massa específica pré-queima (g/cm^3) para formulação com todas as argilas em estudo.



Fonte: Da autora

Pode-se observar que os valores de ME para corpos de prova à verde (pré queima), variaram de 2,07 a 2,34 g/cm^3 . Tais valores são considerados elevados para fabricação de porcelanatos (1,95 a 2,00 g/cm^3 , segundo Oliveira e Hotza (2015)), portanto, buscou-se outros tipos de produtos que atendessem as normas, além disso, passou-se a observar as propriedades de cerâmicas de revestimentos monoporosas para efeito de comparação.

6.4.2 Absorção de água (AA)

Para o cálculo da absorção de água, utilizou-se a Equação 3. A Tabela 9 mostra as médias e seus respectivos desvios padrões calculados.

Tabela 9 - Valores médios de absorção de água referente às formulações testadas.

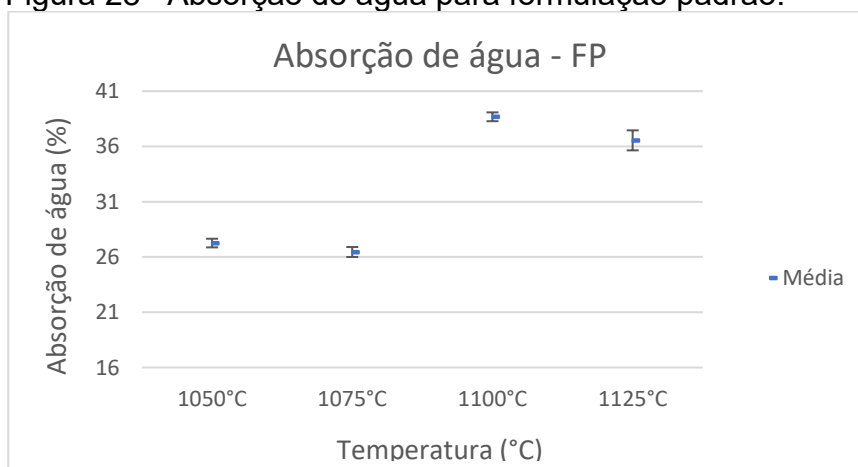
Formulações	1050°C	1075°C	1100°C	1125°C
FP	27,26 ± 0,39	26,45 ± 0,45	38,68 ± 0,40	36,54 ± 0,90
FF	25,25 ± 0,32	24,24 ± 0,53	23,87 ± 0,67	22,00 ± 0,34
FR	24,31 ± 0,32	23,98 ± 0,51	22,51 ± 0,37	21,21 ± 0,26
FD	25,58 ± 0,70	23,55 ± 0,27	23,16 ± 0,32	23,36 ± 0,54
FM	24,39 ± 0,47	23,06 ± 0,21	23,15 ± 0,31	21,98 ± 0,15

Fonte: Da autora.

De uma forma geral, em todos 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, principalmente o aumento da temperatura de queima, visto que são usualmente utilizadas para fabricação de porcelanatos, segundo Menegazzo (2001), temperaturas entre 1190 e 1250 °C. Portanto, a classificação se encaixou em monoporosas.

Pode-se notar que a formulação padrão teve um aumento considerável de AA nas temperaturas de 1100°C e 1125°C (Figura 28), chegando a 36,548% \pm 0,90 na temperatura de 1125°C, o que já era esperado devido a decomposição do amido de milho acrescentado nessas formulações. Por se tratar de matéria orgânica, o amido possui um baixo ponto de fusão (200 graus aproximadamente). Quando a matéria orgânica se decompõe, formam-se poros onde as partículas estavam depositadas, o que garante que a água preencha esses espaços e, conseqüentemente, aumente a absorção de água nessas peças.

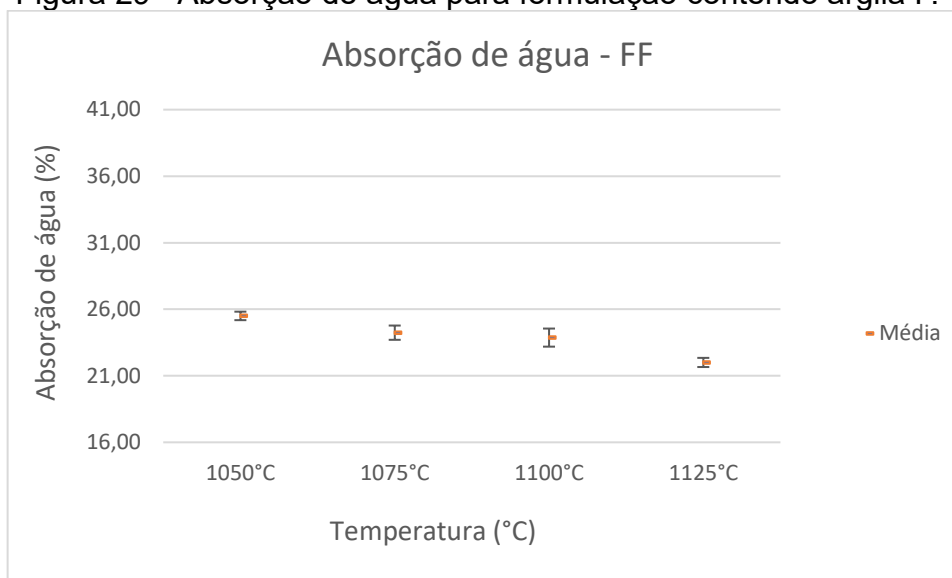
Figura 28 - Absorção de água para formulação padrão.



Fonte: Da autora.

A Figura 29 mostra que a AA para formulações contendo argila F variaram entre 22,003 e 25,25%. Conforme o aumento da temperatura, houve uma diminuição nos valores de AA, no entanto esses valores diminuíram pouco, o que ressalta a necessidade de temperaturas de queima superiores para menores valores de AA.

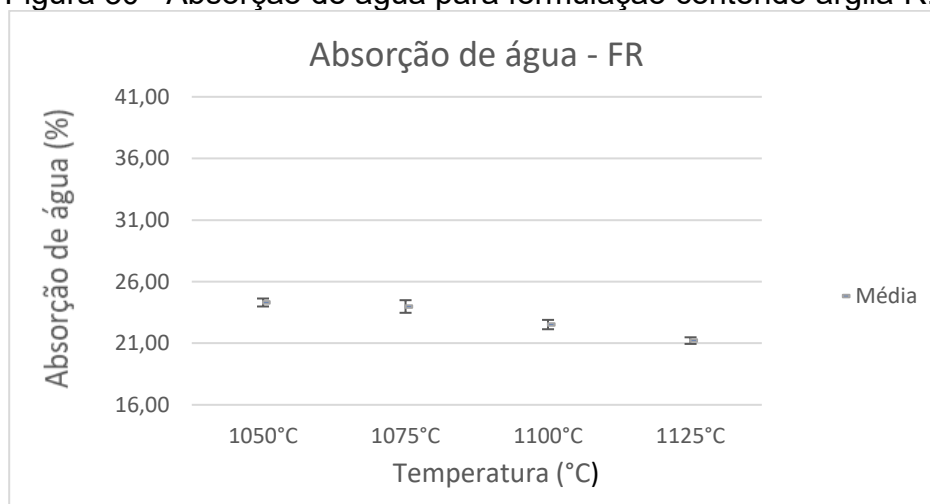
Figura 29 - Absorção de água para formulação contendo argila F.



Fonte: Da autora.

Nota-se na Figura 30 que a formulação FR se comportou de forma parecida à composição FF citada anteriormente, visto que suas composições químicas são muito próximas. A variação de AA para formulações contendo argila R variou de 21,212 a 24,31%.

Figura 30 - Absorção de água para formulação contendo argila R.



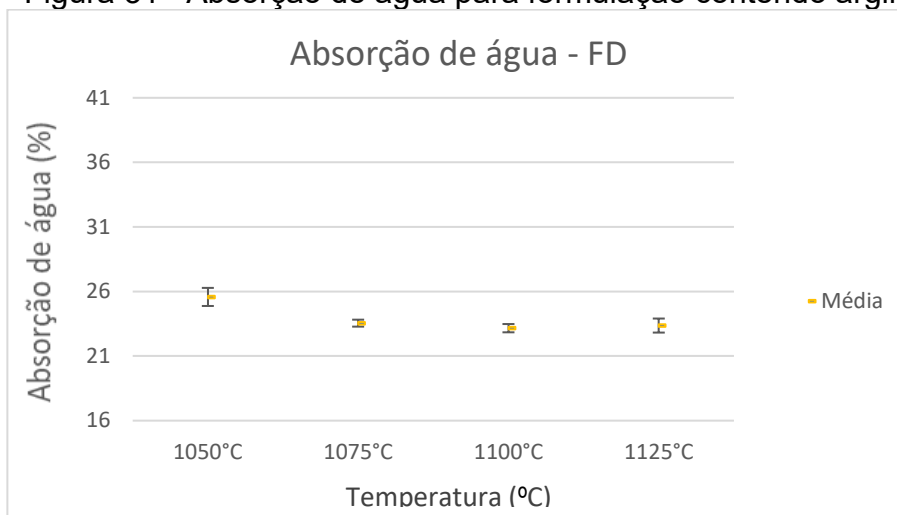
Fonte: Da autora.

Observa-se que houve um decréscimo nos valores de AA em função do aumento da temperatura para praticamente todas as composições, com exceção da FD e FM na temperatura final, tal fato pode ser comprovado pela propagação de trincas visíveis nas peças.

Os valores de AA para FD variaram de 23,16 a 25,58 % (Figura 31), entretanto, após a temperatura de 1075°C é notável que os valores de AA variaram pouquíssimo,

o que pode ser justificado pelo alto teor de quartzo nesse tipo de argila. O quartzo quando em elevadas concentrações, não se dissolve completamente na fase líquida na queima e em decorrência do resfriamento da peça, esse quartzo encontra-se envolto em uma matriz de fase vítrea e cristalina, o que gera tensões de tração que só são aliviadas através da propagação de trincas.

Figura 31 - Absorção de água para formulação contendo argila D.

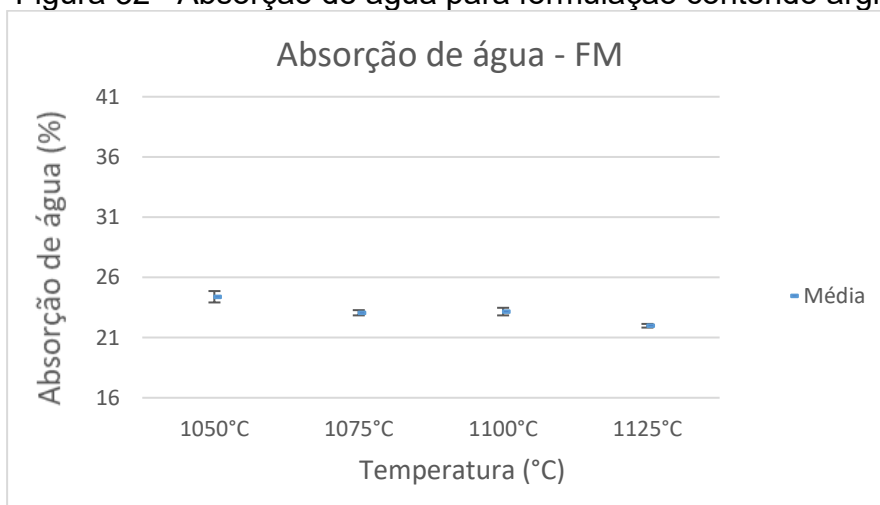


Fonte: Da autora.

A Figura 32 mostra um valor de AA praticamente constante entre as temperaturas de 1075°C e 1100°C, entretanto houve uma queda sutil na última temperatura, indicando que seria interessante temperaturas superiores para mais análises.

Os valores de AA para esse tipo de argila variaram de 21,98 a 24,39%.

Figura 32 - Absorção de água para formulação contendo argila M.

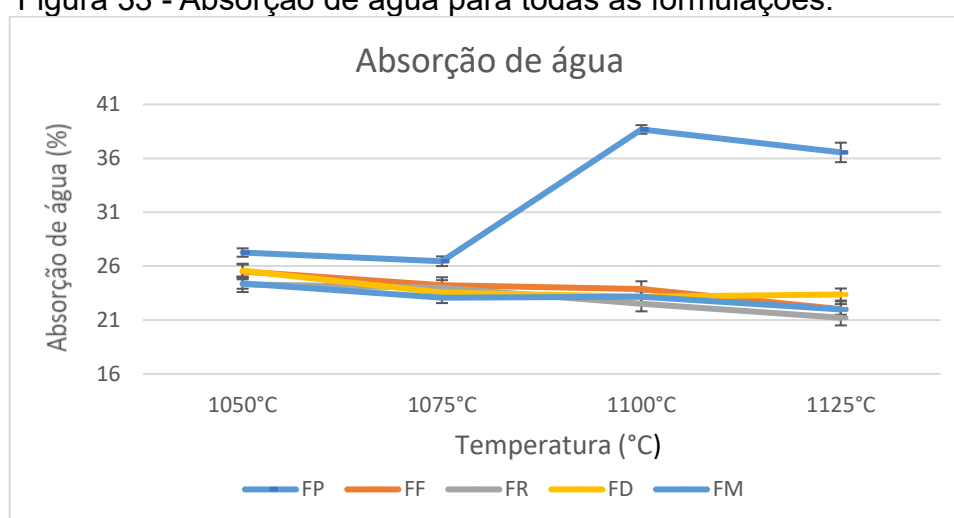


Fonte: Da autora.

O gráfico da Figura 33 ilustra todas as composições e suas respectivas temperaturas de queima, pode-se observar com maior facilidade a desproporcionalidade causada pelo acréscimo de amido na formulação padrão nas duas últimas temperaturas de queima.

Nota-se que a formulação FR apresentou menor AA na temperatura final (21,212%) seguido da composição FF com um valor de AA de 22,003%. Ambas as argilas utilizadas para essas formulações possuem menos quartzo em suas composições.

Figura 33 - Absorção de água para todas as formulações.



Fonte: Da autora.

6.4.3 Massa específica aparente (MEA)

Para o cálculo da MEA, utilizou-se os corpos de prova após a queima, levando-se em consideração o volume dos poros. Os cálculos foram realizados conforme a Equação 4. A Tabela 10 mostra as médias e desvios padrões já calculados.

Tabela 10 - Massa específica aparente (g/cm^3) referente às formulações testadas.

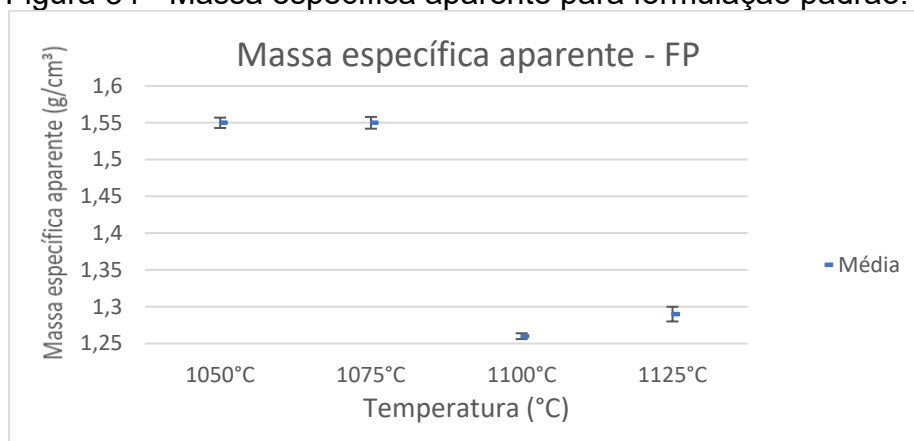
Formulações	1050°C	1075°C	1100°C	1125°C
FP	1,55 ± 0,01	1,55 ± 0,01	1,26 ± 0,01	1,29 ± 0,01
FF	1,59 ± 0,01	1,59 ± 0,01	1,59 ± 0,01	1,66 ± 0,01
FR	1,62 ± 0,01	1,60 ± 0,01	1,63 ± 0,01	1,67 ± 0,01
FD	1,59 ± 0,01	1,62 ± 0,01	1,61 ± 0,01	1,62 ± 0,01
FM	1,61 ± 0,01	1,62 ± 0,01	1,63 ± 0,02	1,62 ± 0,09

Fonte: Da autora

É possível identificar que a formulação padrão apresentou uma queda na MEA nas duas últimas queimas, provenientes do acréscimo de amido de milho, como dito anteriormente.

Tal mudança é melhor exemplificada através da Figura 34, o qual nos mostra que em consequência da decomposição do amido, as amostras tornaram-se com mais volume de poros, desta forma, a MEA caiu drasticamente. Os valores de MEA para a composição FP variaram de 1,26 a 1,55 g/cm³.

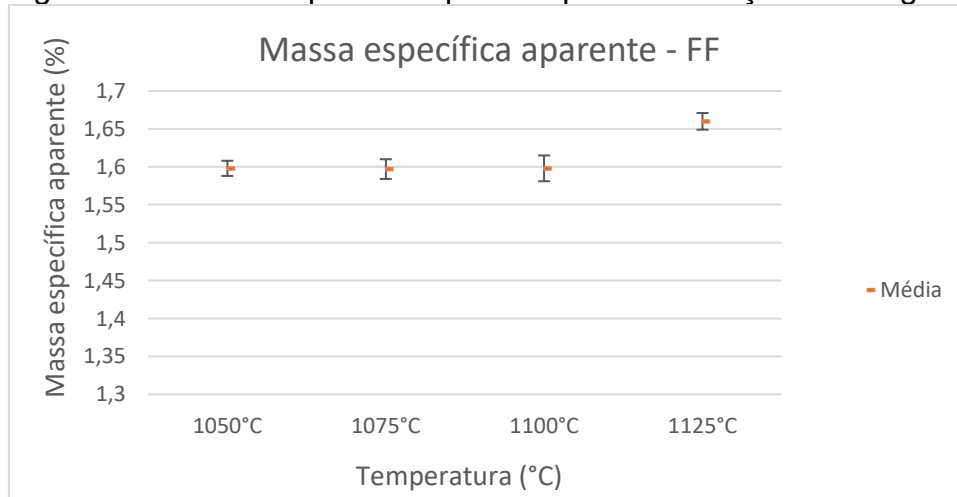
Figura 34 - Massa específica aparente para formulação padrão.



Fonte: Da autora.

Nota-se que a formulação contendo argila do tipo F obteve pouquíssima variação nas três temperaturas iniciais, demonstrando uma maior densificação na temperatura final (Figura 35). Os valores de MEA variaram entre 1,59 e 1,66 g/cm³.

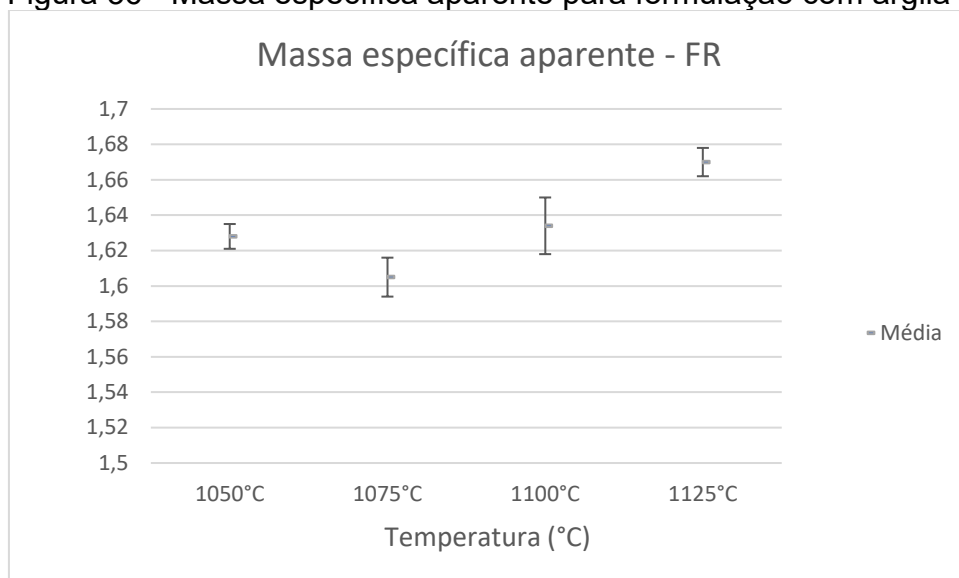
Figura 35 - Massa específica aparente para formulação com argila F.



Fonte: Da autora.

Assim como na composição FF, a formulação contendo argila R variou pouco sua MEA, como mostrado na Figura 36. Essa variação ficou entre os valores de 1,59 e 1,66 g/cm³.

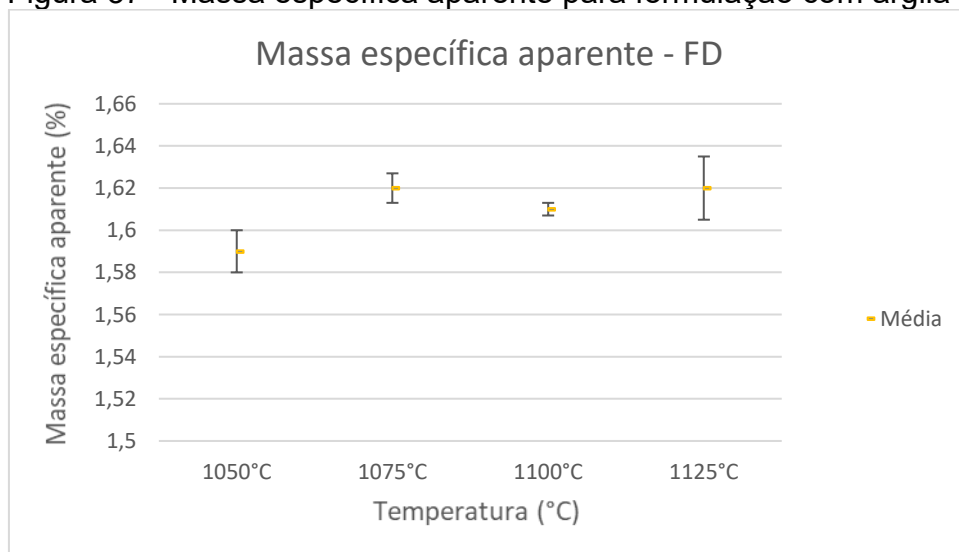
Figura 36 - Massa específica aparente para formulação com argila R.



Fonte: Da autora.

Embora a MEA aumente com o aumento da temperatura, esses valores são muito pequenos. A Figura 37 mostra que para FD, a MEA também permaneceu quase inalterada, variando entre 1,53 e 1,62 g/cm³.

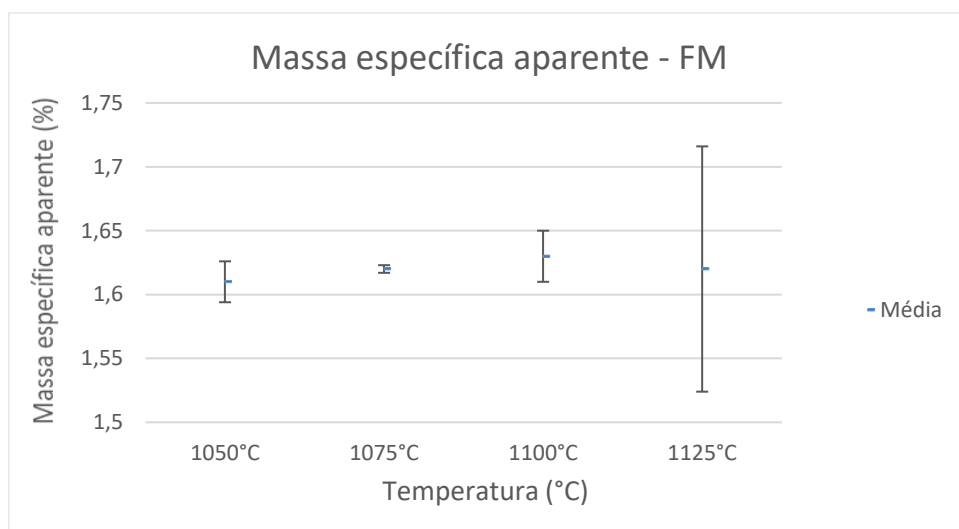
Figura 37 - Massa específica aparente para formulação com argila D.



Fonte: Da autora.

A Figura 38 mostra valores de MEA para formulação contendo argila tipo M. Embora haja uma tendência ao aumento da MEA em função do aumento da temperatura de queima, é possível notar que esse aumento é mais evidente na temperatura final.

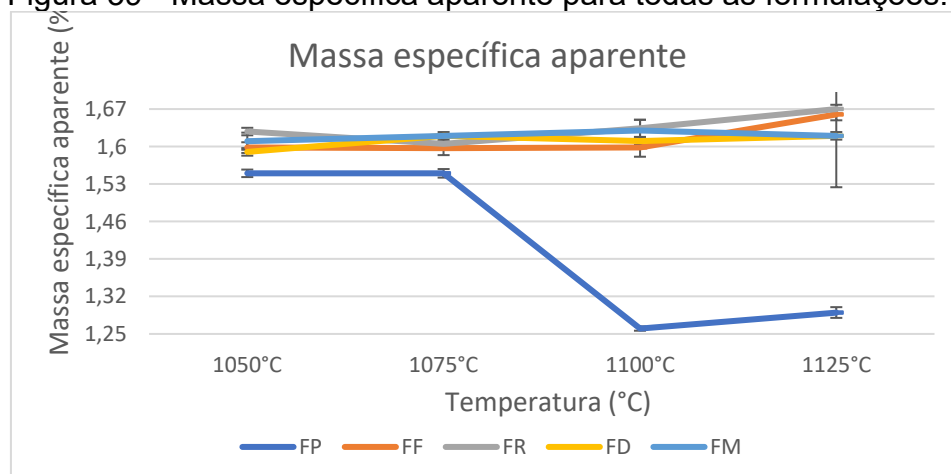
Figura 38 - Massa específica aparente para formulação com argila D



Fonte: Da autora.

Nota-se, de acordo com a Figura 39, que as formulações contendo argilas F e R se mostraram mais densas que as demais, entretanto, o intervalo de massa específica aparente continuou inferior aos valores típicos para fabricação de revestimento poroso (entre 1,90 e 2,00 g/cm³) de acordo com Zauberas e Riella, (2001).

Figura 39 - Massa específica aparente para todas as formulações.



Fonte: Da autora.

6.4.4 Porosidade aparente (PA)

Os dados demonstrados na Tabela 11 são referentes às médias e desvios padrões dos valores de porosidade aparente para todas as formulações em estudos. Esses valores foram calculados através da Equação 5.

Nota-se que assim como as demais propriedades, as formulações contendo argilas tipo F e R demonstraram terem menores valores de PA em relação as demais. No entanto, todos os valores médios de PA estão superiores aos valores normativos (entre 10 e 20%), o que mostra a não efetividade da confecção dos corpos de prova.

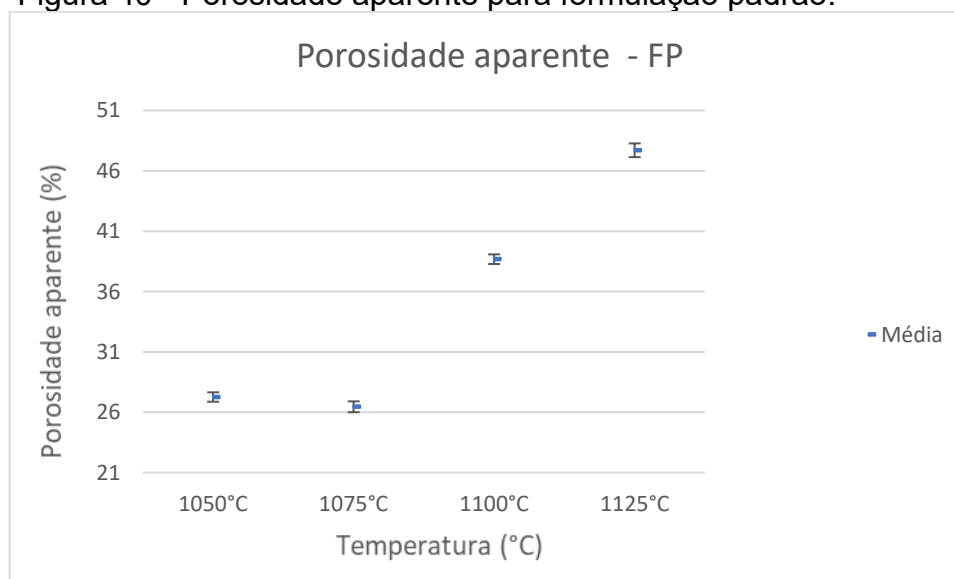
Tabela 11 - Valores médios de porosidade aparente das formulações testadas.

Formulações	1050°C	1075°C	1100°C	1125°C
FP	42,27 ± 0,54	41,13 ± 0,48	48,83 ± 0,39	47,70 ± 0,57
FF	40,76 ± 0,24	38,72 ± 0,53	38,14 ± 0,67	36,55 ± 0,57
FR	39,57 ± 0,34	38,52 ± 0,56	36,79 ± 0,27	35,43 ± 0,28
FD	40,71 ± 0,64	38,09 ± 0,27	37,40 ± 0,42	37,85 ± 0,52
FM	39,47 ± 0,37	37,55 ± 0,28	36,01 ± 0,73	36,71 ± 0,26

Fonte: Da autora

Como esperado, a formulação padrão demonstrou os maiores valores de PA nas duas últimas temperaturas (Figura 40), coincidindo com as demais propriedades citadas anteriormente. Sua variação ficou entre os valores 41,132 e 48,83%.

Figura 40 - Porosidade aparente para formulação padrão.

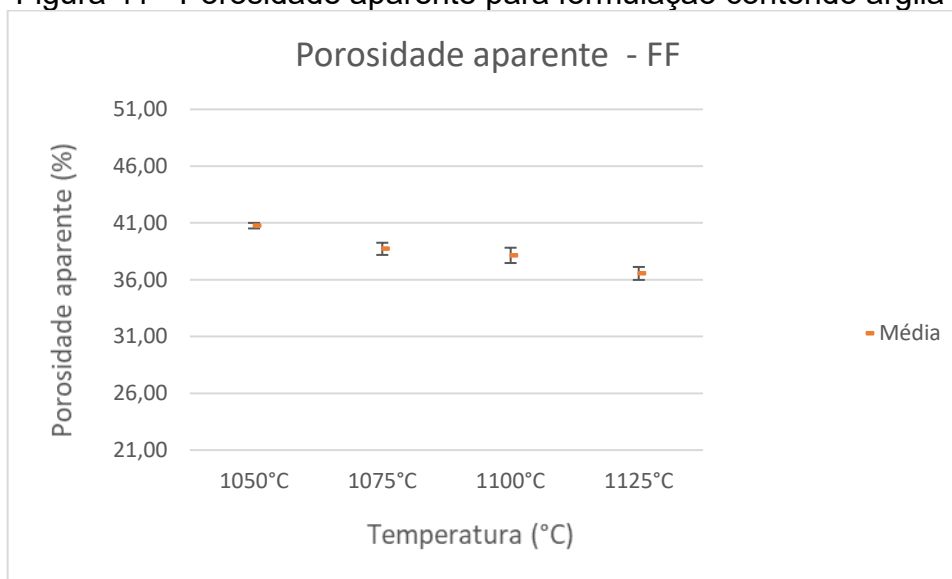


Fonte: Da autora.

A formulação contendo argila do tipo F demonstrou uma leve queda na PA com o aumento da temperatura, como mostrado na Figura 41. Seus valores variaram de 40,76 a 36,554%.

O comportamento da PA em função da temperatura se assemelha a AA, ambos os casos houve uma diminuição, ainda que leve, dos valores ao aumentar a temperatura de queima. No entanto, tais valores são muito pequenos e mostram a não efetividade na etapa de queima dos corpos de prova.

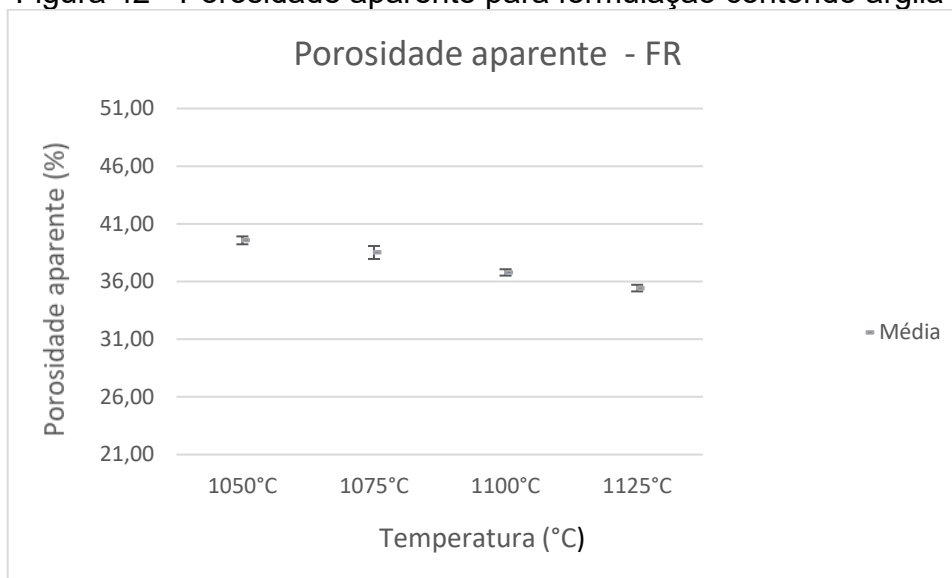
Figura 41 - Porosidade aparente para formulação contendo argila F.



Fonte: Da autora.

A Figura 42 ilustra o comportamento da PA referente à composição FR, observa-se que sua variação ficou entre 35,43 e 39,57%. Dentre todas as formulações, a composição FR demonstrou menor PA, coincidindo com uma menor AA também.

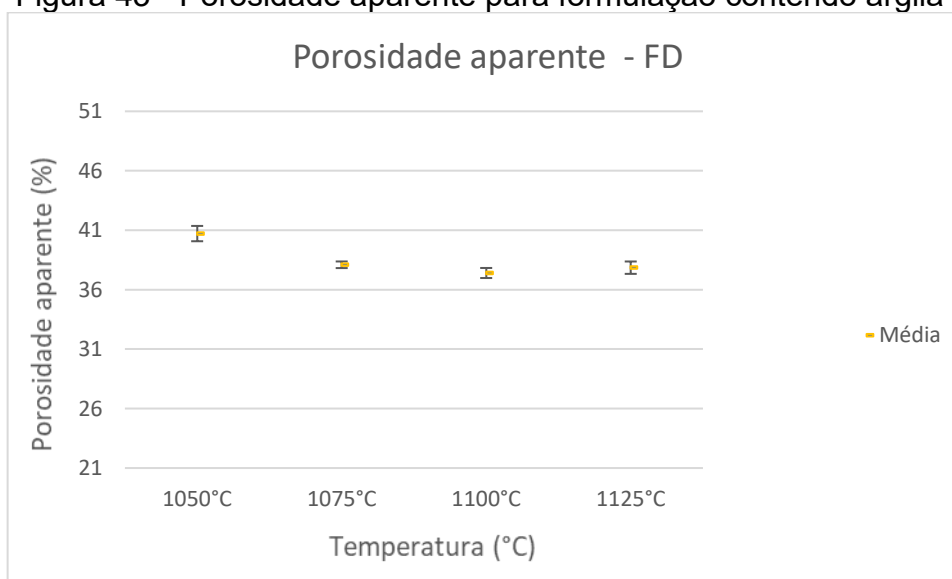
Figura 42 - Porosidade aparente para formulação contendo argila R.



Fonte: Da autora.

Nota-se que a formulação FD demonstrou um comportamento praticamente constante entre as três últimas temperaturas, o que demonstra que provavelmente as peças possuem micro trincas internas que podem ser justificadas pela expansão linear nesse tipo de argila. Os valores de PA para a formulação FD variaram de 37,40 a 40,718%.

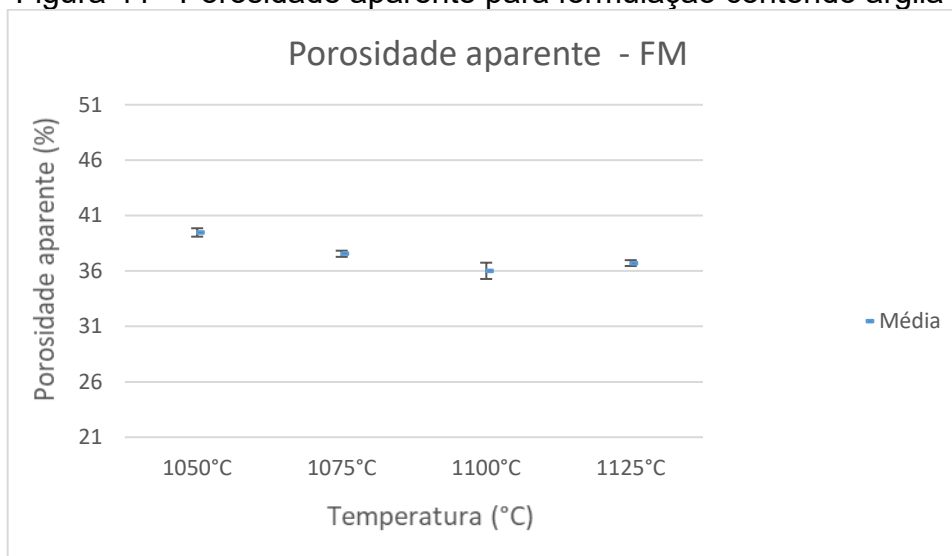
Figura 43 - Porosidade aparente para formulação contendo argila D.



Fonte: Da autora.

A porosidade aparente para FM, como mostrado na Figura 44, não obteve diminuições significativas com o aumento da temperatura, o que pode ser justificado pelo alto teor de quartzo presente na argila M. Para maiores discussões, seriam necessárias temperaturas de queima superiores para o estudo do comportamento da porosidade aparente e absorção de água. Seus valores de PA ficaram entre 39,47 e 36,015%.

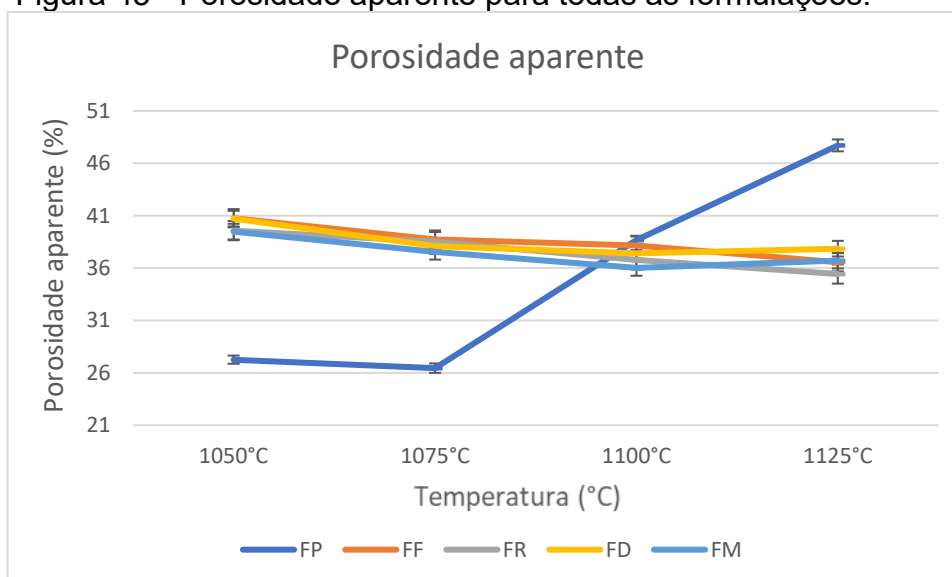
Figura 44 - Porosidade aparente para formulação contendo argila M.



Fonte: Da autora.

A Figura 45 mostra a porosidade para todas as formulações, a fim de uma melhor análise visual e comparativa entre as argilas utilizadas.

Figura 45 - Porosidade aparente para todas as formulações.



Fonte: Da autora.

O comportamento da PA em função da temperatura se assemelha a AA, ambos os casos houve uma diminuição, ainda que leve, dos valores ao aumentar a temperatura de queima.

A expansão dos corpos de prova gera modificações em sua estrutura e ocasiona o aparecimento de poros e trincas em seu interior. Dessa forma, as peças que apresentaram maiores valores de expansão linear corresponderam às com maiores percentuais de porosidade aparente, com exceção da expansão linear da FR que será discutida posteriormente.

6.4.5 Retração linear de queima (RL)

Para avaliação da retração sofrida pelas peças, utilizou-se a forma linear, considerando apenas o comprimento, visto que o comprimento representa a dimensão de maior interesse.

O cálculo foi feito utilizando a Equação 6 e os resultados referente as médias e desvios padrões encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12 - Valores médios de retração linear (%) para formulações testadas em função da temperatura de queima.

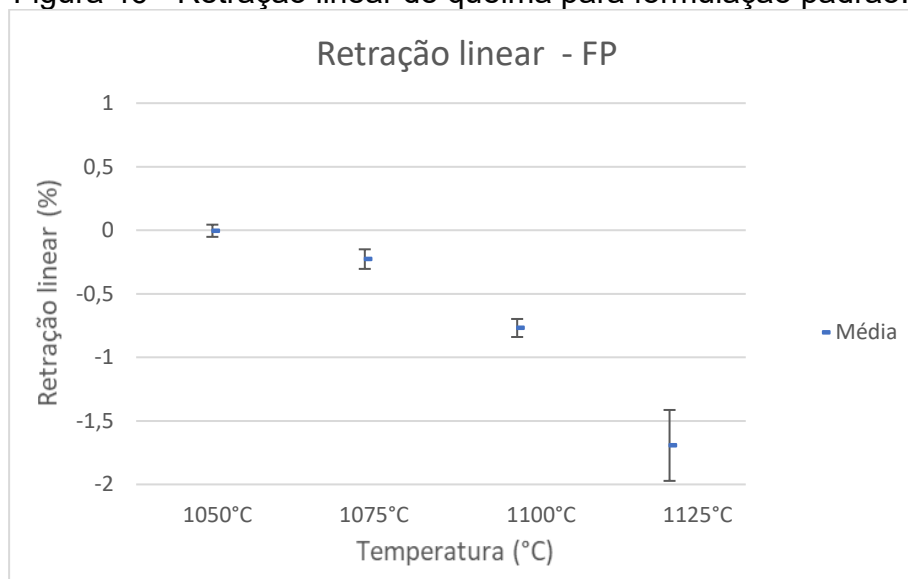
Formulações	1050°C	1075°C	1100°C	1125°C
FP	- 0,004 ± 0,048	- 0,227 ± 0,077	- 0,769 ± 0,071	- 1,693 ± 0,279
FF	0,210 ± 0,080	0,125 ± 0,100	0,107 ± 0,071	- 0,043 ± 0,219
FR	0,280 ± 0,010	0,199 ± 0,109	0,157 ± 0,155	- 0,484 ± 0,246
FD	0,393 ± 0,119	0,209 ± 0,084	0,024 ± 0,129	- 0,228 ± 0,276
FM	0,449 ± 0,048	0,313 ± 0,062	0,024 ± 0,124	- 0,133 ± 0,082

Fonte: Da autora.

Pode-se perceber que as peças referentes à composição FP apresentaram valores negativos de RL, o que indica que essas peças sofreram expansão linear após a queima. Essa expansão torna-se bem mais proeminente nas duas últimas temperaturas, as quais foram adicionados o amido de milho. Além disso, a expansão pode estar relacionada a homogeneização insuficiente das formulações.

A Figura 46 mostra a expansão sofrida por esse tipo de formulação, onde os valores variaram de -0,004 a -1,693%.

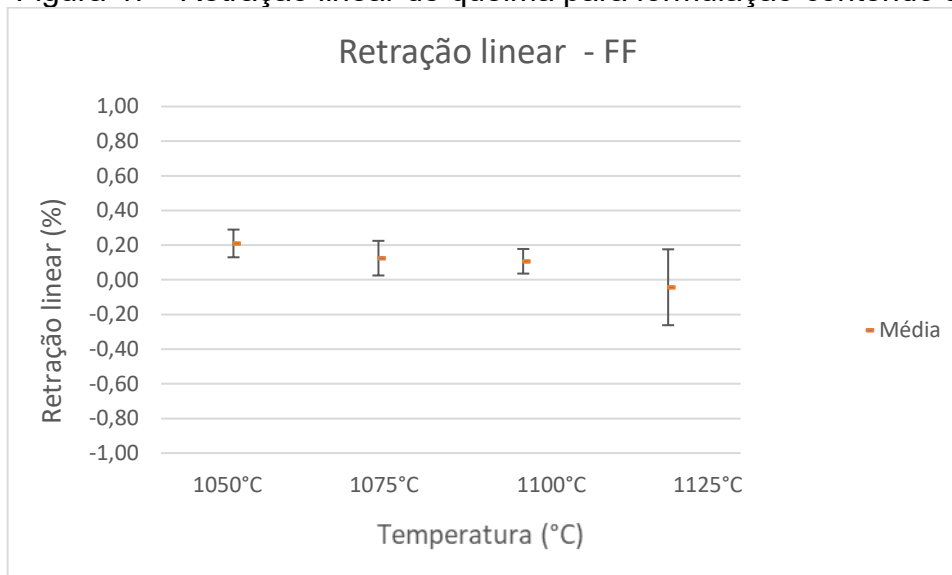
Figura 46 - Retração linear de queima para formulação padrão.



Fonte: Da autora.

A Figura 47 mostra que para a formulação FF, houve um decréscimo constante da RL com o aumento da temperatura de queima.

Figura 47 - Retração linear de queima para formulação contendo argila F.

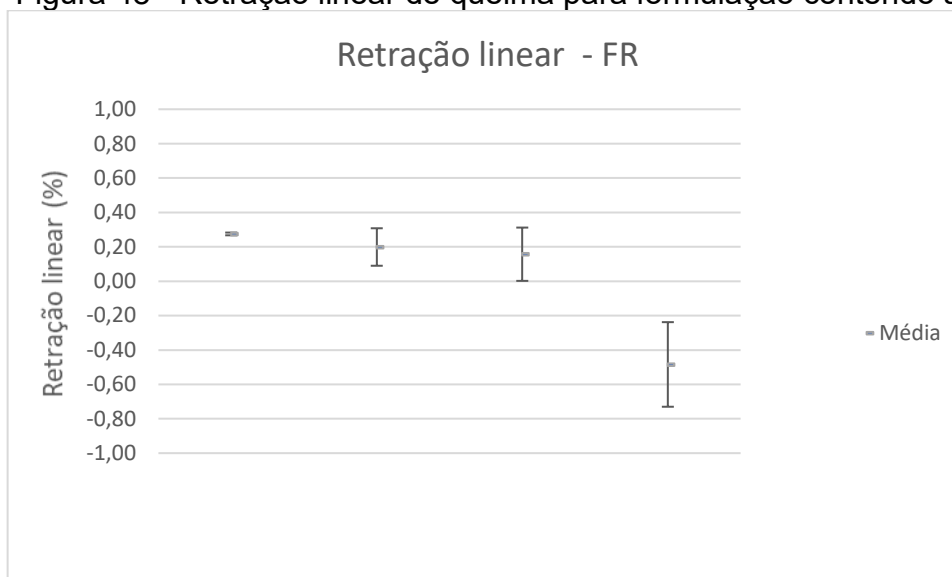


Fonte: Da autora.

Nota-se que a RL da composição FR na temperatura final tornou-se negativa, isso quer dizer que houve uma expansão nas peças cerâmicas dessa formulação. Essa expansão é ocasionada pela quantidade inferior a recomendada de carbonato

de cálcio para cerâmicas porosas (entre 10 a 16%). Dessa forma, o produto pode ter apresentado uma capacidade de hidratação muito maior que o esperado, o que ocorre expansão por umidade (MARINO; BOSCHI, 1998). Entretanto, em função dos valores de AA e PA para esse tipo de formulação estarem muito próximos a valores da formulação contendo argila tipo F e ambas serem praticamente iguais em relação a composição química, os valores de RL na última queima não condizem com suas propriedades, portanto conclui-se que houve erros humanos na aferição do comprimento das peças após a queima de 1125 °C.

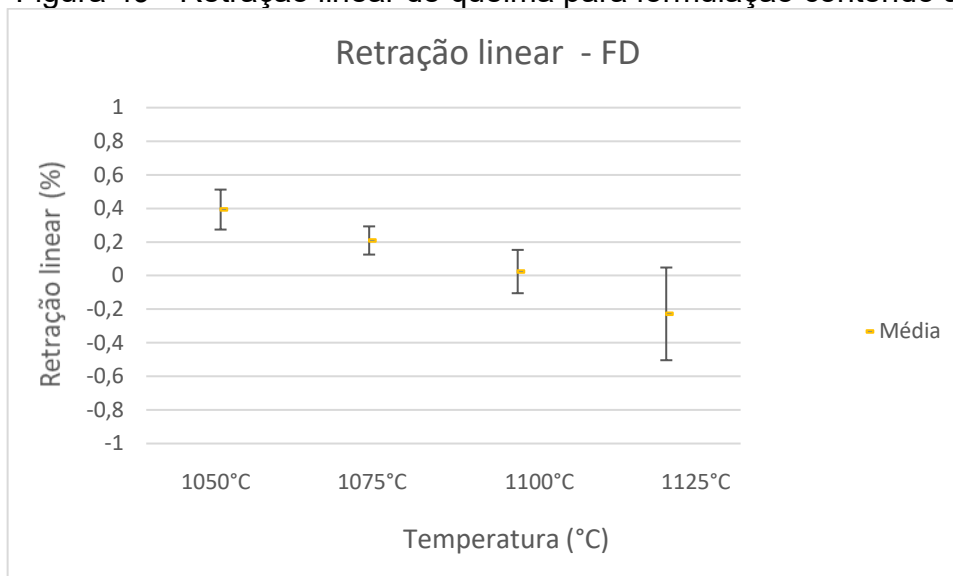
Figura 48 - Retração linear de queima para formulação contendo argila R.



Fonte: Da autora.

Na Figura 49 nota-se que a formulação FD também sofreu expansão na última temperatura. Nesse caso uma expansão justificável e condiz com os valores de AA e PA apresentadas para essa formulação. Além disso, em temperaturas inferiores a 1100 °C, a RL e a AA diminuem com o aumento de quartzo, e sabe-se que a argila tipo D possui quantidade de quartzo maior que as duas últimas argilas utilizadas para FF e FR.

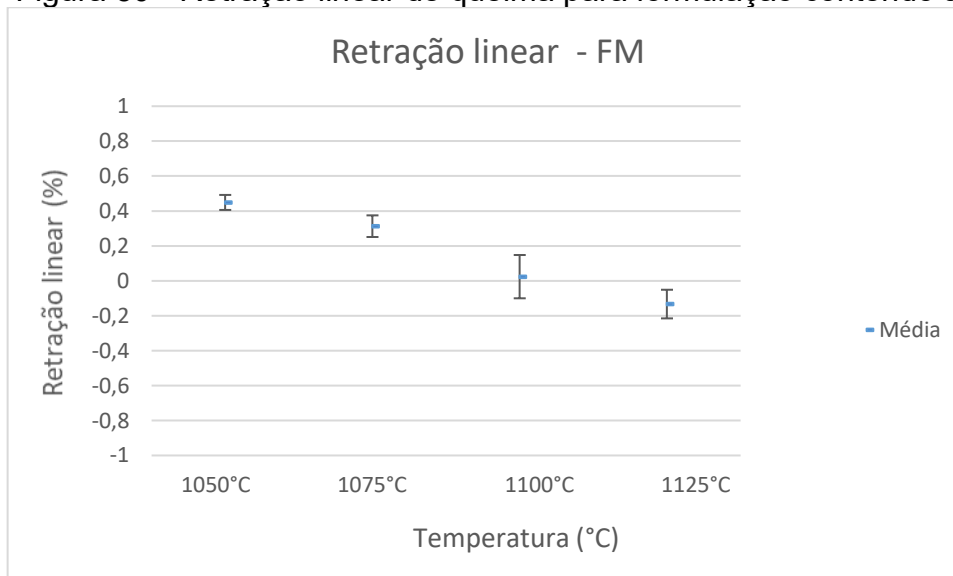
Figura 49 - Retração linear de queima para formulação contendo argila D.



Fonte: Da autora.

Nota-se (Figura 50) que houve um caso semelhante ao citado anteriormente com a RL da FM. O que pode ser também justificado pela porcentagem de quartzo nesse tipo de argila.

Figura 50 - Retração linear de queima para formulação contendo argila M.

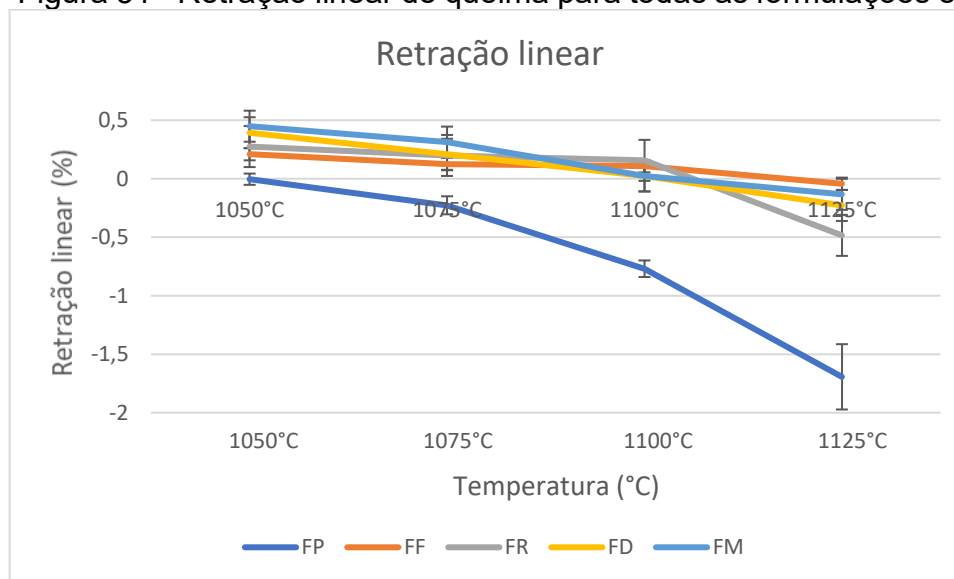


Fonte: Da autora.

O gráfico da Figura 51 mostra todas as formulações, bem como as temperaturas de queima e os resultados da RL. Nota-se que para a temperatura de 1125 °C todas as peças sofreram expansão. Essa expansão tem como resultado uma

elevação do volume de poros e trincas no interior das peças e, por consequência, aumenta a AA. Portanto é justificável os valores de AA permanecerem praticamente constantes na temperatura de 1125 °C. Além disso, essa expansão pode interferir nas propriedades mecânicas da peça, visto que aumenta sua porosidade, implicando a necessidade de modificações nos parâmetros de produção dessas peças.

Figura 51 - Retração linear de queima para todas as formulações em estudo.



Fonte: Da autora

6.4.6 Curvas de gresificação

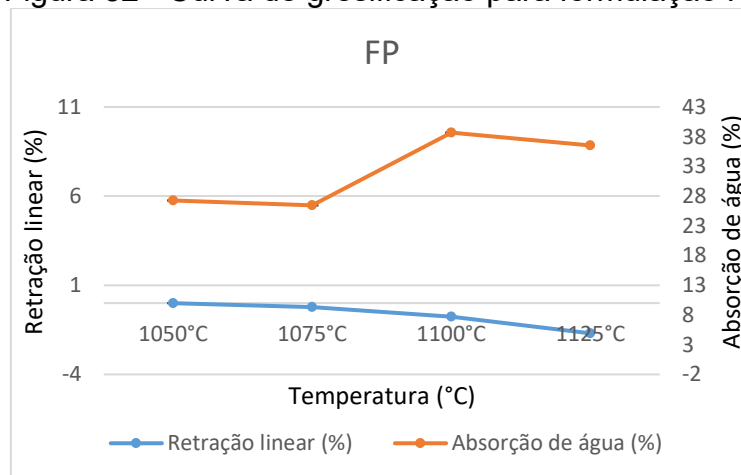
6.4.6.1 Formulação padrão

A composição FP foi uma formulação adotada para fins de comparação com as demais temperaturas estudadas. No entanto, essa formulação apresentou problemas de fragilidade e houve a necessidade de acrescentar amido de milho em alguns corpos de prova nas temperaturas finais. Por conta desse acréscimo, as peças apresentaram poros por consequência da decomposição desse amido e, conseqüentemente, uma elevada absorção de água.

A Figura 52 apresenta a curva de gresificação para a formulação FP, a qual nos permite observar que houve uma elevada absorção de água nas duas últimas temperaturas de queima por consequência do amido de milho acrescentado na formulação.

O menor valor de AA correspondeu a $26,45 \pm 0,45\%$ na queima de $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$, valor que está dentro dos parâmetros para monoporosa (acima de 10%). Já o maior valor correspondeu a $38,68 \pm 0,4\%$ na temperatura de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Apesar do valor permanecer dentro dos parâmetros, houve um aumento significativo que pode ser prejudicial à resistência mecânica da peça.

Figura 52 - Curva de gresificação para formulação FP.



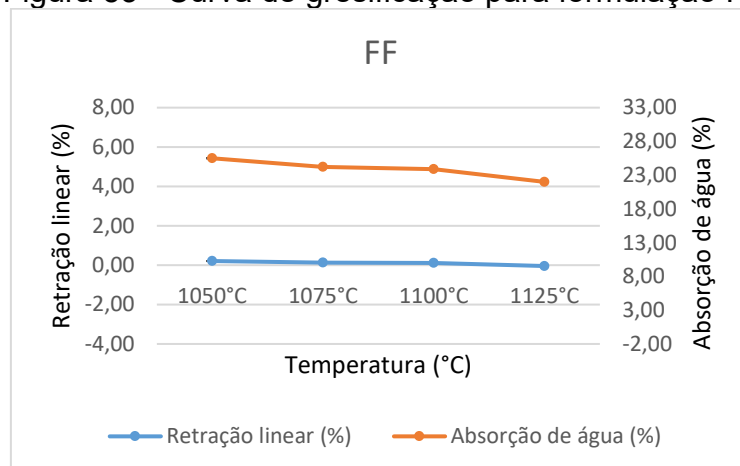
Fonte: Da autora.

Como já esperado, a retração linear apresentou valores negativos por consequência do amido utilizado, esse valor negativo indica expansão dos corpos de prova após a sinterização. Tal expansão em excesso é prejudicial, visto que aumenta o volume de poros e trincas no interior das peças, o que pode fragilizar as mesmas. O valor máximo dessa expansão correspondeu a $-1,693 \pm 0,279\%$ na temperatura de $1125\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esse fator implica na necessidade de modificações nos parâmetros de fabricação dos corpos de prova.

6.4.6.2 Formulação utilizando argila tipo F

A Figura 53 indica que a absorção de água para formulação FF demonstrou valores decrescentes com o aumento da temperatura de queima. O menor valor compreende a $22,003 \pm 0,343\%$ e está dentro das normas para monoporosas.

Figura 53 - Curva de gresificação para formulação FF.



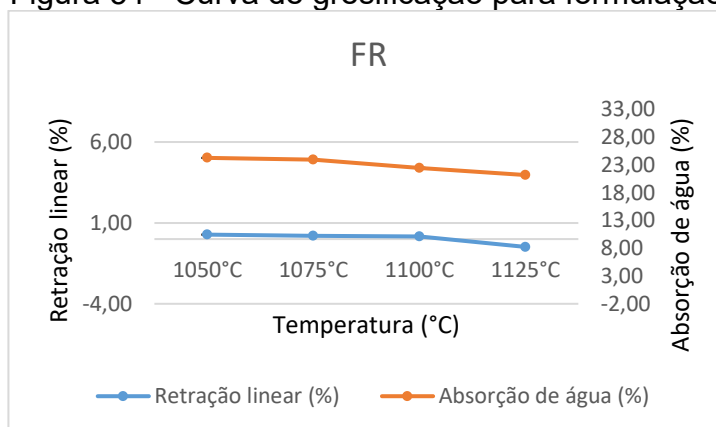
Fonte: Da autora

No entanto, como pode-se observar, a retração linear permaneceu praticamente a mesma com o aumento da temperatura. Na temperatura de 1125 °C houve uma expansão dos corpos de prova, tal expansão apesar de pequena não é interessante pois podem surgir trincas prejudiciais a resistência mecânica do material. O mínimo valor de retração linear foi de $0,107 \pm 0,071\%$ na temperatura de 1100 °C, valor dentro de padrões normativos para monoporosas (inferior a 1,5%)

6.4.6.3 Formulação utilizando argila tipo R

Analisando a Figura 54 é possível notar que assim como a formulação FF citada anteriormente, a composição FR se comportou de forma similar na AA. Seus valores diminuíram com o aumento da temperatura, sendo $21,212 \pm 0,268\%$ seu valor mínimo na temperatura de 1125 °C.

Figura 54 - Curva de gresificação para formulação FR.



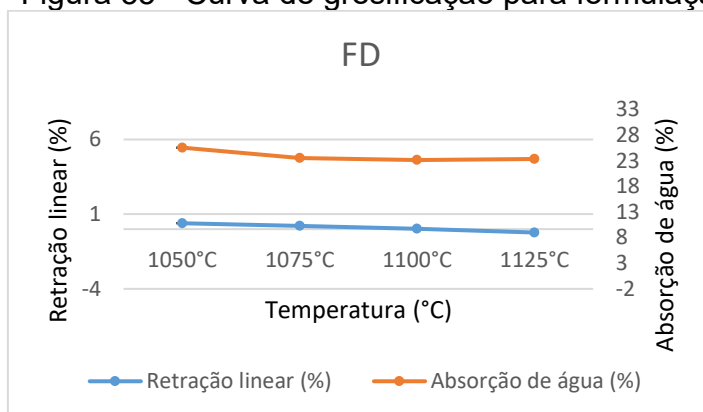
Fonte: Da autora.

Entretanto, os valores referentes a RL na temperatura de 1125 °C não condizem com resultados de AA descritos anteriormente. Na temperatura de 1125 °C houve uma expansão linear cujo valor médio foi de $-0,484 \pm 0,246\%$. Para tal expansão, a AA nessa temperatura deveria aumentar em consequência da formação de poros no interior das peças. Contudo a AA diminuiu, demonstrando que provavelmente houve erros na aferição de medidas da RL nessa temperatura.

6.4.6.4 Formulação utilizando argila tipo D

A curva de gresificação da formulação FD (Figura 55) nos mostra que a AA caiu na temperatura de queima de 1075 °C, permaneceu quase constante na queima de 1100 °C, com uma leve diminuição e subiu ligeiramente na temperatura de 1125 °C, chegando no valor médio de $23,363 \pm 0,544$.

Figura 55 - Curva de gresificação para formulação FD.



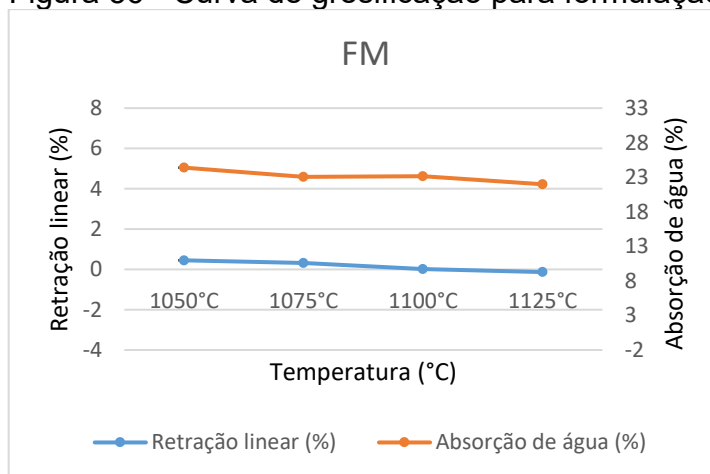
Fonte: Da autora.

Ainda analisando a curva de gresificação da formulação FD, é possível notar que a RL na temperatura final atingiu valores negativos, indicando expansão. Tal valor condiz com o aumento da AA nessa temperatura por consequência de poros formados durante a expansão. O valor médio para a expansão linear foi de $0,228 \pm 0,276\%$.

6.4.6.5 Formulação utilizando argila tipo M

Analisando a Figura 56, observa-se que a AA na temperatura de 1100 °C obteve um ligeiro aumento em relação a temperatura anterior, no entanto, na temperatura de queima de 1125 °C houve uma notável diminuição, chegando no valor médio de $21,982 \pm 0,153\%$.

Figura 56 - Curva de gresificação para formulação FM.



Fonte: Da autora.

Em relação a RL, observa-se que para as três primeiras temperaturas houveram uma leve diminuição, no entanto na temperatura de 1125 °C houve uma pequena expansão linear, chegando no valor médio de $0,133 \pm 0,082\%$.

Para todas as formulações estudadas, na temperatura de queima de 1125 °C as peças sofreram expansão linear. Apesar de expandirem, os valores (com exceção das amostras contendo amido) não foram tão significativos. Seria necessário queimas em temperaturas superiores para um estudo mais detalhado dessa expansão linear.

O não cruzamento das curvas que compõem a curva de gresificação indicam que a sinterização não foi atingida completamente, o que corrobora com a ideia de que se precisaria de novos testes, em mais altas temperaturas (MELCHIADES; QUINTEIRO; BOSCHI, 1996).

6.4.7 Análise visual

6.4.7.1 Argilas *in natura*

De acordo com a Figura 57 é possível notar que as argilas se assemelham em relação a coloração. A argila M é mais escura que as demais por conter maiores porcentagens de óxido de titânio em sua composição. Nota-se que as argilas F e R são extremamente parecidas não apenas perante sua composição, como também a coloração que ambas apresentam. É possível evidenciar que a argila F é ligeiramente mais clara em relação à R, no entanto tal diferença é mais visível a olho nu, sendo quase imperceptível em fotos. As cores naturais são influenciadas pelo ambiente de formação das argilas, assim como pela presença de matéria orgânica das mesmas.

Figura 57 - Análise visual dos tipos de argila cominuídos.



Fonte: Da autora.

6.4.7.2 Formulações

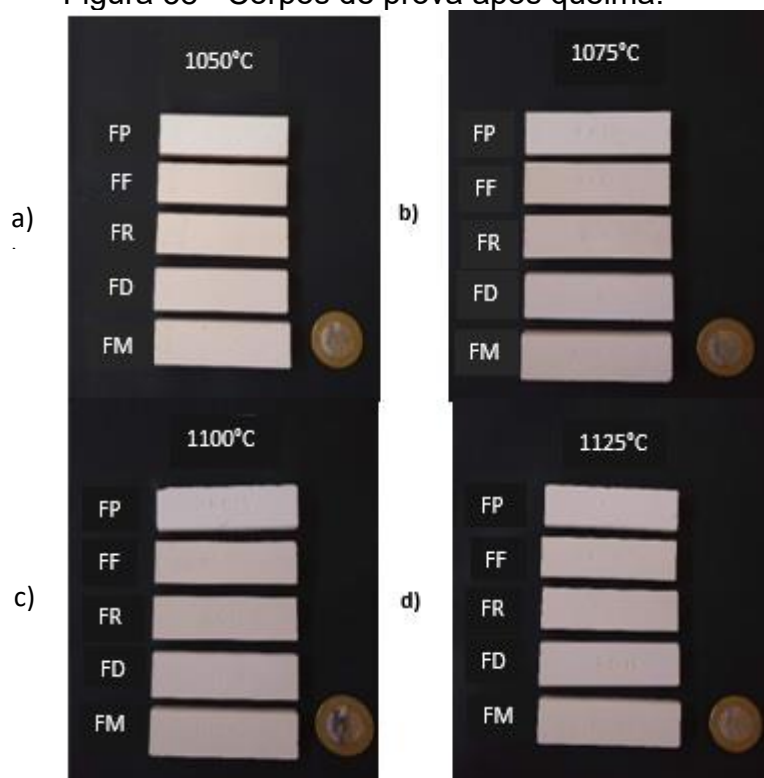
As formulações quando submetidas à queima não apresentaram variações significativas em relação a coloração, como pode-se observar na Figura 58.

O caulim incorporado na formulação padrão demonstrou a coloração mais clara entre as demais, no entanto, as peças tornaram-se frágeis e de difícil manuseio.

Como mostrado anteriormente, a argila M apresentou a coloração mais escura, entretanto não houve notável diferença na FM após a queima. Tal fator é justificado em consequência do talco e o óxido de zinco empregados nas formulações, visto que favorecem a brancura da peça.

Percebe-se que mesmo com o aumento da temperatura de queima, não houve mudanças significativas nas colorações, em função da sinterização não ter sido completa e dos óxidos não terem reagido totalmente.

Figura 58 - Corpos de prova após queima.



Fonte: Da autora.

Legenda: a) Amostras após queima à 1050°C.

b) Amostras após queima à 1075°C.

c) Amostras após queima à 1100°C.

d) Amostras após queima à 1125°C.

A formulação padrão, como descrita anteriormente, resultou em peças com baixa resistência mecânica a verde e de difícil manuseio. A Figura 59 mostra que mesmo após acrescentar o amido na formulação, as peças demonstraram fragilidade e porosidade elevada que se acentuaram no manuseio das etapas anteriores à queima.

Figura 59 - FP com extremidade lascada devido à fragilidade.



Fonte: Da autora.

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).

7 CONCLUSÕES

Com base nos resultados coletados no presente trabalho, pode-se concluir, até o presente momento, que:

- a) A formulação padrão demonstrou valores superiores para AA, PA, além de uma expansão linear para amostras contendo caulim. Portanto, as argilas demonstraram serem boas substitutas para o caulim utilizado.
- b) Dentre as argilas utilizadas em substituição ao caulim, a argila tipo R demonstrou uma AA mais próximo ao valor normativo.
- c) A pressão utilizada para conformação dos corpos de prova demonstrou ser insuficiente para o adequado empacotamento das partículas, que resultaram em poros elevados e a fragilidade das peças da composição FP.
- d) Concluiu-se ainda que são matérias-primas que podem ser consideradas para a formulação de Monoporosas, mas que carecem de continuidade em sua caracterização, buscando refazer alguns ensaios e realizar novos, em temperaturas mais elevadas.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em decorrência da pandemia do Covid-19 que se estende desde março de 2020 até agora (julho de 2021), não foi possível a realização dos ensaios de resistência mecânica das peças (fator importantíssimo para a classificação do produto), visto que os equipamentos necessários para tais realizações se encontram em outra instituição com restrições e normas de segurança contra o vírus. Tais equipamentos estavam indisponíveis em tempo hábil para a finalização deste trabalho.

Para trabalhos futuros, sugere-se que sejam realizados ensaios de resistência mecânica à flexão e os resultados sejam comparados à norma ABNT NBR 13818.

Não somente, sugere-se que a pressão de prensagem seja superior a utilizada a fim da diminuição porosidade dos corpos de prova, que demonstraram muito superiores aos valores normativos.

Sugere-se, também, a reformulação das massas cerâmicas com adição de maiores quantidades de materiais fundentes.

Buscou-se, frente às dificuldades enfrentadas, encontrar soluções para a finalização do trabalho e explorar a interpretação de resultados, o que colaborou imensamente com a formação técnico acadêmica da mestranda.

REFERÊNCIAS

- ALBERO, J.L.A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte I: O preenchimento das cavidades do molde. **Cerâmica Industrial**, Valência, v. 5, n. 5, p. 23-28, set /out. 2000.
- ALBERS, A. P. F.; RESTIVO, T. A. G.; PAGANO J. L.; BALDO, J. B. Influência dos carbonatos no gradiente de temperatura de um revestimento cerâmico monoporoso e respectiva difusividade térmica. **Cbecimat**, Natal, p. 370-375, nov. 2002.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. **ABCERAM. NBR 15463**: Cerâmica no Brasil. São Paulo: ABCERAM 2016. Disponível em: abceram.org.br/processo-de-fabricacao. Acesso em: 02 abr. 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13818**: placas cerâmicas para revestimento: especificação e método. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15463**: placas cerâmicas para revestimento - Porcelanato. Rio de Janeiro: 2013. 10 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6459**: solo – determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7180:2016**: solo – determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.
- ARANTES, F. J. S. **A porosidade fechada de placas de grês porcelanato: uma abordagem da influência de condições de processamento em matérias-primas sobre a resistência ao manchamento**. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2000.
- AZEVEDO, A. A. B.; MASSOLI, M. Geologia da folha de aguai - sp. **IG**, São Paulo, v. 2, n. 5, p. 39-46, dez. 1984.
- BARBA *et al.* **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. Castellón: Instituto de Tecnologia Cerâmica – AICE, 1997, 291 p.
- BARBOSA, D. S *et al.* Controle e Automação na Indústria Cerâmica: Estudo de Caso na Fabricação de Porcelanato no Brasil. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, v. 4, n. 13, p. 23-30, jul. /ago. 2008.
- BARSOUM, M. 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. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- BAUCIA JR, B.A. *et al.* Estudo de Fundentes Alternativos para Uso em Formulações de Porcelanato. **Revista Cerâmica**, São Paulo, v.56, p. 262-272, 2010.

BRANCO, P. M. **Minerais Argilosos**. [2014]. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Minerais-Argilosos-1255.html>. Acesso em: 01 jun. 2020.

BRASIL. V. H. F. B. **Informe Mineral**. [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 jan. 2021.

BIFFI, G. **O grês porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego**. 3 ed. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil Ltda, 2002. 262p.

CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8.ed. Rio de Janeiro, 2012.

CAMPOS, A. P. *et al.* **Sumário Mineral: Caulim**. Brasília: DNPM/MME, 2016. p. 40-41.

CAVALCANTI, D. J. H. **Estudo do efeito do óxido de bário no comportamento de massas para porcelanato**. 2012. 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

CHITI, J.F. **Manual de Esmaltes Ceramicos**. 3.ed. Ediciones Condorhuasi, Buenos Aires, 1988.

FRAGA, B. C. R.; ALVES, D. F. **Caracterização Tecnológica de Sedimentos do Rio Jaguari-Mirim, na Mineração Santa Luzia de Aguaí LTDA/ SP**. 2019. 88 f. TCC (Graduação em Engenharia de Minas) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2019.

GALDINO, J. N. **Influência do Teor e Granulometria da Calcita e da Temperatura de Sinterização no Desenvolvimento de Massas Cerâmicas para Revestimento Poroso (BIII)**. 2010. 204 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

GIBERTONI, C. **Desenvolvimento de um novo fundente para substituir o feldspato em composições de grês porcelanato**. 2004. 148 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

GORINI, A. P. F.; CORREA, A. R. Cerâmica para revestimentos. **Revista Cerâmica**, Rio de Janeiro, v. 1, 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: **7° International congresso n ceramics e 62° Congresso brasileiro de cerâmica**, 7., 2018, Foz do Iguaçú. Pôster. Foz do Iguaçú, 2018.

HAN, X. Y.; ZHUO, S.J.; SHEN, R.X.; WANG, P.L; JI, A. Comparison of the quantitative results corrected by fundamental parameter method and difference calibration

specimens in X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, Xangai, v. 97, n. 5. p. 68-74, fev. 2006.

HECK, C. Gres Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, Cocal do Sul, v. 1, n. 45, p.21-24, dez. 1996.

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo**. São Paulo: IPT, vol. 1, 1981a.

KAYACI, K. *et al.* Comparação entre as Tecnologias de Moagem a Seco como Referência para os Parâmetros Tecnológicos do Grânulo Formado. **Cerâmica Industrial**, Istambul, v. 22, n. 1, p.7-14, jan./fev. 2017.

LUZ, A. B., CAMPOS, A. R., CARVALHO, E. A., BERTOLINO, L.C. **Rochas e minerais industriais – usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.

LUZ, A. B.; DAMASCENO, E.C. **Caulim: Um Mineral Industrial importante**. Rio de Janeiro: CETEM / CNPq, 1993.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas & minerais Industriais: usos e especificações**. 2.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 990p

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S. Uso de pó de vidro como fundente para produção de grês porcelanato. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 96-103, mar/abr. 2008.

MAGALHÃES, M.; CONTARTESI, F.; CONSERVA, L. R. S.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Efeitos do Ciclo de Queima sobre as Temperaturas de Mínima Absorção de Água e Máxima Densificação de Porcelanatos. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, v. 2, n. 19, p. 20-25, abr./mai. 2014.

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, mai./abr. 1998.

MÁRTIRES, R. A. C. **Caulim - Economia Mineral do Brasil: 2009**. Brasília: DNPM/MME, 2009. Cap. 6.2. p. 474-483.

MEIRA, J. M. L. Argilas: O que são, suas propriedades e classificações. **Revista Comunicações Técnicas**. v. 9, n.6, p 1-7, jan. 2001.

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./set. 1996.

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) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

- 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 Ciência e Tecnologia Nuclear) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- 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) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- MOTTA, J. F. M, *et al.* As matérias-primas cerâmicas: os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 2, p. 33-40, jan. /fev. 2002.
- NARDY, A.J.R. *et al.* Determinação de elementos maiores e menores em rochas silicáticas por espectrometria de fluorescência de raios-X: Resultados Preliminares. **SBGq, Congresso Brasileiro de Geoquímica**, v.6, n.5, p. 346-348. 1997.
- NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C. L.; ALCOVER NETO, A. **Caracterização Tecnológica de Minérios: Tratamento de Minérios**. Rio de Janeiro: S. L. M. p.55-109, 2014.
- NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1973.
- OLIVEIRA, A. P. N. de; HOTZA, D. **Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos**. 2. ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 2015. 118 p.
- PETRUCELLI, G. C. **Síntese, caracterização e termodinâmica de materiais lamelares nanoestruturados derivados de magadeíta**. 2008. 108 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- PRACIDELLI, S. Estudo dos Esmaltes Cerâmicos e Engobes. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.13, n.1/2, p.8-20, jan/abr. 2008.
- PRADO, U. S.; BRESSIANI, J. C. Panorama da Indústria Cerâmica Brasileira na Última Década. **Cerâmica Industrial**, São Roque, v. 18, n. 1, p.7-11, jan. /fev. 2011.
- PUREZA, J. C. C. **Utilização de resíduos industriais de baixa granulometria em massas cerâmicas de argila vermelha: aspectos tecnológicos e ambientais**. 2004. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- QUEIROZ, E. T. **Geologia das Argilas: Principais Depósitos Minerais do Brasil** - DNPM, Brasília: vol. IV-B-Rochas e Minerais Industriais, p. 93-98, 1994.
- REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1996

RODRIGUEZ, A. M. *et al.* Propriedades de Matérias-primas Seleccionadas para a Produção de Grês Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, Ponta Grossa, v.1, n. 9, p. 41-46, jan. /fev. 2004.

RUIZ, M. S. **Argilas - Perfil 4**: IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Mercado Produtor Mineral do Estado de São Paulo - Levantamento e Análise. Pró-Minério - programa de Desenvolvimento de Recursos Minerais. São Paulo, p. 61-68, 1990.

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. **Cerâmica Industrial**, Castellón, v.5, n.6, p. 15- 22, out. /nov. 2001.

SÁNCHEZ, E. *et al.* Deformação de queima em grês porcelanato de grande formato: efeito das variáveis de composição e de processo. **Cerâmica Industrial**, Castellón, v. 23, n. 2, p. 7-16, jan. /fev. 2018.

SÁNCHEZ, E.; IBÁÑEZ, M.J.; *et al.* Porcelain tile microstructure: Implications for polished tile properties. **Journal of the European Ceramic Society**, Castellón, v. 26, n. 13, p. 2533–2540, 2006.

SANTOS, S.P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª ed. (revisada e ampliada). São Paulo: Edgard Blüncher, 1975.

SENNA, J.A. **Caracterização de argilas de utilização na indústria cerâmica por espectroscopia de reflectância**. 2003. Pós-Graduação (Geociências), UNICAMP, Campinas, 2003.

SILVA, A.G.P. ; ALVES JR, C. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**, São Paulo, v. 44, n. 289, p. 171– 176, out. 1998.

SILVA, A. L. **Conformação de porcelanatos de baixa espessura por prensagem e tape casting**. 2012. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SIQUEIRA, F. B. **Desenvolvimento de revestimento cerâmico poroso utilizando resíduo grits**. 2017. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campo dos Goytacazes, 2017.

SOUSA, S. J. G.; HOLANDA, J. N. F. Formulação de Massas de Revestimento Cerâmico Poroso (BIII) com Matérias-Primas do Norte Fluminense. **Cerâmica Industrial**, Campos dos Goytacazes, v. 4, n. 11, p. 29-33, jul. 2006.

SOUZA, S. P. **Tecnologia de argilas**. São Paulo: Edgar Blucher, 1992. 340 p.

SOUZA, T. C. **Estudo de matérias-primas fundentes alternativas ao feldspato na fabricação de produtos cerâmicos**. 2020. 189 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2020.

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. Tradução: Cid Silveira e Shiroky Oniki. São Paulo: Edgard Blucher, 1973.

VARELA, M. L. V. N. **Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico.** 2017. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2017.

VICENZI J. **Efeito da Adição de Chamota em uma Massa Cerâmica de Argila Vermelha.** 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

ZAUBERAS, R. T.; BOSCHI, A. O. Avaliação de uma metodologia para a formulação de massas para produtos cerâmicos—Parte II. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, v. 10, n. 1, p. 15-22, set. /dez. 2005.

ZAUBERAS, R.T., RIELLA, H.G. Defeitos de Queima Causados pelo Quartzo em Monoporosas. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, v. 7, n. 1, p. 33-40, mar. /abr. 2001.

APÊNDICE A – DADOS DAS AFERIÇÕES PARA TODOS OS CORPOS DE PROVA UTILIZADOS NESTE ESTUDO.

Temperatura	Tipo de argila	P verde	P queima	P úmido	P imerso	PA (%)	DA	AA (%)	C inicial	L inicial	C queima	L queima	C RL (%)	L RL (%)	
1050° C	FR1														
	FR2	18,220	17,270	21,450	10,850	39,434	1,629	17,728	70,21	20,2	70,4	19,3	-0,271	4,455	
	FR3	18,330	17,350	21,630	10,920	39,963	1,620	18,003	70,21	20,1	70,4	19,3	-0,271	3,980	
	FR4	18,250	17,300	21,460	10,880	39,319	1,635	17,589	70,2	20,1	70,4	19,3	-0,285	3,980	
	FF1	18,260	17,240	21,610	10,850	40,613	1,602	18,346	70,21	20,1	70,42	19,34	-0,299	3,781	
	FF2	18,270	17,250	21,610	10,890	40,672	1,609	18,281	70,3	20,2	70,4	19,3	-0,142	4,455	
	FF3	18,320	17,310	21,710	10,880	40,628	1,598	18,504	70,22	20	70,4	19,46	-0,256	2,700	
	FF4	18,210	17,210	21,680	10,810	41,122	1,583	19,055	70,3	20,11	70,4	19,4	-0,142	3,531	
	FD1	18,170	17,210	21,750	10,800	41,461	1,572	19,703	70,16	20,12	70,3	19,36	-0,200	3,777	
	FD2	18,220	17,230	21,570	10,820	40,372	1,603	18,386	70,12	20,19	70,38	19,24	-0,371	4,705	
	FD3	18,020	17,050	21,340	10,700	40,320	1,602	18,424	70,1	20,22	70,4	19,9	-0,428	1,583	
	FD4														
	FM1	18,250	17,370	21,680	10,830	39,724	1,601	18,795	70,18	20,2	70,48	19,92	-0,427	1,386	
	FM2	18,150	17,410	21,700	10,900	39,722	1,612	19,559	70,2	20,1	70,5	19,22	-0,427	4,378	
	FM3	18,190	17,400	21,530	10,920	38,926	1,640	18,362	70,2	20,11	70,56	19,98	-0,513	0,646	
	FM4	18,220	17,440	21,690	10,940	39,535	1,622	19,045	70,2	20,1	70,5	19,28	-0,427	4,080	
	FP1	18,220	17,100	21,840	10,820	43,013	1,552	19,868	70,5	20,3	70,5	19,22	0,000	5,320	
	FP2	18,110	17,070	21,650	10,720	41,903	1,562	19,547	70,5	20,2	70,5	19,22	0,000	4,851	
	FP3	18,180	17,170	21,820	10,700	41,817	1,544	20,022	70,59	20,3	70,52	19,3	0,099	4,926	
	FP4	18,180	17,160	21,860	10,770	42,381	1,547	20,242	70,52	20,2	70,48	19,3	0,057	4,455	

Temperatura	Tipo de argila	P à verde	P queima	P úmido	P imerso	PA (%)	DA	AA (%)	C inicial	L inicial	C queima	L queima	C RL (%)	L RL (%)	
1075 ° C	FR5	18,240	17,290	21,450	10,690	38,662	1,607	17,599	70,2	20,11	70,4	20,19	-0,285	-0,398	
	FR6	18,220	17,280	21,520	10,670	39,078	1,593	18,112	70,2	20,16	70,4	20,19	-0,285	-0,149	
	FR7	18,190	17,270	21,420	10,650	38,533	1,604	17,757	70,28	20,2	70,4	20,19	-0,171	0,050	
	FR8	18,180	17,300	21,330	10,650	37,734	1,620	17,327	70,28	20,2	70,32	20,1	-0,057	0,495	
	FF5	18,190	17,150	21,440	10,580	39,503	1,579	17,867	70,2	20,1	70,3	20,19	-0,142	-0,448	
	FF6	18,150	17,190	21,330	10,570	38,476	1,598	17,521	70,28	20,2	70,28	20,19	0,000	0,050	
	FF7	18,140	17,160	21,240	10,590	38,310	1,611	17,089	70,22	20,2	70,3	20,12	-0,114	0,396	
	FF8	18,230	17,270	21,430	10,650	38,590	1,602	17,553	70,21	20,12	70,38	20,2	-0,242	-0,398	
	FD5														
	FD6	18,140	17,160	21,250	10,600	38,404	1,611	17,144	70,11	20,1	70,28	20,1	-0,242	0,000	
	FD7	18,190	17,250	21,310	10,630	38,015	1,615	17,152	70,11	20,1	70,3	20,19	-0,271	-0,448	
	FD8	18,160	17,220	21,230	10,640	37,866	1,626	16,905	70,2	20,11	70,28	20,12	-0,114	-0,050	
	FM5	18,200	17,430	21,450	10,740	37,535	1,627	17,857	70,2	20,1	70,4	20,18	-0,285	-0,398	
	FM6	18,270	17,520	21,540	10,800	37,430	1,631	17,898	70,3	20,1	70,48	20,4	-0,256	-1,493	
	FM7	18,370	17,590	21,700	10,870	37,950	1,624	18,127	70,26	20,1	70,48	20,18	-0,313	-0,398	
	FM8	18,310	17,530	21,540	10,790	37,302	1,631	17,641	70,2	20,1	70,48	20,14	-0,399	-0,199	
	FP5	18,190	17,090	21,530	10,580	40,548	1,561	18,362	70,6	20,2	70,42	20,1	0,255	0,495	
	FP6	18,220	17,140	21,650	10,660	41,037	1,560	18,825	70,6	20,2	70,4	20,2	0,283	0,000	
FP7	18,190	17,150	21,790	10,670	41,727	1,542	19,791	70,5	20,2	70,42	20,2	0,113	0,000		
FP8	17,910	16,930	21,410	10,540	41,214	1,557	19,542	70,58	20,2	70,4	20,18	0,255	0,099		

Temperatura	Tipo de argila	P à verde	P queima	P úmido	P imerso	PA (%)	DA	AA (%)	C inicial	L inicial	C queima	L queima	C RL (%)	L RL (%)	
1100 °C	FR9	18,270	17,310	21,200	10,620	36,767	1,636	16,037	70,22	20,1	70,38	20,1	-0,228	0,000	
	FR10	18,190	17,200	21,160	10,510	37,183	1,615	16,328	70,2	20,08	70,38	20,2	-0,256	-0,598	
	FR11	18,300	17,320	21,210	10,600	36,664	1,632	15,902	70,2	20,08	70,3	20,18	-0,142	-0,498	
	FR12	18,270	17,280	21,100	10,650	36,555	1,654	15,490	70,2	20,08	70,2	20	0,000	0,398	
	FF9	18,220	17,200	21,300	10,560	38,175	1,601	16,905	70,2	20,1	70,22	20,1	-0,028	0,000	
	FF10	18,230	17,220	21,340	10,540	38,148	1,594	17,060	70,2	20,2	70,28	20,1	-0,114	0,495	
	FF11	18,270	17,290	21,270	10,600	37,301	1,620	16,420	70,22	20,12	70,36	20,2	-0,199	-0,398	
	FF12	18,280	17,140	21,370	10,510	38,950	1,578	16,904	70,24	20,1	70,3	20,2	-0,085	-0,498	
	FD9														
	FD10	18,190	17,170	21,130	10,510	37,288	1,617	16,163	70,21	20,1	70,24	20,12	-0,043	-0,100	
	FD11	18,120	17,120	21,040	10,460	37,051	1,618	16,115	70,2	20,12	70,12	20,18	0,114	-0,298	
	FD12	18,280	17,270	21,330	10,610	37,873	1,611	16,685	70,18	20,1	70,28	20,18	-0,142	-0,398	
	FM9														
	FM10	18,200	17,420	21,240	10,580	35,835	1,634	16,703	70,22	20,12	70,46	20,32	-0,342	-0,994	
	FM11	18,180	17,220	21,160	10,460	36,822	1,609	16,392	70,2	20,1	70,46	20,2	-0,370	-0,498	
	FM12	18,250	17,450	21,180	10,640	35,389	1,656	16,055	70,2	20,11	70,3	20,25	-0,142	-0,696	
	FP9	17,700	15,180	21,050	9,060	48,957	1,266	18,927	70,82	20,4	70,2	20,26	0,875	0,686	
	FP10	17,640	15,130	20,900	8,940	48,244	1,265	18,481	70,82	20,3	70,3	20,3	0,734	0,000	
FP11	16,500	14,130	19,650	8,410	49,110	1,257	19,091	70,9	20,4	70,38	20,2	0,733	0,980		
FP12	17,790	15,240	21,160	9,080	49,007	1,262	18,943	70,9	20,4	70,38	20,2	0,733	0,980		

Temp.	Tipo de argila	A inicial	A final	A RL (%)	V inicial	V final	AA(%)	Média	DP	DA	Média	DP	PA	Média	DP	C RL (%)	Média	DP
1050° C	FR1							24,306	0,324	1,964	1,813	0,177	39,434	39,572	0,343	0,271	0,275	0,008
	FR2	6,2	6	-3,333	8,793	8,152	24,204											
	FR3	7,6	6,68	-13,772	10,725	9,076	24,669											
	FR4	6,6	6,1	-8,197	9,313	8,288	24,046											
	FF1	7	6,6	-6,061	9,879	8,989	25,348	25,504	0,318	1,745	1,758	0,009	40,613	40,759	0,244	0,299	0,21	0,080
	FF2	6,9	6,8	-1,471	9,798	9,239	25,275											
	FF3	7	6,64	-5,422	9,831	9,097	25,419											
	FF4	6,9	7	1,429	9,755	9,560	25,973											
	FD1	7	7,2	2,778	9,881	9,799	26,380	25,577	0,696	1,742	1,855	0,098	41,461	40,718	0,644	0,200	0,333	0,119
	FD2	6,34	7,2	11,944	8,976	9,750	25,189											
	FD3	6,32	6,4	1,250	8,958	8,966	25,161											
	FD4				0,000													
	FM1	7	6,6	-6,061	9,923	9,266	24,813	24,390	0,473	1,750	1,818	0,059	39,724	39,477	0,378	0,427	0,449	0,043
	FM2	6,9	6,6	-4,545	9,736	8,943	24,641											
	FM3	6,62	7	5,429	9,346	9,869	23,736											
	FM4	6,6	6,4	-3,125	9,313	8,699	24,369											
	FP1	7,1	7,2	1,389	10,161	9,756	27,719	27,255	0,385	1,683	1,603	0,095	43,013	42,278	0,549	0,000	-0,04	0,048
	FP2	7,1	7	-1,429	10,111	9,485	26,831											
	FP3	7,9	6,6	-19,697	11,321	8,983	27,082											
	FP4	7,9	7	-12,857	11,254	9,522	27,389											

Temp.	Tipo de argila	A inicial	A final	A RL (%)	V inicial	V final	AA(%)	Média	DP	DA	Média	DP	PA	Média	DP	C RL (%)	Média	DP
1075° C	FR5	7	5,7	-22,807	9,882	8,102	24,060	23,981	0,513	2,134	2,289	0,250	38,662	38,502	0,562	0,285	0,199	0,109
	FR6	6,8	5,65	-20,354	9,624	8,031	24,537			2,152			39,078			0,285		
	FR7	7	5,5	-27,273	9,938	7,818	24,030			2,209			38,533			0,171		
	FR8	6,4	4,6	-39,130	9,086	6,502	23,295			2,661			37,734			0,057		
	FF5	7,1	5,6	-26,786	10,018	7,948	25,015	24,241	0,536	2,158	2,226	0,080	39,503	38,720	0,535	0,142	0,125	0,100
	FF6	6,68	5,2	-28,462	9,483	7,379	24,084			2,330			38,476			0,000		
	FF7	7	5,4	-29,630	9,929	7,638	23,776			2,247			38,310			0,114		
	FF8	6,8	5,6	-21,429	9,606	7,961	24,088			2,169			38,590			0,242		
	FD5							23,553	0,274		2,665	0,087		38,095	0,278		0,209	0,084
	FD6	6,4	4,4	-45,455	9,019	6,216	23,834			2,761			38,404			0,242		
	FD7	6,28	4,6	-36,522	8,850	6,529	23,536			2,642			38,015			0,271		
	FD8	6,7	4,7	-42,553	9,459	6,646	23,287			2,591			37,866			0,114		
	FM5	6,82	4,7	-45,106	9,623	6,677	23,064	23,062	0,217	2,610	2,666	0,280	37,535	37,554	0,280	0,285	0,313	0,062
	FM6	6,28	4,5	-39,556	8,874	6,470	22,945			2,708			37,430			0,256		
	FM7	6,9	5,3	-30,189	9,744	7,538	23,366			2,333			37,950			0,313		
	FM8	6,2	4,1	-51,220	8,748	5,820	22,875			3,012			37,302			0,399		
	FP5	7,8	5,9	-32,203	11,124	8,351	25,980	26,453	0,450	2,046	1,910	0,142	40,548	41,132	0,487	-0,255	-0,23	0,077
	FP6	7,2	6,4	-12,500	10,268	9,101	26,313			1,883			41,037			0,000		
	FP7	7,1	7	-1,429	10,111	9,957	27,055			1,722			41,727			-0,099		
	FP8	7,2	6	-20,000	10,265	8,524	26,462			1,986			41,214			-0,057		

Temp.	Tipo de argila	A inicial	A final	A RL (%)	V inicial	V final	AA(%)	Média	DP	DA	Média	DP	PA	Média	DP	C RL (%)	Média	DP
1100° C	FR9	4,2	4,7	10,638	5,928	6,649	22,473	22,515	0,379	2,603	2,515	0,192	36,767	36,792	0,275	0,228	0,157	36,792
	FR10	5,3	5	-6,000	7,471	7,108	23,023			2,420			37,183			0,256		
	FR11	5	5,3	5,660	7,048	7,519	22,460			2,304			36,664			0,142		
	FR12	4,9	4,5	-8,889	6,907	6,318	22,106			2,735			36,555			0,000		
	FF9	6	5,9	-1,695	8,466	8,327	23,837	23,865	0,679	2,065	2,000	0,204	38,175	38,144	0,674	0,028	0,107	38,144
	FF10	5,4	6,1	11,475	7,657	8,617	23,926			1,998			38,148			0,114		
	FF11	4,7	5,5	14,545	6,640	7,817	23,019			2,212			37,301			0,199		
	FF12	5,8	7	17,143	8,189	9,940	24,679			1,724			38,950			0,085		
	FD9							23,157	0,316		2,309	0,394		37,404	0,423		0,024	37,404
	FD10	5,5	5,2	-5,769	7,762	7,349	23,063			2,336			37,288			0,043		
	FD11	5,5	4,5	-22,222	7,768	6,368	22,897			2,689			37,051			-0,114		
	FD12	5,4	6,4	15,625	7,617	9,077	23,509			1,903			37,873			0,142		
	FM9							22,062	0,761		2,419	0,341		36,015	0,734		0,285	36,015
	FM10	4,2	4,9	14,286	5,934	7,016	21,929			2,483			35,835			0,342		
	FM11	5,7	5,9	3,390	8,043	8,397	22,880			2,051			36,822			0,370		
	FM12	4,5	4,5	0,000	6,353	6,406	21,375			2,724			35,389			0,142		
	FP9	4,5	3,5	-28,571	6,501	4,978	38,669	38,679	0,397	3,049	2,292	0,715	48,957	48,830	0,395	-0,875	-0,77	48,830
	FP10	5,1	4,5	-13,333	7,332	6,422	38,136			2,356			48,244			-0,734		
	FP11	5,15	7,5	31,333	7,449	10,663	39,066			1,325			49,110			-0,099		
	FP12	5,15	4,4	-17,045	7,449	6,255	38,845			2,436			49,007			-0,057		

