

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

**“ESTUDO DE DEFEITOS CAUSADOS POR CARBONATOS EM
REVESTIMENTOS CERÂMICOS FABRICADOS POR VIA SECA
NO PÓLO CERÂMICO DE SANTA GERTRUDES”**

Tercilio de Almeida Coutinho Junior

Orientador : Sebastião Gomes de Carvalho

Tese de Doutorado elaborado junto ao programa de Pós Graduação em Geociências - Área de Concentração em Geologia Regional para obtenção do Título de Doutor em Geologia Regional.

Rio Claro (SP)

2010

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Sebastião Gomes de Carvalho
IGCE/UNESP/ Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Antenor Zanardo
IGCE/UNESP/ Rio Claro (SP)

Prof. Dr Eduardo Quinteiro
Centro Cerâmico do Brasil / Santa Gertrudes (SP)

Profa. Dra. Kátia Regina Ferrari
Faculdade Osvaldo Cruz / São Paulo (SP)

Prof. Dr. Sergio Christofolletti
Instituto Florestal – Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo / Rio
Claro (SP)

Tercilio de Almeida Coutinho Junior

Resultado: **Aprovado**

Rio Claro, 16 de Julho de 2010

À Deus.

Agradecimentos

Deixo meus sinceros agradecimentos para:

Prof. Dr. Antenor Zanardo, pelo apoio na execução deste trabalho e por me ensinar, apoiar no trabalho sugerindo ideias e apontando as possibilidades decorrentes desta pesquisa, que mesmo sem ser meu orientador me ajudou e teve muita paciência para corrigir e fazer enxergar a pesquisa e a ciência de uma forma mais particular.

Agradeço ao Prof. Dr. Sebastião Gomes de Carvalho, pelo apoio e pela oportunidade de crescimento nesta etapa da minha vida. Obrigado pelo socorro oferecido.

Ao pessoal dos laboratórios que ajudaram realizando meus ensaios e preparando meus materiais, muito obrigado.

Ao CNPQ que proveu os recursos necessários para execução deste trabalho através do seu programa de bolsas de estudos.

Agradeço a toda a minha família pelas orações, principalmente minha querida esposa e meus filhinhos, que suportaram por muitas vezes a minha ausência.

SUMÁRIO

Índice	i
Índice de Tabelas	iv
Índice de Quadros	v
Índice de Figuras	vi
Resumo	x
Abstract	xi
1 – INTRODUÇÃO	18
2 – OBJETIVO	22
3 – MÉTODOS	22
4 – CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O TEMA	30
5 – CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS CARBONÁTICAS DA FORMAÇÃO DO CORUMBATAÍ	54
6 – DISCUSSÕES E CONSIDERAÇÕES	83
7 – INFLUÊNCIA DO TEOR E DA GRANULOMETRIA DE CARBONATOS EM MASSA CERÂMICA UTILIZADA NA FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS NO PÓLO CERÂMICO DE SANTA GERTRUDES.	85
8 – CONCLUSÕES	114
9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
ANEXO	124
APÊNDICE	136

ÍNDICE

1 – INTRODUÇÃO	18
1.1 – Panorama da indústria de revestimentos cerâmicos do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes	21
2 – OBJETIVO	22
3 – MÉTODOS	22
4 – CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O TEMA	30
4.1 – A indústria brasileira de revestimentos cerâmicos e o mercado mundial	30
4.2 – O Processo de fabricação de revestimentos cerâmicos	31
4.2.1 – O processo via seca	32
4.2.2 – O processo via úmida	34
4.2.3 – Tipologia dos produtos	35
4.2.3.1 – Classificação dos produtos	35
4.2.4 – Características dos produtos cerâmicos – revestimentos cerâmicos	37
4.3 – Aspectos geológicos de matérias-primas	38
4.3.1 – Formação Corumbataí	38
4.3.2 – Argilas Illíticas	41
4.3.3 – Principais impurezas nas argilas	44
4.3.3.1 – Matéria orgânica	44
4.3.3.2 – Minerais de ferro	44
4.3.3.3 – Carbonatos	45
4.3.3.3.1 - Calcita	45
4.3.3.3.2 - Dolomita	46
4.4 – Uso dos carbonatos na fabricação de revestimentos cerâmicos	47
4.5 – Defeitos em produtos cerâmicos associados às matérias-primas	49
4.6 – Furos em esmaltes cerâmicos provocados por carbonatos	51

5 – CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS CARBONÁTICAS DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ	54
5.1 – Descrição das argilas da mina Morro Alto	54
5.2 – Caracterização microscópica das argilas da mina Morro Alto	57
5.3 – Caracterização mineralógica por difração de raios X das argilas da mina Morro Alto	59
5.4 – Caracterização química das argilas da mina Morro Alto	62
5.5 – Análise térmica diferencial e análise gravimétrica das argilas da mina Morro Alto	63
5.6 – Análise da coloração das argilas Morro Alto quando submetidas a altas temperaturas	67
5.7 – Análise microscópica da matéria-prima argilosa dos horizontes inferior e intermediário após serem submetidos à temperaturas de queima de 800 °C, 1050 °C e 1150 °C.	68
5.8 – Análise microscópica da matéria-prima argilosa dos horizontes inferior e intermediário após serem submetidos à temperatura de queima de 900 °C e 1050 °C.	72
5.9 – Curva de gresificação das argilas da mina Morro Alto	75
5.10 – Resistência mecânica das argilas da mina Morro Alto	79
5.11 – Perda ao fogo das argilas Morro Alto	81
6 – DISCUSSÕES E CONSIDERAÇÕES	83
7 – INFLUÊNCIA DO TEOR E DA GRANULOMETRIA DE CARBONATOS EM MASSA CERÂMICA UTILIZADA NA FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS NO PÓLO CERÂMICO DE SANTA GERTRUDES.	85
7.1 – Caracterização da massa utilizada como base e referência nos testes 2, 3, 4 e 5	85
7.2 – Caracterização de calcário incrustado utilizado como aditivo – teste 2 e 3	87
7.3 – Resultados e discussões – teste 2	90
7.4 – Resultados e discussões – teste 3	98
7.5 – Caracterização do calcário dolomítico utilizado como aditivo – teste 4	102
7.6 – Resultados e discussões – teste 4	104
7.7 – Caracterização da calcita cristalina utilizada como aditivo – teste 5	107
7.8 – Resultados e discussões – teste 5	109

8 – CONCLUSÕES	114
9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
ANEXO – Métodos de ensaios	124
APÊNDICE – Memória de cálculos	136

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Dados obtidos através de análises químicas por Espectometria de Fluorescência de Raios – X (elementos maiores), dos horizontes de argilas (minério) da Formação Corumbataí.	63
Tabela 2 – Análise química da massa utilizada como base para os testes com aditivos contaminantes.	85
Tabela 3 – Análise química do calcário incrustado em fratura utilizado como aditivo contaminante.	88
Tabela 4 – Análise química do calcário dolomítico utilizado como aditivo contaminante.	103
Tabela 5 – Análise química da calcita cristalina de veio utilizada como aditivo teste 5.	107

Índice de Quadros

Quadro 1 – Classificação de placas cerâmicas segundo sua absorção de água e método de fabricação (ABNT, 1997,a).	36
Quadro 2 – Exigências quanto aos valores mínimos para a Resistência mecânica de placas cerâmicas segundo a NBR 13818 (ABNT, 1997,c).	36

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Imagem do Satélite - localização da Mina Morro Alto.	24
Figura 2 – Mapa de Localização da Mina Morro Alto. Mapa do Estado de São Paulo (principais rodovias e estradas). Googlemaps – modificado (2010).	24
Figura 3 – Gráfico representativo da % de indústrias instaladas que utilizam o processo via seca de fabricação e o processo via úmida. Fonte Anfacer (2009).	31
Figura 4 – Esquema ilustrado do processo de fabricação Via Úmida e Via Seca - Fonte: Instituto de Tecnologia Cerâmica (1996).	33
Figura 5 – Curva de ADT, ATG e TG de uma illita. Barba et al. (2002)	43
Figura 6 – Estrutura dos Carbonatos - Calcita. Barba et al. (2002).	45
Figura 7 – ATD – TG – DTG da Calcita. Barba et. al. (2002)	46
Figura 8 – ATD – TG – DTG da Dolomita. Barba et. al. (2002)	47
Figura 9 – Efeito que produz a adição de carbonato sobre uma massa composta de argilas, Barba et. al. (2002).	48
Figura 10 – Seção transversal da peça contendo o defeito furo no esmalte. Melchiades (2000).	52
Figura 11 – Seção transversal da peça contendo o defeito furo no esmalte. Melchiades (2000).	52
Figura 12 – Seção colunar da mina Morro Alto. Christofolletti (2003).	56
Figura 13 – Fotomicrografias dos minerais de argilas (polaróides cruzados). Mineralogia e mais comum observada no: (I) horizonte inferior, (II) porção inferior do horizonte intermediário, (III) horizonte intermediário. (IV) horizonte superior.	59
Figura 14 – Difração de Raios X de amostras coletadas nos horizontes inferior (A), intermediário (B), intermediário inferior (C) e (D) superior da mina morro alto caracterizada as principais fases cristalinas.	61
Figura 15 – Curva de Análise térmica Diferencial e Curva Termogravimétrica – horizonte inferior.	65
Figura 16 – Curva de Análise térmica Diferencial e Curva Termogravimétrica – horizonte intermediário basal.	65
Figura 17 – Curva de Análise térmica Diferencial e Curva Termogravimétrica – horizonte intermediário.	66
Figura 18 – Curva de Análise térmica Diferencial e Curva Termogravimétrica – horizonte superior.	66
Figura 19 – Corpos de prova produzidos a partir dos horizontes argilosos da mina Morro Alto e queimadas em diferentes temperaturas onde: horizonte inferior (amostra1), horizonte intermediário basal (amostra 2), horizonte intermediário (amostra 3) e horizonte superior (amostra 4).	68

Figura 20 – Fotomicrografia obtida em estereoscópio a partir do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte inferior no ciclo de queima de 50 min. e patamar de 10 min. - 800 °C.	69
Figura 21 – Fotomicrografia obtida em estereoscópio a partir do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte inferior no ciclo de queima de 60 min. e patamar de 10 min. - 1050 °C.	69
Figura 22 – Fotomicrografia obtida em estereoscópio a partir do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte inferior no ciclo de queima de 60 min. e 10 min. de patamar - 1150 °C.	70
Figura 23 – Fotomicrografia obtida em estereoscópio a partir do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte intermediário no ciclo de queima de 50 min. e 10 min. de patamar - 800 °C.	70
Figura 24 – Fotomicrografia obtida em estereoscópio a partir do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte intermediário no ciclo de queima de 60 min. 10 min. de patamar - 1050 °C.	71
Figura 25 – Fotomicrografia obtida em estereoscópio a partir do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte intermediário no ciclo de queima de 60 min. e 10 min. de patamar - 1150 °C.	71
Figura 26 – Fotomicrografia obtida em lâmina delgada confeccionada a partir do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte inferior no ciclo de queima de 50 min. e 10 min. patamar na temperatura de 900 °C.	72
Figura 27 – Fotomicrografia obtida em lâmina delgada confeccionada a partir do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte inferior no ciclo de queima de 60 min. e 10 min. patamar na temperatura de 1050 °C.	73
Figura 28 – Fotomicrografia obtida em lâmina delgada confeccionada a partir do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte intermediário no ciclo de queima de 60 min. e 10 min. patamar na temperatura de 900 °C.	74
Figura 29 – Fotomicrografia obtida em lâmina delgada confeccionada a partir do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte intermediário no ciclo de queima de 60 min. e 10 min. patamar na temperatura de 1050 °C.	75
Figura 30 – Curva de gresificação obtidas nos corpos de provas representativos de diferentes horizontes de argilas cerâmicas da Mina Morro Alto onde: amostra 1 é representativa do horizonte inferior, amostra 2 é representativa do horizonte intermediário basal, amostra 3 é representativo do horizonte intermediário e amostra 4 é representativo do horizonte superior. Queima realizada nas temperaturas de 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1025 °C, 1050 °C, 1075 °C e 1150 °C.	78
Figura 31 – Curva da resistência à flexão obtida nos corpos de provas representativos de diferentes horizontes de argilas cerâmicas da Mina Morro Alto onde: amostra 1 é representativa do horizonte inferior, amostra 2 é representativa do horizonte intermediário basal, amostra 3 é representativo do horizonte intermediário e amostra 4 é representativo do horizonte superior. Queima realizada nas temperaturas de 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1025 °C, 1050 °C, 1075 °C e 1150 °C.	80
Figura 32 – Curva da porcentagem de perda ao fogo obtido nos corpos de provas representativos de diferentes horizontes de argilas cerâmicas da Mina Morro Alto onde: amostra 1 é representativa do horizonte inferior, amostra 2 é representativa do horizonte intermediário basal, amostra 3 é representativo do horizonte intermediário e amostra 4 é representativo do horizonte superior. Queima realizada nas temperaturas de 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1025 °C, 1050 °C, 1075 °C e 1150 °C.	82

Figura 33 – Difração de Raios X - amostra referência.	86
Figura 34 – Curva Granulométrica - amostra referência.	87
Figura 35 – Foto da rocha de calcário incrustado em fratura utilizado como aditivo.	88
Figura 36 – Curva da Análise Térmica Diferencial e Curva Termogravimétrica – calcário incrustado em fratura.	89
Figura 37 – Difração de Raios X - calcário incrustado em fratura.	89
Figura 38 – Curva da porcentagem de absorção de água das amostras compostas por massa utilizada nas indústrias cerâmicas da região de Santa Gertrudes contaminadas por calcário nas porcentagens de 5 %, 10%, 15%, e 30% e nas diversas granulometria referentes às malhas 35#-40#, 40#-80#, 80#-200# e <200# ABNT. A temperatura de queima de 1.116 °C em 22 minutos de ciclo em forno industrial.	91
Figura 39 – Foto dos defeitos produzido por aditivo contaminante (calcário incrustado) na faixa de granulometria 35#-40# ABNT, com 5%, 10%, 15% e 30%, aditivadas nas massas cerâmicas do processo via seca de produção de pisos e revestimentos cerâmicos, queimadas em forno industrial a temperatura máxima de 1.116 °C em ciclo de 22 min. – Teste 2.	91
Figura 40 – Foto microscópica do furo em peça esmaltada contaminada propositalmente com calcário com granulometria 35#-40# ABNT na proporção de 10% na massa.	92
Figura 41 – Foto microscópica do furo em peça esmaltada contaminada propositalmente com calcário com granulometria superior a 35#-40# ABNT na proporção de 5 % na massa.	92
Figura 42 – Foto da partícula contaminante de calcário presente na região em que foi provocado o furo no esmalte cerâmico.	92
Figura 43 – Foto da parte inferior da partícula contaminante de calcário presente na região em que foi provocado o furo no esmalte cerâmico.	92
Figura 44 - Fotos Microscópicas de lâminas do resíduo do grânulo contaminante contendo quartzo, hematita e magnetita (I), CaO (II), Calcita (III) e (IV).	94
Figura 45 – Foto dos defeitos produzido por contaminação de calcário incrustado sendo (a) rompimento da superfície do esmalte, (b) peça inutilizada- Teste com 5% e 30%, nas massas cerâmicas do processo via seca de produção de pisos e revestimentos cerâmicos, queimadas em forno industrial a temperatura máxima de 1.116 °C em ciclo de 22 min. – Teste 2.	96
Figura 46 – Foto da cratera produzido pelo aditivo contaminante 35#-40#, sendo (a) material refratário lançado sobre a superfície do esmalte. Ampliação de 10x. Esteriomicroscópio Leica.	97
Figura 47 – Foto da marca (a) e da trinca no esmalte provocado por aditivo contaminante com diâmetro entre 35#-40# ABNT. Ampliação de 10x. Esteriomicroscópio Leica.	97
Figura 48 – Foto do corte perpendicular da microtrinca superficial da camada de esmalte, (c) furo - cratera produzido por contaminação de calcário incrustado e ampliado 10,8 x. Esteriomicroscópio Leica.	97
Figura 49 – Foto do corte perpendicular da microtrinca superficial da camada de esmalte, (c) furo - cratera produzido por contaminação de calcário incrustado e ampliado 16 x. Esteriomicroscópio Leica.	97

Figura 50 – Foto da microtrinca circular irregular na camada de esmalte, produzido por contaminação de calcário incrustado.	98
Figura 51 – Foto da microtrinca circular irregular na camada de esmalte, produzido por contaminação de calcário incrustado.	98
Figura 52 – Curva da porcentagem de absorção de água das amostras compostas por massa utilizada nas indústrias cerâmicas da região de Santa Gertrudes contaminadas por calcário incrustado nas porcentagens de 0,5 %, 1,0%, 2,0% e 4,0% e nos intervalos da granulometria referentes às malhas 200-230, 230-325, 325-400 e 400-500. Queima realizada em forno a rolo com temperatura máxima de 1.116 °C e ciclo de 26 minutos.	99
Figura 53 – Curva da porcentagem de retração linear das amostras compostas por massa utilizada nas indústrias cerâmicas da região de Santa Gertrudes contaminadas por calcário incrustado nas porcentagens de 0,5 %, 1,0%, 2,0%, e 4,0% e nos intervalos de granulometria referentes às malhas 200-230, 230-325, 325-400 e 400-500 ABNT. Queima realizada em forno industrial com temperatura máxima de 1.116 °C e ciclo de 26 minutos.	100
Figura 54 – Curva comparativa da quantidade de furos e depressões ocorridas nas amostras compostas por massa utilizada nas indústrias cerâmicas da região de Santa Gertrudes aditivadas com calcário incrustado nas porcentagens de 0,5 %, 1,0%, 2,0%, e 4,0% e nas granulometrias referentes ao intervalo das malhas 200#-230#, 230#-325#, 325#-400# e 400#-500# (ABNT).	101
Figura 55 – Fotomicrografia da depressão (a) no esmalte cerâmico produzido por contaminação de calcário incrustado na massa cerâmica do processo via seca de produção de pisos e revestimentos cerâmicos.	102
Figura 56 – Difração de Raios X – Calcário Dolomítico .	103
Figura 57 – Curva Análise Térmica Diferencial e Curva Termogravimétrica – calcário dolomítico.	104
Figura 58 – Curva da porcentagem de absorção de água da massa aditivada com calcário dolomítico queimada em forno industrial á temperatura máxima de 1.114 °C no ciclo de 23 minutos. Teste 4.	105
Figura 59 – Curva da porcentagem de retração linear da massa aditivada com calcário dolomítico queimada em forno industrial á temperatura máxima de 1.114 °C no ciclo de 23 minutos. Teste 4.	106
Figura 60 – Difração de Raios X – calcita cristalina de veio.	108
Figura 61 – Foto da calcita cristalina de veio utilizada na aditivação de massa cerâmica – teste 5	108
Figura 62 – Curva Análise Térmica Diferencial e Curva Termogravimétrica – calcita cristalina de veio.	109
Figura 63 – Curva da porcentagem de absorção de água da massa aditivada com calcita cristalina de veio queimada em forno industrial á temperatura máxima de 1.114 °C no ciclo de 23 minutos. Teste 5.	110
Figura 64 – Curva da porcentagem de retração linear da massa aditivada com calcita cristalina de veio queimada em forno industrial á temperatura máxima de 1.116 °C no ciclo de 23 minutos. Teste 5.	111
Figura 65 – Curva da quantidade de furos ocorridos nas amostras compostas por massa utilizada nas indústrias cerâmicas da região de Santa Gertrudes aditivadas com calcita cristalina nas porcentagens de 0,5 %,e 4,0%, nas granulometrias referentes ao intervalo das malhas 200-230, 230-325, 325-400 e 400-500 ABNT.	112

RESUMO

Nos últimos anos, a perda de produção promovida por contaminações nas massas na indústria tem sido um dos desafios para a indústria Cerâmica de Revestimentos. Estas perdas influenciam diretamente os custos e conseqüentemente o desempenho da competitividade das indústrias frente ao mercado. A região de Santa Gertrudes é considerada atualmente, no Brasil, o maior pólo cerâmico na fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos e com tendência ao crescimento. O Pólo situa-se sobre a formação geológica do Corumbataí que é fonte rica de matérias-primas para a produção de revestimentos cerâmicos. Este estudo avalia o comportamento das argilas carbonáticas da Formação Corumbataí e também o comportamento de vários carbonatos aditivados em massas cerâmicas utilizadas no processo de fabricação de pisos e revestimentos do Pólo. Comprova-se que as argilas carbonáticas da Formação Corumbataí podem produzir produtos de alta porosidade e que as reações do calcário podem provocar furos, depressões, rompimento tardio da camada do esmalte e elevação na absorção de água nos revestimentos cerâmicos. Os defeitos produzidos por calcários podem ser reduzidos e eliminados através da racionalização do processo de escolha e beneficiamento das matérias-primas que compõe as massas, além do aprimoramento do conhecimento da matéria-prima e um planejamento de lavra adequado.

Palavras Chave: 1. Defeitos Cerâmicos 2. Carbonatos no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes; 3. Argilas da Formação Corumbataí; 4. Processo Via Seca.

ABSTRACT

In recent years, the loss of production has been promoted by the mass contamination in industry, that has been one of the challenges for the Ceramic coating industry . These losses directly affect the costs and consequently the performance of the competitiveness of industries facing the market. The region of Santa Gertrudes is today, in Brazil, the largest center for the manufacture of ceramic floor and wall tiles and prone to growth. The Pole is situated on the geological formation of Corumbataí which has rich source of raw materials for the production of ceramic tiles. This study evaluates the behavior of clays and carbonates Training Corumbataí also the behavior of various carbonates containing additives on ceramic used in the manufacture of floor of the Pole. Proves that the formation of Corumbatai carbonate clays can produce high porosity and the reaction of the lime can cause holes, depression, later disruption of the enamel layer and increase in water absorption in ceramic tiles. The defects produced by lime can be reduced or eliminated by streamlining the selection and the processing of raw materials that make up the masses, in addition to improving the knowledge of raw materials and an appropriate mine planning.

Key words: 1. Ceramic defects; 2. Carbonates in Ceramic Pole Santa Gertrudes; 3. Clays Formation Corumbataí; 4.Process Dry Way.

Estudo de Defeitos Causados por Carbonatos em Revestimentos Cerâmicos Fabricados por Via Seca no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes

1 - INTRODUÇÃO

A maioria das indústrias localizadas na região de Santa Gertrudes utiliza o processo de moagem “via seca” de fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos. Estas indústrias e algumas empresas de mineração extraem e beneficiam rochas sedimentares da Formação Corumbataí para a confecção da base (biscoito) dos revestimentos. O material utilizado para o acabamento (engobe, fritas, esmalte e pigmentos) é adquirido de empresas especializadas, as quais obtêm as matérias-primas de outras regiões do país e mesmo do exterior.

O presente trabalho tem por finalidade estudar os defeitos causados por carbonatos, além de avaliar seu comportamento quando presentes nas argilas e em massas cerâmicas utilizadas na fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos fabricados por via seca no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.

Segundo estudos realizados por integrantes da linha de pesquisa Qualidade em Cerâmica do DPM/IGCE/UNESP-Rio Claro (Masson, (2000); Christofolletti,(1999) e (2003); Motta, (2001) e (2004); Ferrari, (2003); Figueredo (2003); Zanardo, (2003); Bernardes, (2006); Coutinho (2005); Roveri, (2001); Costa et. al, (2007); entre outros), o argilomineral predominante na Formação Corumbataí, na região de Rio Claro é a illita, secundada por albita, clorita, quartzo, carbonatos e hematita, entre outros. Ainda ocorre argila montmorillonítica como produto de alteração supérgena da clorita, illita e feldspatos; interestratificados regulares e irregulares. A caulinita aparece no material superficial afetado mais intensamente pelo intemperismo. Outros minerais que são encontrados frequentemente são: quartzo (sempre presente), feldspato (com predominância do tipo albita), analcima, hematita, goetita, magnetita, calcita, dolomita e gibsita (esta última em associação com a caulinita nos solos mais evoluídos). As

características físicas e químicas destas argilas são importantes para orientar a sua utilização e é sabido, com base em estudos realizados por empresas que já comercializam esta matéria-prima, que elas são ideais para fabricação de peças cerâmicas.

O carbonato representado, principalmente, por calcita e dolomita/ankerita é considerado o principal contaminante presente na matéria-prima cerâmica proveniente dos litotipos que constituem a Formação Corumbataí. O carbonato se encontra em quantidade variável nas argilas (rochas sedimentares) da Formação Corumbataí e estão distribuídos basicamente de duas maneiras: de forma localizada em fraturas abertas, na qual houve percolação de fluídos durante a diagênese e de forma disseminada, em especial, nos leitos e bancos mais siltosos da porção intermediária a superior da Formação Corumbataí, chegando neste caso a perfazer mais de 10% do volume. Cabe ressaltar que, na porção superior da coluna estratigráfica, localmente, aparece banco centimétrico a decimétrico de carbonato. As principais espécies de minerais carbonáticos presentes na Formação Corumbataí são a calcita $[\text{CaCO}_3]$ e a dolomita $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ e/ou ankerita $[\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2]$, sendo o primeiro amplamente dominante nos veios. O carbonato, quando mal beneficiado e em quantidades elevadas nas massas, pode provocar o aparecimento de defeitos nas peças cerâmicas, tais como furos e trincas superficiais nos esmaltes, com conseqüente aumento na absorção de água e queda na resistência mecânica (MARTIN, 2004).

O processo via seca de produção de pisos e revestimentos é de baixo custo e competitivo, comparado aos outros processos existentes (via úmida e extrusão). As perdas de produção são causadas principalmente pela falta de uniformidade das massas utilizadas no processo de fabricação. Essas perdas são provocadas principalmente pela deficiência no processo de mistura entre as argilas utilizadas que são mecânicas e realizadas sem um controle rígido de mistura. Outros fatores que potencializam as perdas no processo produtivo é a falta de monitoramento, tratamento e controle dos contaminantes presentes nas argilas utilizadas pelas indústrias da região. Dentre os principais contaminantes estão os carbonatos, quartzo, magnetita, micas, entre outros (AMORÓS,1991).

A realização de ensaios de caracterização, diagnóstico e metodologia de pesquisa, permite investigações mais apuradas, capazes de indicar as causas e os

limites de segurança que impeçam o aparecimento dos defeitos durante o processo de fabricação. (AMORÓS,1991).

O tratamento de defeitos ou então melhoria da qualidade de um material será sempre atual, porque a evolução da qualidade é um problema sempre “aberto” e “eterno” da produção. Pode-se evitar a ocorrência dos defeitos por meio da implementação de ações que eliminem as suas causas, conduzindo assim ao aumento da qualidade e a melhoria contínua dos processos envolvidos. O controle de um defeito pressupõe o conhecimento de sua origem para ser eliminado satisfatoriamente. No caso da matéria-prima da Formação do Corumbataí os mecanismos de formação de defeitos nas peças cerâmicas não são bem conhecidos e as soluções adotadas seguem processos empíricos. (AMORÓS,1991).

Embasado na qualificação dos limites de tolerância da massa cerâmica relativamente à presença de carbonatos, tamanho dos grãos (granulometria), bem como a presença de minerais associados e curva de queima utilizada no processo de fabricação pode-se avaliar os defeitos produzidos e analisar a influência de cada variável na deteriorização do acabamento superficial do pavimento cerâmico e seu comportamento frente as suas propriedades mecânicas. (AMORÓS,1991).

Hoje o Pólo Cerâmico tem buscado a sustentabilidade através da certificação de seus produtos e processos ISO (9000:2008). Zacharias (2009) salienta que a sustentabilidade poderá ser obtida através da adoção de políticas e estratégias que satisfaça não apenas as aspirações atuais, mas também através da definição de capacidades, respondendo assim a uma oportunidade ou risco emergente. Através da busca pelo aprendizado, as organizações devem aprimorar e formular o conhecimento e assim adquirir capacitações e experiências que possibilitam integrá-las no conhecimento organizacional que pode ser compartilhado e utilizado para dar suporte a seus processos de aprimoramento e inovação. O uso do conhecimento adquirido pode ser feito por meio da simples reutilização das soluções existentes que já tenham funcionado e também pode vir pela adaptação de antigas soluções para problemas novos. Quanto mais rápido o conhecimento puder ser mobilizado e utilizado, mais competitiva poderá ser a organização, aprimorando a sua sustentabilidade.

1.1 - Panorama da indústria de revestimentos cerâmicos do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes

A região de Santa Gertrudes está no ramo cerâmico desde o início do século XX produzindo, inicialmente, tijolos e telhas e com o passar dos anos movido, pelo desenvolvimento sócio-econômico regional, modificou assim sua produção para tubos e lajotas cerâmicas não esmaltadas e isto foi a primeira evolução ocorrida na região, que despertou os empresários para um novo segmento de mercado que trouxe bom retorno financeiro. Através dos investimentos e inovações tecnológicas e, a partir da década de 80, o Pólo voltou-se para a fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos através da moagem a seco, prensagem, esmaltação e monoqueima rápida. Desde então, há um contínuo aumento de produção e preocupação com o aprimoramento tecnológico. (MOTTA, 2004).

Para se ter uma idéia de sua importância econômica firmou-se no Pólo 43 indústrias de pisos e revestimentos cerâmicos das 60 existentes no estado de São Paulo. Como parte do crescimento experimentado nas últimas décadas o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes já é responsável por 71% da produção de pisos e revestimentos do Estado é de 45% da produção brasileira. (ANFACER, 2009). Geograficamente o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes abrange os municípios de Santa Gertrudes, Cordeirópolis, Rio Claro, Limeira, Ipeúna, Iracemápolis, Piracicaba e Araras. Estrategicamente localizado o Pólo encontra-se próximo aos grandes centros consumidores e fornecedores de matéria-prima é também uma região de fácil acesso, devido à existência de várias estradas de rodagem (Rodovia Anhanguera, Rodovia dos Bandeirantes, Rodovia Washington Luis) e ferrovias que facilitam a distribuição e a logística de escoamento de seus produtos para todo o território brasileiro e também aos portos que escoam as exportações de seus produtos. Sua principal atividade é a fabricação de cerâmica vermelha, principalmente da linha de revestimentos cerâmicos esmaltados e produzidos pelo processo via seca de fabricação. A própria região constitui-se num atraente mercado consumidor com cerca de 1,5 milhões de habitantes e uma das melhores infra-estruturas do estado, em termos da comunicação, energia elétrica, gás natural e mão de obra especializada, entre outros.(MOTTA, 2004).

2 - OBJETIVO

O presente trabalho, na sua vertente acadêmica, tem por finalidade a compreensão dos processos formadores de defeitos como os furos, trincas e depressões nos produtos cerâmicos de revestimentos fabricados nas indústrias que integram o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, cuja origem tem sido atribuída à presença de minerais carbonáticos no minério, ou seja, nas argilas da Formação Corumbataí.

A aplicação dos conhecimentos assim obtidos poderá constituir-se em importante contribuição para melhorias quantitativas e qualitativas na industrialização dos produtos, com consequentes melhorias na competitividade e menor geração de resíduos sólidos, líquidos e gasosos que afetam o meio ambiente da região.

Para se alcançar os objetivos propostos que é de caracterizar intrinsecamente os processos formadores de defeitos nos pisos e revestimentos cerâmicos fabricados na região de Santa Gertrudes, adotou-se o seguinte método de trabalho:

- Estudo de uma mina da Formação Corumbataí constituída por argilas carbonáticas;
- Aditivação e estudo dos defeitos provocados por carbonatos em massas cerâmicas que utilizam argilas da Formação Corumbataí.

3 – MÉTODOS

Considerando os objetivos a serem atingidos adotou-se a seguinte metodologia:

- Inicialmente desenvolveu-se uma extensiva revisão bibliográfica com ênfase aos problemas similares ao observado no Pólo cerâmico. Esta atividade durou todo o período necessário para realizar os estudos demandados.
- Realizou-se também uma etapa de trabalho de campo com a finalidade de coletar, sistematicamente, amostras do minério de argila (matéria-prima). Esta etapa teve por finalidade conhecer o comportamento cerâmico de argilas carbonáticas da

Formação do Corumbataí. Através da caracterização física e química das matérias-primas (Teste 1), podemos compreender o comportamento das propriedades das argilas carbonáticas e a influência do calcário no desempenho cerâmico destas matérias-primas, além de verificar sua potencialidade em compor massas para produtos de alta porosidade que, por enquanto, ainda não são produzidos por nenhuma empresa do Pólo cerâmico pelo processo via seca. A escolha da mina a ser estudada foi baseada em estudos realizados por Christofletti (2003), que concluiu que a Mina Morro Alto (jazida Rocha) possui argilas com características carbonáticas, com a presença da dolomita, e com o mineral calcita em altas porcentagens, chegando a atingir valores de 10,02% de (CaO+MgO).

- **Localização da mina Morro Alto – Araras/SP**

A mina Morro Alto está situada no município de Araras no estado de São Paulo próxima à rodovia Anhanguera (SP – 330), coordenadas 22° 18” 19° 23” S e 47° 25” 15° 65” W (Figura 1). Possui acesso pela estrada vicinal na marginal da rodovia (Figura 2). A localização da mina encontra-se envolvida por um sistema viário privilegiado, destacando-se neste sistema as Rodovias Bandeirantes (SP-348), Washington Luis (SP-310), Fausto Santomauro (SP-127) e Wilson Finardi (SP-191). Nas proximidades da mina também está localizada a estrada de ferro da FEPASA S.A.

LOCALIZAÇÃO DA LAVRA MORRO ALTO



Figura 1 – Imagem do Satélite - localização da Mina Morro Alto. Google Maps.

JAZIDA PAGANOTE

TERRENO DE SECAGEM JAZIDA PAGANOTE

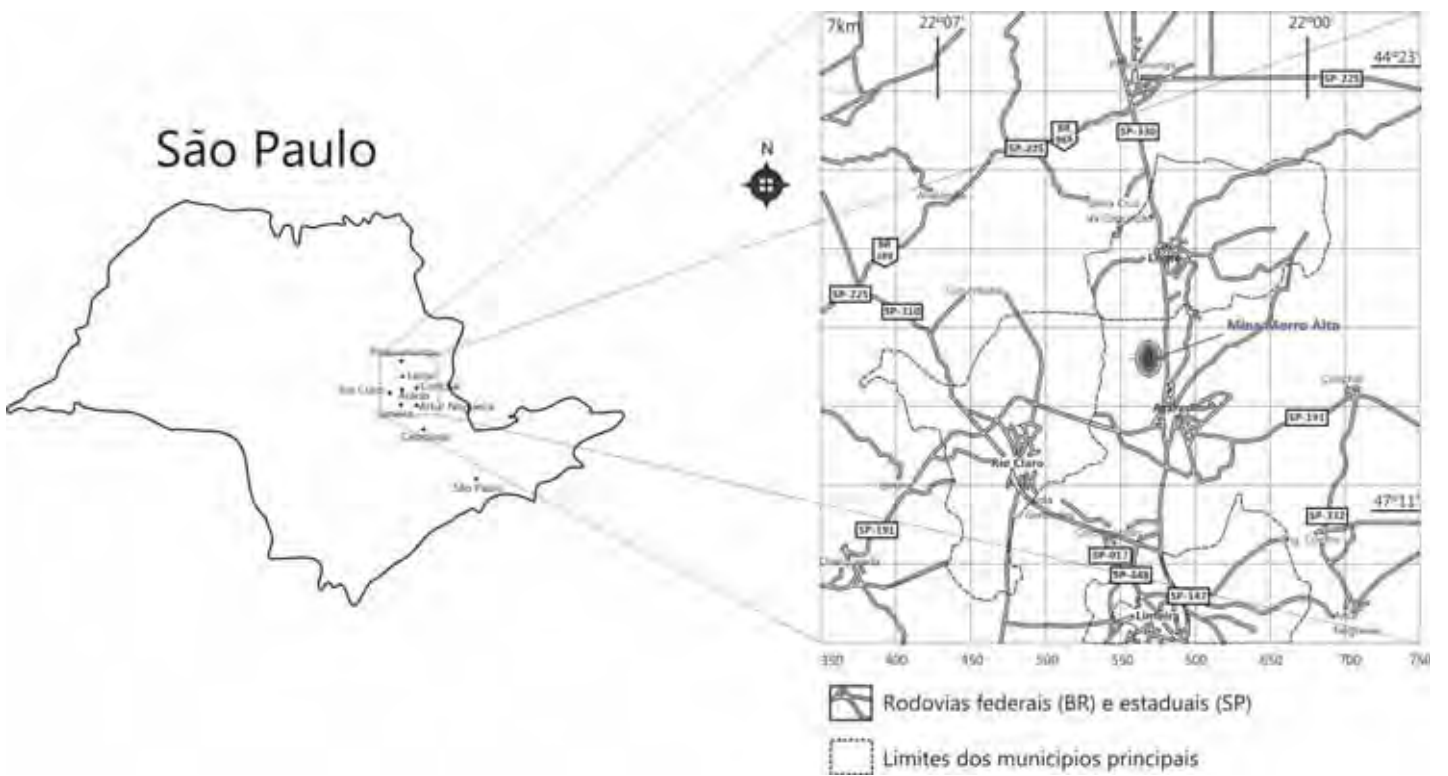


Figura 2 – Mapa de localização mina Morro Alto. Mapa do Estado de São Paulo (principais rodovias e estradas). Google Maps – modificado (2010).

- **Amostragem**

A amostragem foi realizada tendo como objetivo coletar uma amostra significativa e representativa de cada camada a ser estudada. Coletou-se cerca de 30 Kg de material de cada camada. Todas as amostras foram quarteadas individualmente para a homogeneização. Após a coleta as amostras foram moídas, peneiradas e enviadas para testes laboratoriais.

- Realizou-se também uma etapa de aditivação de porcentagem de carbonatos (calcário calcítico incrustado, calcário dolomítico e calcita cristalina). Nesta etapa do trabalho aditivou-se uma massa utilizada na fabricação de pisos e revestimentos no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, com o objetivo de provocar defeitos e em seguida, estudá-los analisando suas transformações e influência no produto final e contribuir para melhorias.

Para a realização dos testes foi utilizada como matéria-prima a massa que estava sendo utilizada no processo de fabricação da indústria Cerâmica Rocha. A empresa utiliza como matéria-prima de sua massa argilas das Jazidas Cruzeiro e Pieroni, situadas nas cidades de Limeira e Rio Claro, respectivamente. As argilas destas jazidas compõem boa parte das massas das indústrias do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.

Esta etapa foi dividida em 4 testes na qual temos o teste 2, 3, 4 e 5. O teste 2 foi realizado com o objetivo de avaliar o comportamento do calcário calcítico incrustado, ou seja, calcário encontrado em incrustações das camadas de argilas nas frentes de lavras, sendo o principal contaminante encontrado na região. Neste teste foram adicionados 5%, 10%, 15% e 30% (em massa) de calcário incrustado, em faixas de granulometrias de: 35# - 40#, 40# - 80# e 80# - 200# - ABNT). O teste 3 foi realizado utilizando uma menor teor de aditivo (calcário incrustado) do que no teste 2. O propósito da redução dos teores é de amenizar os efeitos do contaminante, sendo reduzidos os teores para 0,5%, 1%, 2% e 4% nas faixas de granulometria de (35# - 40#, 40# - 80# e 80# - 200# - ABNT). O teste 4 foi realizado utilizando calcário dolomítico como aditivo contaminante, onde foi utilizado os teores de 0,5% e 4% nas faixas granulométricas de 200# - 230#, 230# - 325#, 325# - 400#, 400# - 500#. O teste 5 foi realizado utilizando calcita cristalina como

contaminante nos teores de 0,5% e 4% e faixa granulometria de 200# - 230#, 230# - 325#, 325# - 400#, 400# - 500#.

Os testes 2, 3, 4 e 5 foram utilizadas peças conformadas em laboratório em seguida esmaltadas em linha industrial e queimadas em forno industrial.

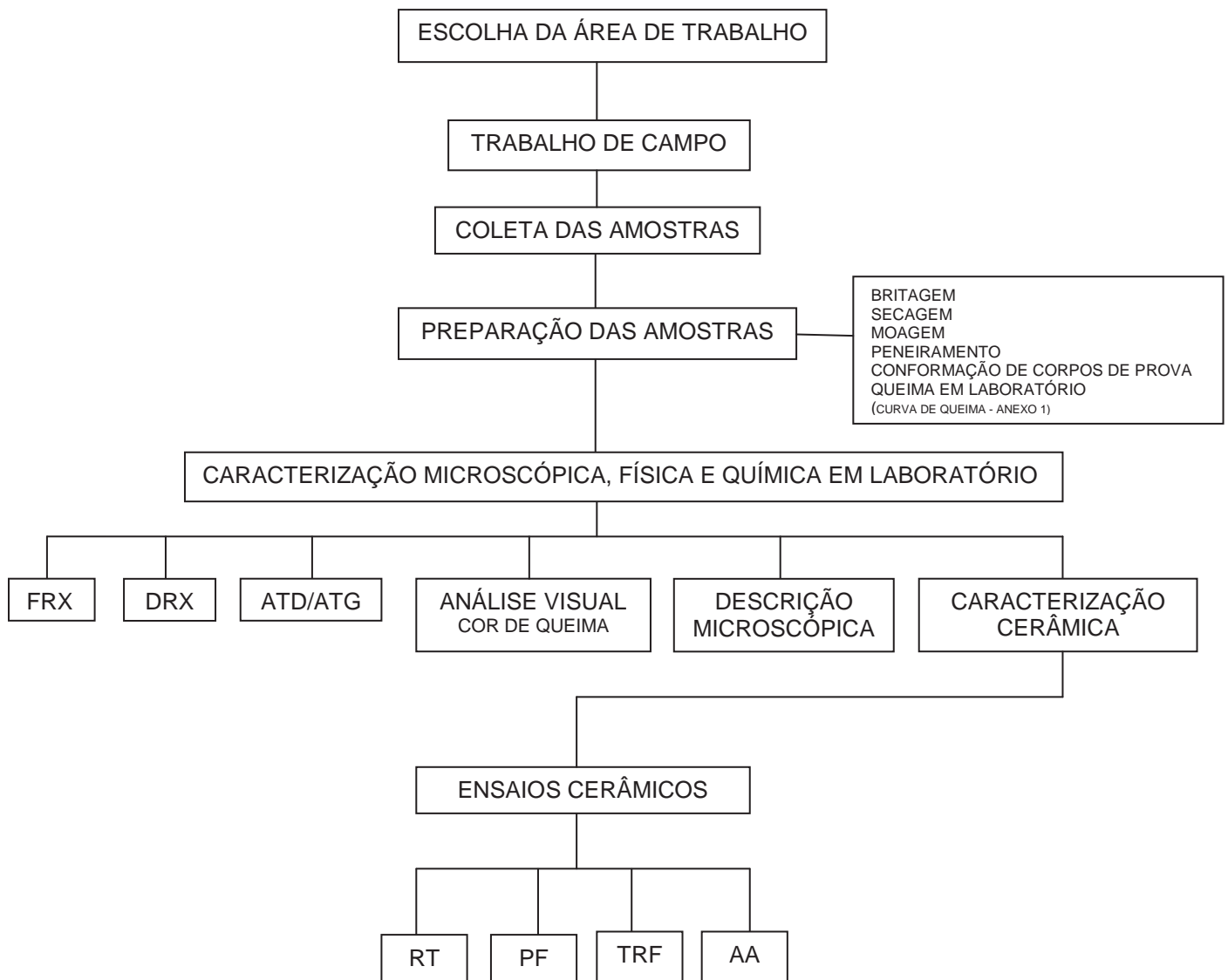
- Para a realização do presente trabalho também se realizou trabalhos laboratoriais. As principais técnicas de caracterização realizadas foram:
 1. Análises Térmicas Diferenciais (ATD), estas foram realizadas pelo SENAI - Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais - LDCM de Criciúma. Este teste tem como finalidade analisar as reações que liberam ou que absorvem calor (reações endo e exotérmicas) nas amostras durante a queima. Instrumento utilizado: STA 409EP. Range – 20 °C/10.0 K/min)/1.110 °C. Procedimento PR-CC-128.
 2. Análises Térmicas Gravimétricas (ATG). A finalidade da ATG é avaliar as perdas de massa que ocorrem nas amostras durante a queima. Estes testes foram realizados pelo Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM) SENAI/SC - Criciúma. Instrumento utilizado STA 409EP. Range – 20 °C/10.0 K/min)/1.110 °C. Procedimento PR-CC-128.
 3. Análises Químicas (método utilizado: FRX – Fluorescência de Raios X), estas análises foram realizadas nos laboratórios da UNESP – Campus de Rio Claro com o objetivo de identificar os óxidos presentes nas amostras estudadas.
 4. Difração de Raios X (DRX): este teste tem por finalidade identificar as fases minerais presentes nas amostras estudadas. Os testes de DRX foram realizados no departamento de petrologia da UNESP (Campus de Rio Claro)
 5. Caracterização Física: esta caracterização engloba os testes de retração total (RT), absorção de água (AA), teste de ruptura a flexão (TRF), perda ao fogo (PF). Estes testes tiveram como objetivo avaliar o comportamento cerâmico das amostras estudadas e foram realizadas nos laboratórios do Centro Cerâmico do Brasil e também no laboratório cerâmico da UNESP (Campus de Rio Claro).
 6. Caracterização Microscópica: estes testes tiveram como objetivo analisar as fases minerais formadas e também as fases minerais preexistentes nas amostras estudadas. A caracterização Microscópica foi realizada nos

laboratórios ópticos (Departamento de Petrologia) da UNESP (Campus de Rio Claro).

7. Granulometria: este teste foi realizado com o objetivo de separar em diferenciadas faixas de tamanhos de grãos as amostras estudadas. O método utilizado foi o de separação mecânica por vibração em peneiras. O laboratório utilizado para a execução dos ensaios foi o laboratório cerâmico da UNESP (Campus de Rio Claro).

Um sumário dos procedimentos adotados durante a execução dos trabalhos podem ser observados nos fluxogramas 1 (Teste 1) e fluxograma 2 (Testes 2,3,4 e 5).

• Fluxograma 1 – Métodos Teste 1



Onde:

FRX – Análise Química por Fluorescência de Raios X

DRX – Análise Mineralógica por Difração de raios x

ATD – Análise Térmica Diferencial

ATG – Análise Térmica Gravimétrica

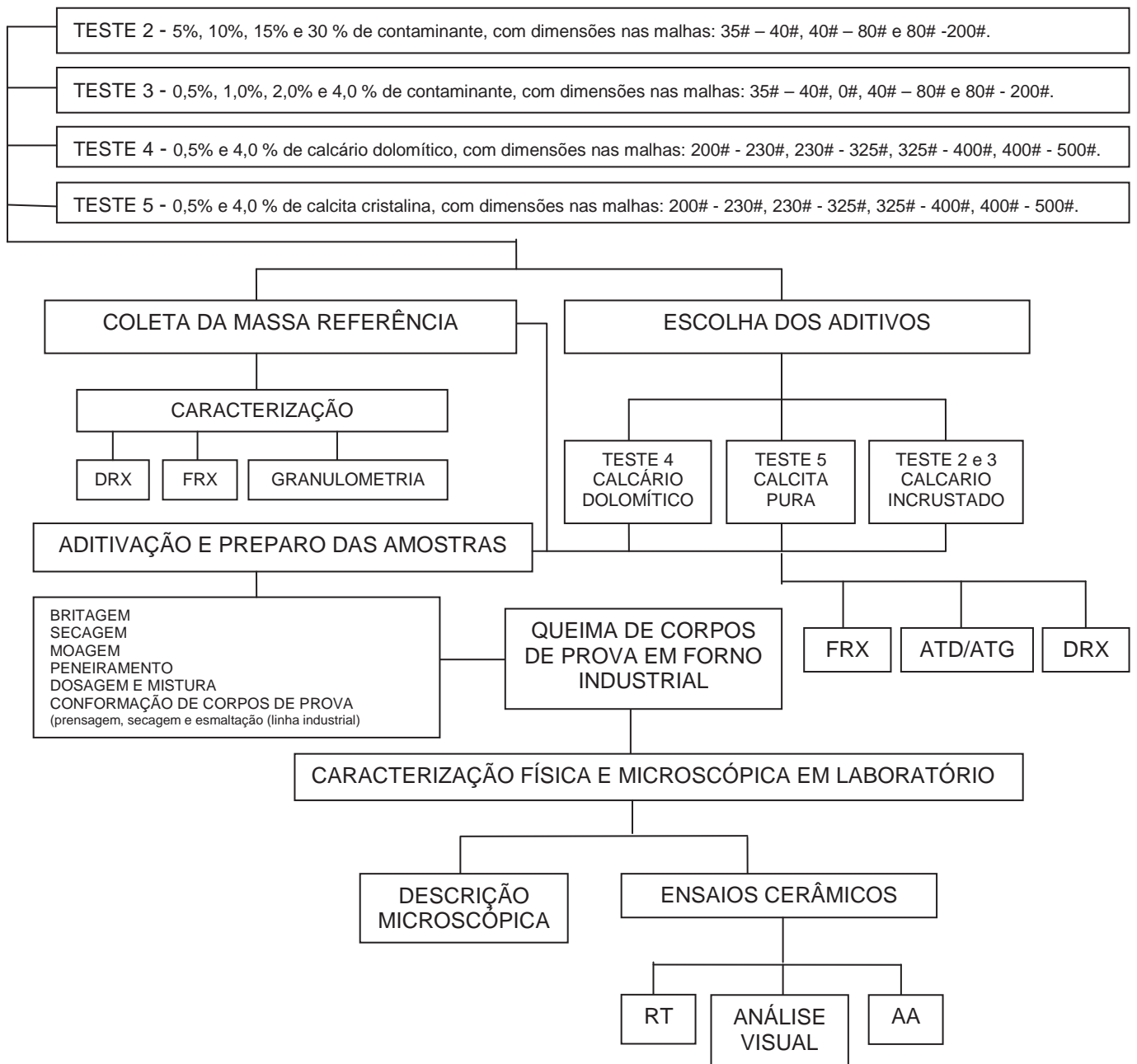
RT – Teste de Retração Total

PF – Teste de Perda ao Fogo

TRF – Tensão de Ruptura a Flexão

AA – Absorção de Água

• **Fluxograma 2 - Métodos dos testes 2, 3, 4 e 5 realizados com a aditivação de carbonatos**



Onde:

FRX – Análise Química por Fluorescência de raios x

DRX – Análise Mineralógica por Difração de raios x

ATD – Análise Térmica Diferencial

ATG – Análise Térmica Gravimétrica

RT – Teste de Retração Total

AA – Absorção de Água

- O minério caracterizado de acordo com os resultados obtidos nos itens 3 e 4 foi submetido a testes industriais, para observação do seu comportamento em condições de linha industrial. Os corpos de prova foram confeccionados em laboratório (conforme metodologia em anexo) e posteriormente enviados a linha industrial, onde as peças foram esmaltadas e queimadas em forno a rolos.
- Finalmente todos os resultados obtidos foram reunidos e integrados e analisados para consubstanciar a presente tese de doutorado.

4 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O TEMA

4.1 - A Indústria brasileira de revestimentos cerâmicos e o mercado mundial

Segundo a ANFACER (2008), o mercado mundial de revestimento cerâmico apresenta tendências de crescimento, a China é líder em produção e consumo. O Brasil é um dos principais protagonistas no mercado mundial de revestimentos cerâmicos, ocupando a terceira posição no *ranking* mundial de produtores. Em 2008, foram produzidos 713,14 milhões de m² e vendidos 636,8 milhões de m² (mercado interno mais exportações).

Além disso, o Brasil é o segundo maior mercado produtor e consumidor (605,4 milhões de m²), e ocupa o quinto lugar em exportação. Em 2009 foram vendidos 713,4 milhões de m² (mercado interno mais exportações). As vendas totais e a produção tiveram crescimento de 10% no ano. É importante salientar que as exportações realizadas pelas indústrias do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes ainda está prejudicada pelo fato de que a qualidade necessária dos produtos para exportação ainda é insuficiente para preencher as exigências do mercado internacional.

A indústria brasileira tem aumentado sua capacidade produtiva nos últimos anos e atualmente possui uma capacidade produtiva de 781 milhões de m² (em 2009).

4.2 – O processo de fabricação de revestimentos cerâmicos

Hoje em dia cerca de 65% das Indústrias Cerâmicas instaladas no país utilizam o processo via seca de produção e 35% utilizam o processo via úmida de fabricação (Figura 3). A maioria das indústrias no país tem escolhido o processo via seca, pois neste processo de fabricação é possível atingir menores custos de fabricação.



Figura 3 - Gráfico representativo da % de indústrias instaladas que utilizam o processo via seca de fabricação e o processo via úmida. Fonte Anfacer 2009.

Em geral, as placas cerâmicas se classificam em pisos e revestimentos, segundo o modo que irão ser empregadas, no chão ou paredes. Outro tipo de classificação normalmente empregada é a cor de queima da base ou biscoito branco ou vermelho.

Segundo Seibel (2001), Associação Brasileira de Cerâmica, na Espanha se fabricam peças para pisos e revestimentos vidrados de base branca ou vermelha. A maior porcentagem da produção corresponde a peças de base vermelha, devido, entre outras razões, à existência de jazidas de argilas naturais com características adequadas e muito próximas a área de maior concentração industrial. A produção de placas cerâmicas com base vermelha está em torno de 90% do total deste país.

Estudos realizados por Sanchez (1996) demonstram que para a preparação de placas cerâmicas se utiliza exclusivamente a prensagem, devido a alta estabilidade dimensional exigida do produto final. A moagem pode ser por via seca ou úmida. No processo de moagem via úmida é utilizada a adição de água nas matérias-primas dosadas e em seguida moídas em moinhos de bolas. Na moagem via seca não há adição de água, as matérias-primas apenas são moídas em moinhos de martelos e/ou moinhos pendulares e em seguida umidificadas e armazenada em silos. O pó obtido por via seca possui uma dificuldade maior de preencher os moldes devido à baixa escoabilidade, pois a geometria do granulado obtido apresenta formato irregular, dificultando o preenchimento do molde por completo. A fração mais grossa

produzida pelo processo via seca pode provocar possíveis interações entre as impurezas de maior tamanho existentes nas massas ocasionando inúmeros defeitos nas placas e no esmalte do produto. Por outro lado, se a moagem for feita via úmida estes problemas são minimizados. Neste processo é possível alcançar frações mais finas do material e a geometria do granulo é mais uniforme e circular, facilitando a sua homogeneização, sua mistura e densificação.

4.2.1 - O processo via seca

Estudos realizados por Lolli (2000) relatam que o processo via seca apresenta as vantagens de ter custos energéticos, de equipamentos e de operação, mais baixos em relação ao processo via úmida. Do ponto de vista tecnológico o processo via seca, quando comparado ao processo via úmido, não consegue produzir partículas de baixa granulometria e conseqüentemente elevadas superfícies específicas. Essa deficiência do processo via seca em reduzir o material dificulta também à moagem de eventuais impurezas contidas na massa. Dessa forma, o emprego do processo via seca não é adequado a produção de produtos altamente gressificados, queimados em ciclos rápidos (30 min), quando é necessário moer uma massa composta de vários materiais (monoqueima de massa branca). A matéria-prima utilizada é composta basicamente de argilas vermelhas de propriedades semelhantes, principalmente por ser mais barata e por possuir facilidade de beneficiamento. O processo de produção via seca e via úmida está representado e esquematizado na figura 4.

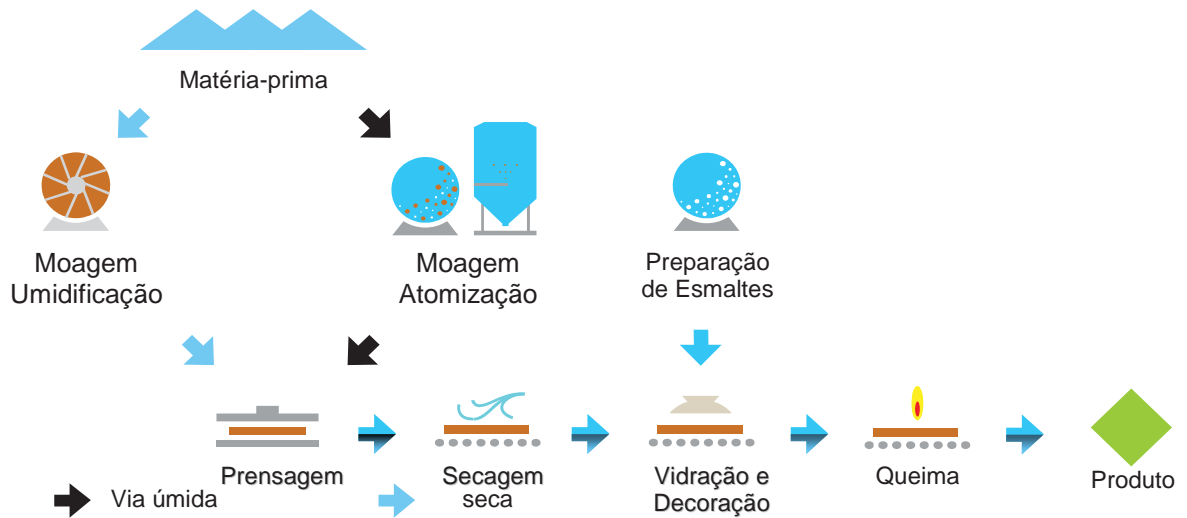


Figura 4 - Esquema ilustrado do processo de fabricação Via Úmida e Via Seca. Instituto de Tecnologia Cerâmica, 1996

O produto é conformado por prensagem, com prensas de grande porte que, utilizando a massa armazenada nos silos, dá forma ao produto. O tamanho e o formato do produto variam conforme seu modelo de criação. (LOLLI, 2000).

A secagem é realizada através de secadores à rolos (secadores horizontais) ou através de secadores balancins (secadores verticais), onde as peças são enviadas para o interior do secador e o equipamento realiza a retirada de parte da água presente no produto pela ação do calor. Neste processo, a resistência mecânica das peças é aumentada, possibilitando a aplicação de decorações minimizando possíveis danos ao produto. (LOLLI, 2000).

O processo de esmaltação é realizado através de campanas ou discos, onde primeiramente é aplicado o engobe sobre a peça (produto este responsável pela correção de imperfeições na superfície das peças) e sobre o engobe é aplicado o esmalte (vidrado). Caso deseje-se fabricar peças com decoração é aplicado sobre o esmalte ou sobre o engobe uma decoração (desenho) e depois a cobertura protetiva (esmalte). (LOLLI, 2000).

A queima ou sinterização do produto é realizado através de um forno de produção contínua denominada forno de rolos. As temperaturas de queima alcançam

até 1.170 °C e o tempo de queima é de aproximadamente 23 minutos. (MARTIN, 2004).

4.2.2 - Processo Via Úmida

O processo de fabricação via úmida de revestimentos cerâmicos é realizado utilizando-se uma massa composta por uma mistura de matérias-primas e com determinadas propriedades (pureza, absorção de água, resistência mecânica, granulometria, entre outras). (LOLLI, 2000).

Quartzo, filito, talco, argila, feldspato, entre outras, são as matérias-primas mais comumente utilizadas na composição das massas para estes produtos. Geralmente estas matérias-primas são fornecidas por várias empresas mineradoras instaladas em regiões diferentes do país, sendo transportadas por rodovias até o seu destino. Após o recebimento das matérias-primas na fábrica, o material é analisado segundo suas propriedades e comparado com o padrão e caso haja aprovação o material é liberado para sua utilização. (LOLLI, 2000).

A dosagem é feita através de balanças instaladas nos caixões alimentadores, de onde a matéria-prima vai para o moinho. Os moinhos utilizados são do tipo cilíndrico rotativo e periódico revestidos com materiais de porcelana, borracha, sílex ou ágata. Os agentes moedores são os seixos (bolas duras que realizam a moagem por impacto ou atrito) que podem ser de alumina, sílex, porcelana ou ágata. O abastecimento do moinho é realizado através de um caixão alimentador que pesa cada matéria-prima e a envia até o interior do moinho. A água é adicionada para a formação da barbotina (suspensão aquosa composta de água + matérias-primas). Nesta barbotina é realizado normalmente o controle da densidade (% de sólidos existentes em uma suspensão líquida), viscosidade (fluidez da suspensão) e de resíduos (granulometria da suspensão). Quando os resíduos atingem o nível especificado, mede-se novamente a viscosidade e a densidade, estando estas dentro do padrão faz-se a descarga da suspensão enviando-a para tanques de agitação para evitar que os sólidos decantem. (LOLLI, 2000).

O processo de secagem da barbotina é feito por um atomizador (secador contínuo) que realiza a retirada da água e faz a granulação da massa pela pulverização da barbotina em sua câmara quente. Após o processo de granulação, a

massa é armazenada em silos de estocagem para utilização posterior. A partir do armazenamento a sequência do processo é idêntico ao processo via seca de fabricação. (LOLLI, 2000).

4.2.3 - Tipologia dos produtos

O estudo aqui apresentado avalia a utilização das argilas como matéria-prima principal que correspondem a 100% do material utilizado na formação do substrato cerâmico, todavia serão observadas as características da classificação normativa em relação ao método de fabricação, grupo de absorção de água.

A NBR 13818 classifica o produto de acordo com a sua absorção de água porque esta é uma característica que dá uma noção geral de como este foi processado e das suas características físicas e mecânicas.

A maioria dos produtos fabricados atualmente por via seca, na região de Santa Gertrudes, se enquadram no Grupo BIIb, com absorção de água entre 6 a 10% (quadro 1). Com o processo de moagem a seco é mais difícil atingir as características técnicas dos produtos cerâmicos mais nobres, devido, principalmente, à distribuição granulométrica e morfologia dos pós obtidos neste processo.

Outro fator técnico importante a ser observado nos pisos e revestimentos cerâmicos é a sua resistência mecânica. Atualmente a Norma Técnica (NBR 13818) exige para os produtos da classe BIIb, com absorção de 6 a 10% uma resistência à flexão ≥ 18 MPa e para a carga de ruptura ≥ 800 N e para classe BIIa com absorção de 3 a 6% uma exigência para a resistência à flexão ≥ 22 MPa e para a carga de ruptura \geq a 1000 N (quadro 2).

No processo via úmida, a classificação dos produtos podem atingir a classe BIa (porcelanato) devido ao tamanho reduzido das partículas da massa e também pelas outras matérias-primas utilizadas na formulação que possuem características de baixa fusibilidade (álcalis). Já no processo via seca é muito difícil conseguir produtos com absorções inferiores a 3% sem provocar deformações piropásticas que prejudiquem a sua qualidade. (LOLLI, 2000).

4.2.3.1 - Classificação dos produtos

Quadro 1 – Classificação de placas cerâmicas segundo sua absorção de água e método de fabricação (ABNT, 1997, a).

Grupo	Bla	B1b	B1la	B11b	B111
Abs	≤ 0,5%	0,5 a 3%	3 a 6%	6 a 10%	>10%

Onde:

B – método de fabricação (prensado)

I, II, III – grupo de absorção

a, b – subgrupo

Quadro 2 – Exigências quanto aos valores mínimos para a resistência mecânica de placas cerâmicas para revestimentos segundo a NBR 13818 (ABNT, 1997, c).

Grupo	Bla	B1la	B1b	B11b	B111
Resistência à Flexão	≥32 MPa	≥22 MPa	≥30 MPa	≥18 MPa	≥15 MPa
Carga de Ruptura	≥ 1300 N	≥ 1000 N	≥ 1100 N	≥ 800 N	≥ 600 N

Onde: MPa – Mega Paschoal

N - Newton

Obs: Resistência à Flexão e Carga de Ruptura referente a $e \geq 7,5$ mm.

A classificação dos pisos e revestimentos está baseada na norma NBR-13818 da ABNT. Os produtos cerâmicos são classificados em vários grupos (ver quadro 1 e 2), segundo os seguintes critérios:

- a) Esmaltadas e não esmaltadas;
- b) Métodos de fabricação (por exemplo: prensado, extrudado e outros)
- c) Grupos de absorção de água;
- d) Classe de resistência a abrasão superficial, em número de 5;
- e) Classe de resistência ao manchamento, em número de 5;
- f) Classes de resistência ao ataque de agentes químicos, segundo diferentes níveis de concentração;

4.2.4 - Características dos produtos cerâmicos - revestimentos cerâmicos

Hoje em dia temos diversos tipos de produtos cerâmicos sendo fabricados e comercializados. Alguns destes produtos possuem alto desempenho técnico e outros apenas com funções decorativas, destacando os pisos e revestimento de média e alta absorção de água (azulejo), o grês e o porcelanato são os mais fabricados.

O termo Grês é designado para se referir ao produto cerâmico de baixa absorção de água. Sua massa pode ser da cor “branca” ou “vermelha”. A diferenciação da cor vai depender da quantidade de óxidos corantes, dentre os quais se destacam principalmente o óxido de ferro e o óxido de titânio. O processo de moagem mais empregado para a fabricação de produtos de baixa absorção é o via úmida. O processo de fabricação via úmida é o utilizado porque proporciona uma maior estabilidade dimensional do produto acabado, pois as temperaturas de queima empregadas em sua fabricação são relativamente altas, comparado as temperaturas utilizadas no processo via seca. Processos cerâmicos que utilizam altas temperaturas, geralmente ficam sujeitos a variações dimensionais mais intensas, provocadas pela deformação pirolásticas dos produtos cerâmicos.

O revestimento cerâmico poroso (azulejos) possui uma absorção de água que é superior a 10% (BIII) e geralmente sua resistência mecânica é baixa. Revestimentos porosos geralmente são fabricados com a finalidade de compor apenas revestimentos das paredes e que não tenha nenhuma função estrutural. Fundamentalmente, seu processo de fabricação consiste em moagem, geralmente realizado pelo processo via úmida de fabricação, prensagem, secagem e queima. A massa utilizada para fabricar este produto geralmente é composta por argila, caulim, calcário (calcita e dolomita), filito e fluidificantes.

Outro produto com propriedades marcantes e com grande aceitação mercadológica é o porcelanato. Porcelanato técnico e/ou porcelanato esmaltado são termos que designam placas cerâmicas para revestimentos cuja absorção de água é inferior a 0,5% e 0,1%, respectivamente. Aliada a essa baixíssima absorção de água, esse revestimento apresenta características de altas resistências mecânicas e químicas. As matérias-primas utilizadas para compor as massas do porcelanato são: caulim, feldspato, quartzo, argila e o talco. É importante lembrar que para a fabricação de porcelanato é muito importante a pureza química destas matérias-primas. Os porcelanatos podem ser fabricados utilizando várias formas de decoração e efeitos

que proporcionam o diferencial para este produto. Os efeitos podem ser obtidos através da adição de corantes, pigmentos e outros componentes da própria massa ou através da aplicação de esmaltes sob o biscoito. Porcelanatos não esmaltados polidos também são bastante apreciados pelo mercado de pisos e revestimentos cerâmicos, sendo que para realizar o polimento superficial se utiliza do mesmo processo de polimento das rochas ornamentais (BIFFI, 1997).

4.3 – Aspectos geológicos de matéria-prima

4.3.1 – Formação Corumbataí

A argila é a principal matéria-prima utilizada na fabricação de pisos e revestimentos no processo via seca do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, especificamente encontrada na Formação Corumbataí.

Mezzalira (1964) informou que o termo Corumbataí como entidade apareceu pela primeira vez no Relatório da Comissão Geográfica e Geológica de São Paulo, referente ao ano de 1916, para designar os “xistos” argilosos e “xistos” betuminosos com fósseis. A designação desta Formação deve-se a Pacheco (1927) que indicou as exposições correntes no vale do Rio Corumbataí, no município de Piracicaba, como área tipo.

A Formação Corumbataí compreende os sedimentos situados entre as formações Iratí e Pirambóia nos estados de São Paulo, Goiás e Mato Grosso. (SCHNEIDER, 1974).

Segundo Landim (1970), a Formação Corumbataí é a unidade superior do Grupo Passa Dois, que inclui as formações Iratí e Rio do Rasto. Sua idade é aceita como Permiano Superior. Nos estados do Paraná, Santa Catarina e sudeste de São Paulo ela pode ser dividida em três formações: Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto.

Landim (1970) ressalta que no Estado de São Paulo, esta formação aflora no divisor de águas dos rios Tietê e Piracicaba, estendendo-se de modo contínuo para o norte, sendo interrompida localmente por sills de diabásio ou falhas, diminuindo em espessura neste sentido. É coberta discordantemente pelas formações Pirambóia e Rio Claro, ocorrendo até perto da divisa com o Estado de Minas Gerais, onde não aflora em função da não deposição ou erosão.

Segundo Petri (1982), esta formação é constituída litologicamente por siltitos roxos, verdes castanhos e chocolates, com algumas intercalações de arenitos finos e calcarenitos. Ocorrem também ritmitos sob a forma de lâminas alternadas de siltito e argilito, as quais normalmente não alcançam 1 mm. Petri (1982), ressalta que existe uma equivalência temporal desta unidade com a Formação Irati, pois nos sedimentos de Corumbataí, na região de Santa Rosa do Viterbo (porção norte do estado), foi encontrada vértebras de mesossauídeos, parcialmente articuladas, além de outros ossos associados a estruturas semelhantes a estromatólitos, podendo esta unidade representar, num determinado intervalo de tempo, um segmento de paleocosta do sistema deposicional da Formação Irati.

A Formação Corumbataí na bacia hidrográfica do Rio Corumbataí, onde ela tem sido mais estudada, segundo os autores Mendes (1952), Almeida (1953), Barbosa (1958) e Landim (1970), em sua parte inferior, apresenta siltitos, argilitos e folhelhos cinzentos a roxo-acinzentados nos afloramentos, podendo possuir cimentação calcária e lembrando a Formação Serra Alta. Segue-se uma sucessão de camadas siltosas, ritmicamente alternadas com delgadas camadas cuja litologia varia entre argilosa e arenosa fina, tanto vertical quanto horizontalmente. A cor vermelha e arroxeada passa a predominar nas partes médias e superiores da formação, onde também se apresentam lentes e bancos calcários com até meio metro de espessura.

A maior parte da Formação Corumbataí, não difere substancialmente da Formação Teresina em Santa Catarina, exceto pela coloração predominantemente avermelhada dos lamitos, pela maior frequência de estruturas denotativas de águas rasas, exposição subáerea e pela maior abundância de calcários, particularmente os coquinóides, silicificados ou não (RONH,1993).

Segundo estudos realizados em 15 amostras de quatro poços por Ramos (1993) demonstrou que a seqüência dos argilominerais compreende montmorillonita, predominante na maioria das amostras em que ocorre seguida de illita, sempre presente.

Segundo Zanardo (2003) as illitas presentes na formação Corumbataí geralmente apresentam dimensões máximas superiores a 10 micras. Entre as argilas presentes, as illitas chegam a constituir mais de 75% do total dos constituintes do minério de alguns níveis e menos de 10% em outros níveis de pequena espessura. Nos níveis basais o teor médio fica pouco acima de 50%. A albita ocorre como cimento e chega a fase dominante em determinados estratos. O quartzo detrítico

possui tamanho de no máximo 130 micras. Os clastos terrígenos, representados principalmente por quartzo, feldspatos, minerais opacos, muscovita, biotita e clorita, nos estratos mais arenosos, quando são mais frequentes, sua quantidade chega a 25% do volume; e a porção de quartzo/feldspato é de 5 partes de quartzo para 2 a 3 de feldspato (geralmente triclínico). Os carbonatos aparecem como cimentos e veios. Os interstratificados são formados por illita com clorita e/ou esmectita. A hematita aparece como concentrações de minúsculos cristais e como filetes. A montmorillonita se forma através de processos de alteração supérgena e se concentram nas porções superiores da cava. A caulinita só está presente em materiais muito alterados por processos de lixiviação e é observada em poucas jazidas da Formação Corumbataí.

Como estruturas sedimentares observam-se a presença de laminação plano-paralela, característica da formação, laminação flaser, fendas de ressecamento, laminação cruzada, marcas ondulares, estruturas estromatolíticas associadas com calcários olíticos e, nos corpos arenosos, estratificação cruzada de pequeno porte e laminação descontínua (SCHNEIDER, 1974).

A formação é rica em estruturas singenéticas ou penecontemporânea à sedimentação, como estratificações irregulares, microlaminações cruzadas, laminações por migração de marcas onduladas, greta de contração, sucedendo-se às vezes ritmicamente; ocorrem também estruturas de sobrecarga e estruturas de deslize (PETRI, 1982).

O conteúdo Paleontológico da Formação Corumbataí segundo Simões (1992) é representado por fósseis de lamelibrânquios ou bivalves (na forma de moldes silicificados), conchostráceos, ostracodes, peixes cartilagosos e ossos, vegetais principalmente representados por licófitas Lepidodendrales (*Lycopodiopsis derbyi*), gimnospermas Glossopteridales (*Glossopteris sp*) e megásporo.

O contato de topo da formação Corumbataí ocorre com a Formação Pirambóia e se dá por discordância erosiva Soares (1973) e Zalan (1987) e é representada por conglomerado basal, já o contato dessa formação com a sua subjacente faz-se concordantemente com o topo da Formação Irati.

Em se tratando de ambiente deposicional nota-se que o assunto é controverso, pois consideram a parte inferior da formação como tendo sido depositada em ambiente marinho de águas profundas em condições climáticas redutoras, porém sua porção superior se depositou em águas rasas em condições oxidantes sob influência de marés (SCHNEIDER, 1974). Já para Gama (1979) às

suas características faciológicas indicam planícies de maré, interpretando-se, esporadicamente, depósitos de “offshore”, sendo admitidas condições mais continentais para o topo. Foram também diagnosticados depósitos de laguna e barras de maré de ocorrência restrita. A sedimentação da Formação Corumbataí teria ocorrido preferencialmente em zona de transição entre alto-mar e face de praia, sendo sua disposição marcada por flutuações do nível do mar, em condições mais oxidantes do que as da Formação Estrada Nova (SOUZA, 1997). A deposição da Formação Corumbataí deve corresponder a condições de águas gradativamente mais rasas ou a ambientes costeiros influenciados por tempestades (RONH, 1993).

As pesquisas dos integrantes da linha de pesquisa “Qualidade em Cerâmica”, com base na mineralogia, especialmente na presença significativa de albita diagenética, e de aspectos texturais, indicam que a deposição de toda a sequência ocorreu em condições de clima seco com a precipitação de sais de sódio e potássio, em ambiente de plataforma rasa sob influência de mares, sem ou com raras exposições aéreas no pacote basal (cerca de 10 metros, que exhibe cores primárias cinza esverdeadas) e frequentes exposições no restante da coluna que apresenta cores primárias vermelhas indicando ambiente oxidante (ZANARDO, 2003).

Christofoletti (1999) avaliou as características das argilas da maioria das jazidas e minas da região do pólo cerâmico de Santa Gertrudes, concluindo que as argilas da Formação Corumbataí podem ser consideradas argilas com teores médios de fundentes, principalmente o K_2O , Na_2O e Fe_2O_3 . De acordo com as demais características físicas e tecnológicas por ele estudadas.

4.3.2 – Argilas Illíticas

O termo argilominerais refere-se aos silicatos hidratados de reticulado cristalino em camadas (lamelar) ou de estrutura fibrosa constituída por folhas planas ou camadas contínuas de tetraedros, condensados com folhas ou camadas octaédricas. Para a maioria dos pesquisadores Raviglioli (1989) e Souza Santos (1989) o termo argilomineral refere-se a um grupo mineral dos silicatos, denominado de filossilicatos. Porém, para outros, os minerais da fração argila também incluem outros minerais de granulação muito fina a coloidal.

Segundo Raviglioli (1989), a estrutura dos filossilicatos é constituída por tetraedros de silício compartilhado, em duas dimensões, formando uma folha, nas quais três dos quatro oxigênios dos tetraedros SiO_4 são compartilhados com tetraedros vizinhos, levando a uma relação $\text{Si}:\text{O} = 2:5$, que é denominada de folha “siloxama” ou simplesmente folha tetraédrica (T).

Segundo Barba (1997), a illita é um termo geral aplicado aos minerais micáceos de argila e possui estrutura cristalina semelhante à montmorillonita, diferente desta por possuir uma maior substituição de silício por alumínio, o que gera uma carga maior, sendo o potássio o cátion neutralizante, com espaçamento basal fixo em 10 Å. Para Souza (1989), a illita difere das outras micas bem cristalizadas, como a muscovita e biotita, por apresentar menos silício substituído pelo alumínio. A illita possui menor carga estrutural, menos potássio interlamelar e menor regularidade no empilhamento das camadas, em relação às micas. Barba (1997) ressalta que no processo produtivo, a illita, juntamente com a clorita, possui plasticidade intermediária entre a caulinita e a montmorillonita e não apresenta dificuldades de secagem.

Barba et. al. (2002) relata que o comportamento térmico inicial das argilas illíticas são diferentes das argilas caoliníticas, principalmente em suas reações de decomposição, mas no final do processo de decomposição elas se assemelham principalmente no que se refere a formação de mulita. A Análise Térmica Diferencial (ATD), a Análise Termo Gravimétrica (TG) e a Análise Térmica Diferencial Gravimétrica (DTG) de uma argila illítica (figura 5) demonstram que antes de alcançar a temperatura de 400 °C, as moléculas de água adsorvida fisicamente são eliminadas produzindo um pico endotérmico que se observa na temperatura de 130 °C, entre os 400 e 500 °C a maior parte da água estrutural é eliminada onde produz um pico endotérmico a 540 °C, a curva gravimétrica demonstra que a água é eliminada de forma gradual até o início da fusão.

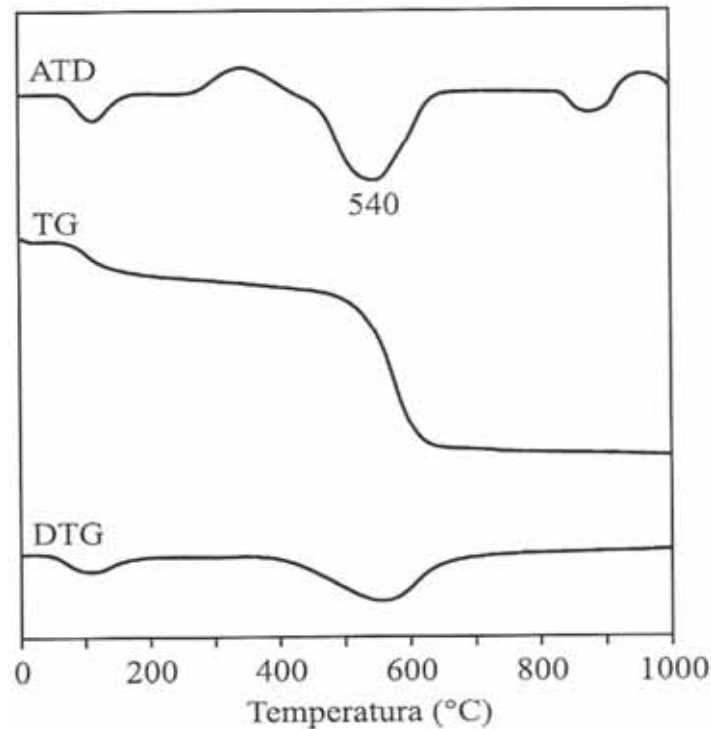


Figura 5 – Curva de ADT, ATG E TG de uma illita. Barba et. al. (2002).

Entre 800 e 850 °C, ocorre uma rápida estabilização da estrutura da illita produzida pela perda drástica da superfície específica produzindo um efeito endotérmico a cerca de 900 °C com formação de espinélio toda a estrutura de illita desaparece. Após atingir a temperatura de 950 °C o Coríndon (α - Al_2O_3) começa a cristalizar e neste momento estão presentes três fases cristalinas (espinélio, hematita e coríndon), mas não há formação de silicato. Os primeiros traços de fusão ocorrem a partir de 1050 °C e de acordo com o aumento da formação da fase líquida ocorre a diminuição da fase cristalina presente que desaparecem a 1450 °C. Após o início da fusão, as três fases cristalinas iniciais se dissolvem no meio líquido e reagem com a sílica formando mulita. A quantidade de mulita é aumentada até atingir 1200 °C, momento em que inicia a dissolução total no meio líquido. Estas transformações são responsáveis pelas propriedades físicas dos produtos cerâmicos principalmente a absorção de água e a resistência mecânica (BARBA et. al., 2002).

4.3.3 – Principais impurezas nas argilas

4.3.3.1 – Matéria orgânica

Segundo Barba et. al. (2002) entre as impurezas mais comuns encontradas em argilas está a matéria orgânica. O tipo e a quantidade de matéria orgânica presente nas argilas, por sua vez, dependem da vegetação que a originou e da natureza dos processos geológicos envolvidos com a sua formação (litificação) e, além disso, a matéria orgânica influencia diretamente na coloração da argila e, a depender do seu conteúdo, pode levar ao surgimento do chamado de coração negro, que corresponde a mancha escura que surge no centro das peças, sendo considerado um grave problema quando ocorre em grande intensidade, provocando inclusive a deformação das peças.

A presença da matéria orgânica induz a ocorrência de reações exotérmicas entre as temperaturas de 300 e 500 °C, que é quando ocorrem as trocas energéticas características dos minerais argilosos. É importante lembrar que durante o processo de oxidação no aquecimento, o carbono desprende calor (por se tratar de uma reação exotérmica) e este efeito é proporcional a quantidade de matéria orgânica presente nas argilas (BARBA, 2002).

4.3.3.2 – Minerais de ferro

Os principais minerais de ferro encontrados nas argilas são: magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), limonita ($\text{FeO}\cdot\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$), goetita ($\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$), e a siderita (FeCO_3). A presença de minerais de ferro interfere na coloração da argila antes e depois da queima. As rochas “in natura” apresentam cor roxa quando estas contêm hematita, amarela quando apresentam a limonita, marrom quando possuem goetita, cinza-escuro ou marrom quando nelas existe siderita (BARBA et. al., 2002).

Barba et. al. (2002) relata que as condições de queima (temperatura, tempo de queima e atmosfera do forno), o grau de oxidação dos minerais de ferro, sua integração nas estruturas cristalinas e sua dissolução no meio vítreo repercute diretamente sobre a cor da argila queimada, geralmente produzindo as cores com diversos tons de vermelho, marrom, bege e cinza.

4.3.3.3 - Carbonatos

Segundo Barba et. al., (2002) o carbonato de cálcio e o carbonato de magnésio são os principais constituintes das rochas sedimentares carbonáticas. Os grupos aniônicos CO_3^{2-} dos carbonatos são unidades fortemente ligadas e compartilham oxigênios entre si. São eles que são responsáveis pelas propriedades destes minerais. Os carbonatos anidros mais importantes pertencem a três grupos isoestruturais: o grupo da calcita, o da aragonita e o grupo da dolomita. Dentre estes os minerais mais empregados na indústria cerâmica são a calcita e a dolomita, por serem matérias-primas baratas e propriedades físicas e químicas apreciáveis e também pela quantidade de jazidas disponíveis.

4.3.3.3.1 – Calcita

A calcita (CaCO_3) cristaliza no sistema trigonal ou hexagonal R (Figura 6). A maior parte das calcitas possuem uma composição relativamente próxima a CaCO_3 pura com 56% de peso CaO e 44% de CO_2 . (BARBA et. al., 2002)

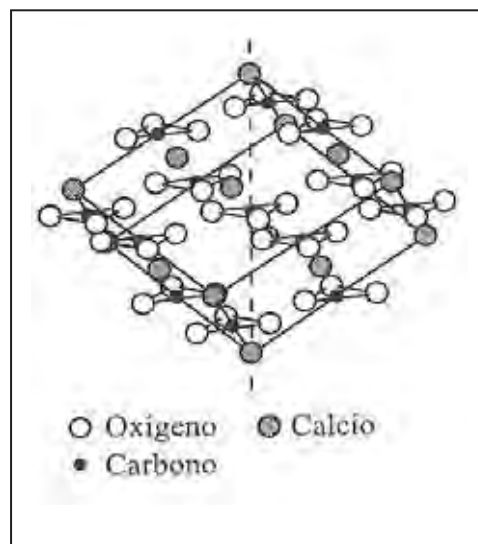


Figura 6 – Estrutura dos Carbonatos- Barba et al. (2002).

A calcita apresenta-se, usualmente, em cristais, ou em agregado de grânulos entre grosso e fino. Também em massas de granulação fina a compacta, terrosas, e sob a forma de estalactites. A calcita é infusível (DANA, 1970).

Ao aquecer a Calcita (920 °C) ela produz a seguinte reação de decomposição:

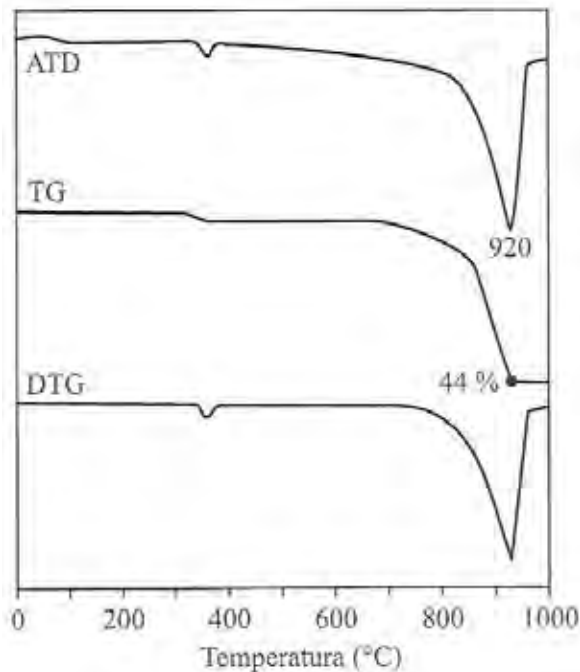


Figura 7 – ATD-TG-DTG da Calcita. Barba et.al (2002).

A figura 7 representa a curva de ATD, TG e DTG correspondente à calcita. É sabido que a temperatura de decomposição pode variar de acordo com a natureza, cristalinidade e tamanho de grão do carbonato. Assim sendo, as curvas representadas correspondem a calcita cristalina, sendo a temperatura de decomposição bastante inferior a espécies de calcitas mais degradadas.

Nota-se que a análise de comportamento térmico da calcita demonstra pico endotérmico de grande intensidade há 920 °C com perda de massa de 44%, este pico corresponde à volatilização do CO₂ após a reação de decomposição do carbonato de cálcio.

4.3.3.3.2 – Dolomita

Dana (1970) descreve a dolomita como um mineral com cristalografia romboédrica e composta por carbonato de cálcio e magnésio (CaMg(CO₃)₂) na seguinte proporção estequiométrica: CaO - 30,4%, MgO - 21,7%, CO₂ - 47,9 %. Na dolomita comum, a proporção do CaCO₃ para o MgCO₃ é 1:1.

A dolomita é infusível, todavia ao aquecer a dolomita temos a seguinte reação de decomposição:

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{CO}_2$ (está primeira reação ocorre a 730 °C)

$\text{CaCO}_3 + \text{MgO} \rightarrow \text{CaO} + \text{MgO} + \text{CO}_2$ (a segunda reação ocorre a 930 °C)

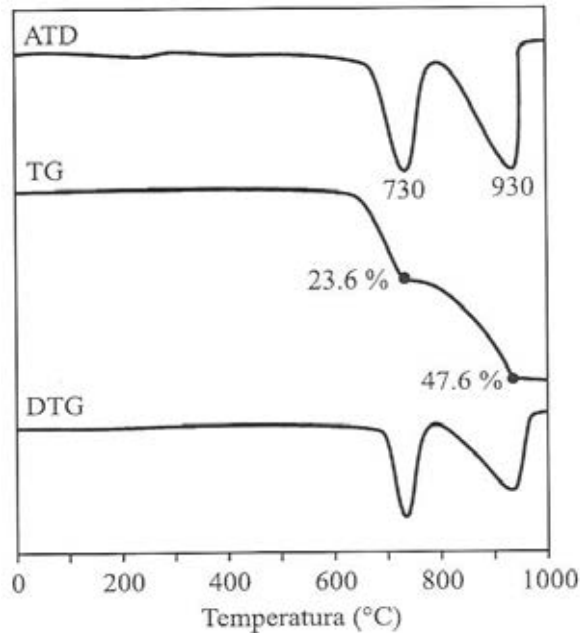


Figura 8 – ATD-TG-DTG da Dolomita. Barba et.al (2002).

A figura 8 demonstra que a dolomita apresenta dois picos endotérmicos, pois as reações de decomposição ocorrem em dois níveis energéticos, o primeiro com um máximo a cerca de 730 °C, correspondente à decomposição do carbonato de magnésio (MgCO_3) com 23,6 % de perda de massa, e o segundo com o máximo a 930 °C com 47,6% de perda de massa, corresponde a decomposição do carbonato de cálcio.

4.4. - Uso dos carbonatos na fabricação de revestimentos cerâmicos

A calcita e a dolomita são os representantes mais importantes dos carbonatos na indústria cerâmica. Eles são utilizados como componentes principais de massas cerâmicas que visam à fabricação de peças e/ou revestimentos de alta absorção de água. Usualmente estes revestimentos recebem o nome de “revestimentos porosos” ou “azulejos”. Estes produtos são destinados ou especificados para uso em paredes e não é indicado sua aplicação em pisos, pois possuem propriedades técnicas, como a resistência mecânica, incompatível com o uso.

Segundo Amorós et al. (1991) as propriedades de peças porosas de natureza calcária são definidas por compostos cálcicos e magnésicos como gelenita ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CaO}$) e a anortita ($2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$). Para conseguir estas fases se utiliza a reação do óxido de cálcio e/ou magnésio procedente da dolomita com o resto da estrutura argilosa procedente de sua decomposição térmica.

Amorós et al. (1991) explicam ainda que o sistema formado por argila, carbonato de cálcio e quartzo, pode influenciar as composições de fases, dependendo do tipo de argila e do carbonato de cálcio depois de realizada sua decomposição térmica. A decomposição das partículas de carbonatos produz, no caso dos produtos de monoqueima, o defeito chamado “furo” que é tanto mais visível quanto maior for o tamanho da partícula e a fundência do esmalte utilizado. Esta impureza está presente nas argilas e em outras matérias-primas em forma de calcita e dolomita.

Padoa (1979) acrescenta que quando as partículas de carbonato de cálcio são pequenas a decomposição pode ser completa e o óxido de cálcio reage posteriormente com outros componentes da massa formando silicatos e silicoaluminatos de cálcio (wollastonita, anortita, gehlenita, etc) durante a sinterização.

Barba et. al. (2002) mencionam que matérias-primas argilosas quando queimadas em altas temperaturas produzem fases cristalinas que influenciam as propriedades dos produtos cerâmicos. A calcita exerce uma ação branqueadora sobre os produtos queimados quando adicionada em uma massa formulada de argilas (em proporções acima de 5% e inferior a 30%) e diminui ao mesmo tempo a sua expansão por umidade, por formar fases cristalinas e também fase líquida dependendo da metodologia de queima empregada. Ocorre também um aumento na absorção de água e redução da retração linear (Figura 9).

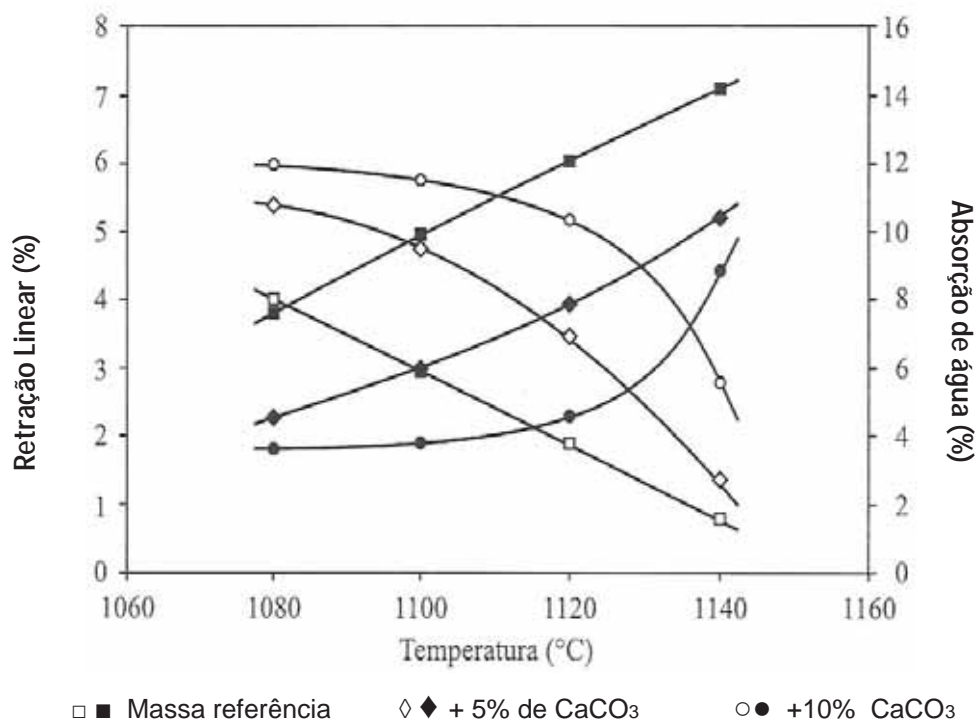


Figura 9 – Efeito que produz a adição de carbonato sobre uma massa composta de argilas. Barba et. al. (2002).

Segundo Barba et. al. (2002), a decomposição da calcita ocorre na faixa de temperatura de 800 °C – 900 °C e o CaO reage posteriormente com a sílica e a alumina, procedentes da desidroxilação dos minerais argilosos, do quartzo e feldspatos de pequena dimensão de partícula para formar fases cálcicas (silicatos e silicoaluminatos de cálcio). Quando ocorre uma formação elevada de fases cristalinas (quartzo residual e fases cálcicas) durante a queima e pouca formação de fase vítrea (geralmente em temperaturas de cerca de 1.100 °C), ocorre a formação de fase porosa elevada e alto coeficiente de dilatação. No entanto em temperaturas superiores temos a formação de fase líquida elevada e baixa viscosidade que provoca a deformação instantânea das peças queimadas, pois o líquido formado escorre para os poros provocando assim o que denominamos deformação piropiástica.

A utilização de carbonatos e argilas carbonáticas na fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos porosos pode ser justificada porque ao produzir fases cálcicas potencializam a formação de fase porosa e proporcionam um intervalo de queima mais amplo e reduzem também a expansão por umidade, por outro lado, no caso de produtos gressificados de baixa absorção os carbonatos produzirão uma diminuição no intervalo de vitrificação e favorecerá a deformação piropiástica das peças durante a queima (BARBA, 2002).

Barba et. al. (2002) salienta que ao diminuir o tamanho da partícula dos carbonatos reduz também a temperatura de decomposição dos carbonatos e aumenta a sua reatividade e isto favorece a formação de fases cálcicas cristalinas e diminui o surgimento de defeitos denominados furos nos esmaltes.

4.5 - Defeitos em produtos cerâmicos associados às matérias-primas

Segundo Amorós (1991) os defeitos que acontecem por causa da presença das impurezas nas matérias-primas podem ser classificados em três grandes grupos:

1 – Defeitos pontuais devido a impurezas presentes nas matérias-primas, normalmente partículas de carbonatos, piritas, pirolusita, carvão e mica.

2 – Defeitos pontuais devidos às impurezas que são introduzidas durante o processo de fabricação, tais como partículas de ferro (mais ou menos oxidadas), e gotas de óleos e graxas.

3 – Defeitos pontuais produzidos por outros tipos de impurezas, como matéria orgânica e eflorescências.

A presença de impurezas pontuais origina defeitos superficiais, principalmente os furos ou manchas no esmalte. Os furos são provocados, normalmente, pelas partículas de carbonatos, piritas ou carvão, pois liberam gases durante o aquecimento e ainda podem formar manchas nos produtos cerâmicos quando houver presença de pirolusita, goethita, ferro metálicos e etc.

Outros tipos de impurezas nas matérias-primas também provocam defeitos pontuais tais como: serragem, raízes, restos vegetais, etc.

Amorós et al. (1991) acrescentam que as impurezas presentes nas matérias primas geralmente são constituídas de partículas grossas de calcita, dolomita, piritas, carvão. Nas argilas habitualmente usadas, a contaminação por partículas de calcita é a mais comum. Estas partículas podem provocar problemas por diferentes motivos; podem provocar furos por decomposição ou por reatividade do esmalte com o óxido de cálcio formado, e também pela desgaseificação de uma partícula grossa que não teve condições de reagir com o material limítrofe.

Lamentavelmente os estudos de natureza geológica em pisos e revestimentos cerâmicos nos levam a afirmar que, por falta de conhecimento prévio de todo o processo produtivo (extração mineral e processo produtivo), não se consegue prever a origem correta e instantânea de cada defeito produzido no processo de fabricação, ou seja, na maioria das vezes os problemas são solucionados por tentativa e erro, o motivo do surgimento de um defeito pode possuir várias origens. Um exemplo prático desta afirmação é o caso do furo no esmalte; este defeito pode ser produzido por excesso de água na base do pavimento, ser provocado pelo excesso de temperatura das peças na saída do secador, pré aquecimento do forno com excesso de temperatura e também por contaminantes da matéria-prima.

Através da realização de testes preliminares de identificação mineral, caracterização física, química e cerâmica de cada argila que compõe a massa, poderemos elaborar uma sistemática de formulação de massa, baseadas em dados tecnológicos sólidos, capazes de selecionar matérias-primas que fomente a melhora do desempenho do processo produtivo, através da redução dos defeitos nos produtos que afetam diretamente o desempenho competitivo das indústrias do pólo junto ao mercado nos dias de hoje.

4.6 - Furos em esmaltes cerâmicos provocados por carbonatos

Frequentemente se encontram na produção de placas cerâmicas alguns defeitos cuja presença não encontra outra explicação que não seja o aporte contaminante nas matérias-primas ou na massa durante a elaboração.

O “furo” no esmalte, como o próprio nome diz, consiste de pequenos furos na superfície esmaltada da peça podendo estar localizados próximos uns aos outros ou então isolados nas extremidades e no centro das peças.

Melchiades et. al. (2001) demonstrou que os gases decorrentes da decomposição do CaCO_3 que provocam os furos e que atravessam a camada de esmalte (figura 10) estão associados a um grande poro situado logo abaixo, próximo à superfície do suporte. As formas arredondadas, tendendo a esféricas, indicam que o poro foi produzido pela deformação viscoelástica do material adjacente quando o mesmo foi submetido a uma força que teve sua origem no centro do poro e que tinha a mesma intensidade em todas as direções (isostática).

Melchiades et. al. (2001) ainda relata em seus estudos que um outro tipo de defeito conhecido como “covinha” também pode ser provocado por calcário. Neste caso, o volume de gás desprendido não foi suficiente para que a bolha formada pudesse chegar até a superfície da camada de esmalte, rompe-la e liberar o gás no seu interior, durante a máxima temperatura de queima. Sabe-se que esta configuração também depende das características do esmalte que pode, mesmo na máxima temperatura de queima, ter uma viscosidade relativamente elevada e, conseqüentemente, dificultar a ascensão da bolha. Como uma consequência da somatória dessas variáveis, principalmente tamanho da bolha e viscosidade do esmalte à máxima temperatura de queima, a bolha ficou retida na interface suporte/engobe/esmalte (Figura 11). Durante o resfriamento, o tamanho da bolha tende a diminuir, pois a pressão interna exercida pelo gás nela aprisionado diminui com a temperatura. Quando essa diminuição da bolha acontece e o esmalte ainda está “mole” o suficiente para poder se deformar, a bolha “puxa” o esmalte para baixo e forma-se a “covinha” na superfície.

A análise química do material próximo a superfície da bolha resultou em teores de cálcio mais elevados do que em outras regiões do suporte comprovam que o mecanismo de formação dos furos acontece devido ao surgimento do gás carbônico

(CO₂) liberado pela decomposição do calcário que não consegue sair do interior das peças. Quando isso ocorre, o gás liberado que fica aprisionado no interior da peça se expande, devido à temperatura elevada, e forma um poro arredondado que tende, na medida do possível, a se deslocar para a superfície. Ao atingir a superfície da camada de esmalte, a pressão do gás (bolha) no interior do poro faz com que ela se rompa e o gás no seu interior seja liberado (Figura 11). (MELCHIADES et al. 2001).

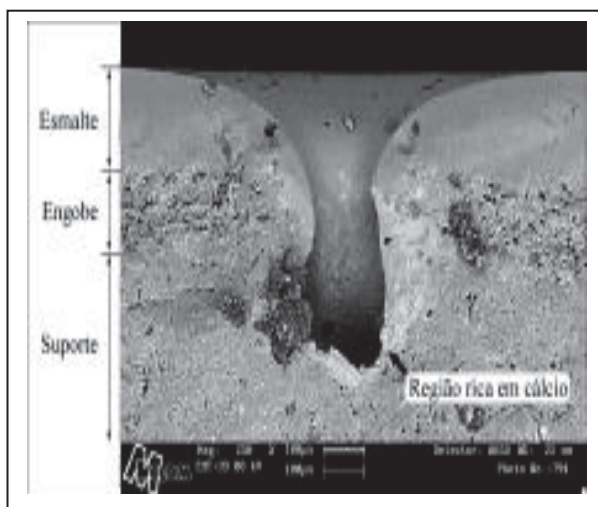


Figura 10 – Seção transversal da peça contendo o defeito furo no esmalte. Melchiades (2001).

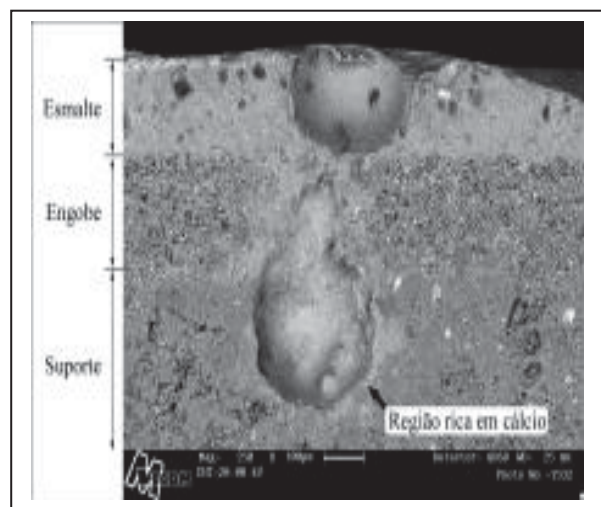


Figura 11 – Seção transversal da peça contendo o defeito furo no esmalte. Melchiades (2001).

Segundo Melchiades et al. (2001) um exemplo de defeito provocado por contaminações por calcário está claramente demonstrado nas figuras 10 e 11. A figura 10 evidencia que a origem da contaminação se encontra na parte inferior ao esmalte e no engobe cerâmico, portanto, esta contaminação é reproduzida pela adição de carbonato de cálcio introduzido durante a formação da massa e posterior conformação das peças a serem queimadas e analisadas. O defeito produzido propositalmente demonstra como o calcário reage e danifica a parte superior da peça durante a queima de pavimentos esmaltados em ciclos rápidos de queima. O calcário durante o aquecimento se decompõe liberando o CO₂ aumentando a pressão interna na peça e “empurrando” o esmalte e o engobe presente para as laterais da superfície onde se encontra o grânulo carbonático. Esta movimentação provoca a formação de uma espécie de “cratera” na região onde se encontra o contaminante. Esta cratera é

construída através liberação do CO_2 . O interior da “cratera” contém material argiloso e resíduo de CaO . Os materiais argilosos presentes na região do defeito são compostos pela própria argila que compõe a massa. O cálcio presente é originário do calcário contaminante, que decompõe liberando o gás carbônico e formando como resíduo desta decomposição o CaO .

5 – CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS CARBONÁTICAS DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ

Esta etapa do trabalho teve por finalidade conhecer o comportamento cerâmico de argilas carbonáticas da Formação do Corumbataí e verificar sua potencialidade em compor massas para produtos de alta porosidade, produto ainda não fabricado no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes. A escolha da mina a ser estudada foi baseada em estudos realizados por Christofolletti (2003), que concluiu que a Mina Morro Alto (jazida Rocha) possui argilas com características carbonáticas. As argilas foram utilizadas possuíam características ideais para demonstrar o comportamento cerâmico do minério quando inserido no processo cerâmico de fabricação de revestimentos cerâmicos.

5.1 - Descrição das argilas da mina Morro Alto

As argilas objeto de estudo deste trabalho foram coletadas na mina Morro Alto, situada no município de Araras – SP. Essa mina já foi lavrada anteriormente, mas hoje está desativada, pois é composta por camadas de argilas ricas em carbonatos. Neste sentido suas características físicas e químicas não são apreciáveis como matéria-prima para a elaboração de produtos com absorção de água abaixo de 10 %.

Christofolletti (2003) menciona que entre as características das argilas presentes na mina Morro Alto destaca-se a coloração vermelho claro à vermelho carne e a presença marcante de carbonatos. Coloca também que existe semelhança entre as litofácies, e sua seção inicia-se com a formação de um siltito maciço de coloração vermelho carne até a altura de 1 metro. De 1 à 3 m ocorre um arenito fino a muito fino carbonático interlaminados com siltitos médio de coloração vermelho carne com acamamento ondulado e lenticular e laminações cruzadas, provavelmente formada por migração de marcas onduladas. Outra característica deste nível é a presença de fraturas preenchidas por carbonatos. Dos 6 aos 10 metros ocorre a formação de um pacote de arenito muito fino, carbonático

apresentando acamamento do tipo flaser com predomínio do arenito muito fino em relação ao silte. Observa-se a presença de nódulos de manganês. Já nas porções superiores dos 10 aos 13 metros encontra-se um siltito médio de cor avermelhada apresentando laminação incipiente. Observam-se nódulos de ferro e manganês

As fases cristalinas identificadas nos difratogramas de raios X foram: illita, quartzo, albita, calcita, dolomita, hematita, feldspato potássico e analcima. Foram coletadas ao todo 4 amostras. A coleta das amostras foi realizada visando uniformizar, o máximo possível, todo o perfil de cada bancada da mina.

Estratigraficamente observam-se 3 níveis distintos na mina. Em cada um desses níveis foram realizadas coletas de materiais (minério) para serem estudados através de análises mineralógicas e tecnológicas.

A figura 12 ilustra em perfil, com coluna estratigráfica e fotograficamente os 3 horizontes estratigráficos do minério encontrado na Mina Morro Alto e as respectivas localizações dos materiais estudados.

O horizonte inferior (Figura 12) corresponde a um siltito de coloração avermelhada apresentando estrutura laminada, contendo leitos/lâminas de siltitos arenosos e dique clástico de espessuras centimétricas constituídos por siltitos arenosos com matriz carbonática. Esse material é cortado por veios micrométricos a milimétricos constituídos basicamente por calcita, com disposição dominante subvertical.

O horizonte intermediário possui 7 metros de espessura aproximadamente e contém siltito de cor avermelhado com porções bege, sua estrutura é bandada laminada. Há presença de pequena quantidade da fração areia fina em leitos mais granulares e diques clásticos e o carbonato ocorre disseminado ou formando filetes de espessuras micrométricas a milimétricas (Figura 12). Já o horizonte intermediário basal possui 5 metros de altura de frente de lavra. A amostra é composta por siltito de coloração bege com porções claras. A estrutura da rocha é bandada e laminada com ondulações e micro laminação cruzada. Nesse banco o teor de argilominerais e baixo, o teor de areia fina é maior que dos outros perfis e o carbonato (calcita e dolomita) está disposto intersticialmente (Figura 12).

A parte superior da mina denominou-se horizonte superior e corresponde a cerca de 6 metros espessura, posicionada no topo da frente de lavra. A amostra representa o bando que é composto por siltito argiloso (rico em filossilicatos) intercalados com bandas de siltito arenoso (textura eminentemente granular), que também constitui bolsões decimétricos, subesféricos a subtubulares. Os estratos e bolsões mais granulares possuem carbonatos intersticiais e mais raramente como filetes. De um modo geral a estrutura é bandada e laminada cortada por vênulas micrométricas a milimétricas de carbonato. A cor predominante da rocha é a vermelha com porções claras. Nota-se também a presença de uma camada fina de *bone bed*, (Figura 12).

5.2 - Caracterização microscópica das argilas Morro Alto

A caracterização Mineralógica do minério de argila, nos horizontes estudados revelam que: no horizonte inferior domina uma assembléia de minerais com estrutura levemente anisotrópica, dada pela orientação dos filossilicatos neoformados e detríticos. A textura é lutítica (pelítica), com clastos detríticos continentais sem modificação pela diagênese podendo ser, reconhecidos minerais filossilicatos, quartzo, feldspatos, muscovita e biotita, (Figura 13I). A illita é o principal filossilicato presente e se encontra com granulação fina a muito fina (Figura 13 I). Os carbonatos apresentam-se na forma de pequenos cristais romboédricos e irregulares, com dimensão média de 20 micras. Ocorrem de forma disseminada pela rocha englobando argilominerais e hematita. A alteração dos mesmos indica serem ricos em ferro. A analcima presente é constituída por cristais muito pequenos e predominantemente anedrais. Sua granulometria média é inferior a 5 micras e os maiores cristais raramente atingem 10 micras. A hematita ocorre como minúsculos cristais, com dimensões médias inferior a 4 micras.

A porção horizonte intermediário basal apresenta semelhança com o horizonte inferior onde em sua composição modal, há presença de illita e outros argilominerais. Nota-se também a presença de albita neoformada, analcima, hematita, quartzo e feldspatos detríticos. O carbonato presente ocorre sobre a forma de cristais milimétricos em vênula discordante, onde é representado por calcita (Figura 13,II).

O horizonte intermediário tem como composição mineralógica similar ao descrito para os dois primeiros horizontes observando-se a presença de quartzo, illita, feldspato detrítico, feldspato alcalino neoforado, analcima, carbonato, micas detríticas, hematita e hidróxidos de Ferro. Nota-se que o teor de carbonato e analcima (Figura 13, III), é maior do que nas demais amostras e com a particularidade de possuir menor teor de hematita. O carbonato também é representado por grânulos maiores chegando a 100 micras de diâmetro.

O horizonte superior também apresentam composição mineralógica similar aos horizontes que o antecedem onde nota-se a presença de quartzo, illita (Figura 13, IV f), feldspato detrítico, feldspato alcalino neoforado, analcima, carbonato, micas detríticas (Figura 13, IV g), hematita e hidróxidos de Ferro. Nota-se que o teor de mica é maior do que nos demais horizontes e o teor de carbonato maior do que os horizontes basal e inferior basal e menor que o horizonte intermediário.

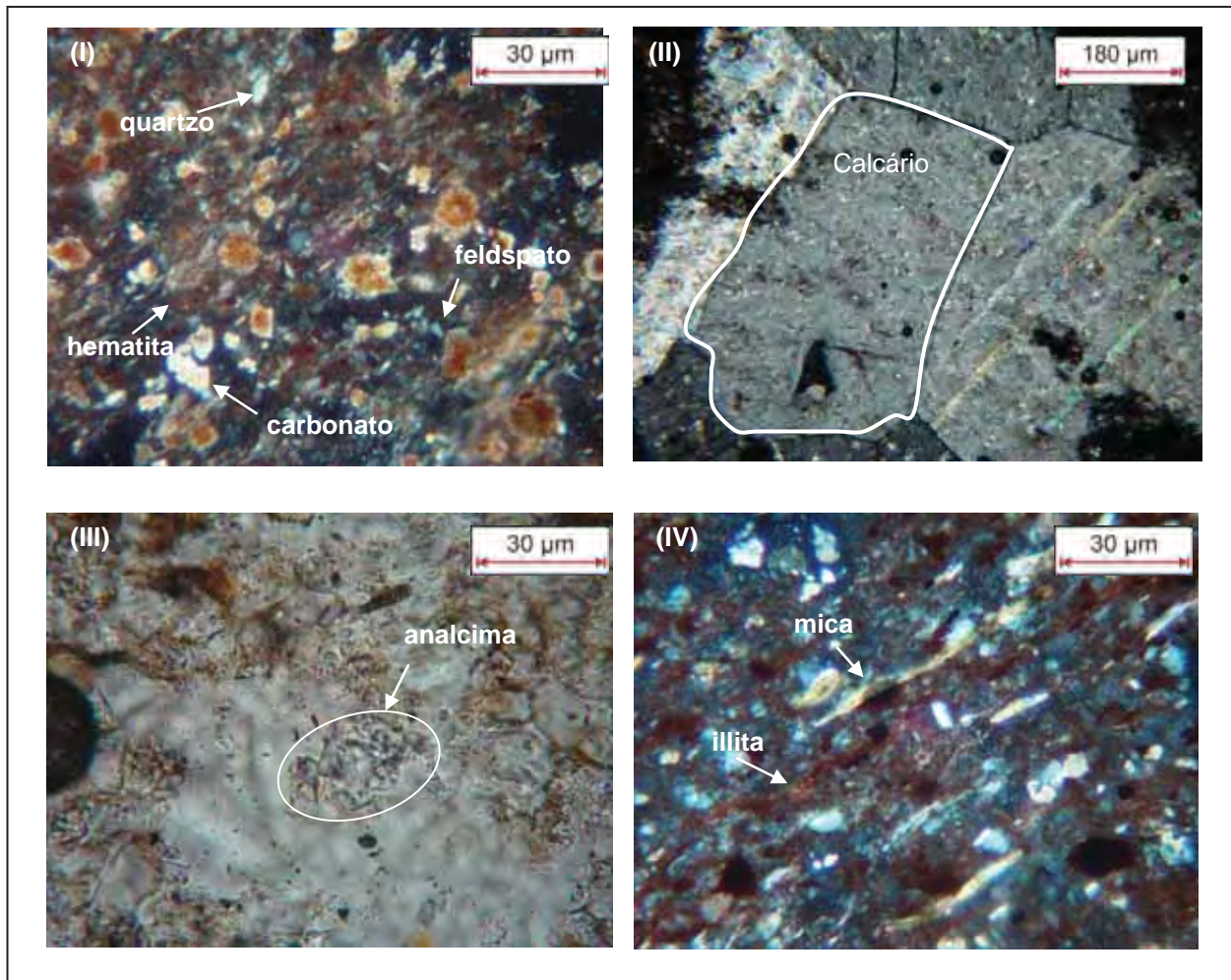


Figura 13 - Fotomicrografias dos minerais de argilas (polaróides cruzados). Mineralogia marcante e mais comum observada no: (I) horizonte inferior, (II) porção basal do horizonte intermediário, (III) horizonte intermediário e (IV) demonstra os minerais presentes no horizonte superior.

5.3 – Caracterização mineralógica por difração de raios X das argilas Morro Alto

As fases cristalinas presentes em uma argila influenciam diretamente suas propriedades físicas e químicas. Em geral as argilas empregadas na fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos, por via seca e monoqueima rápida, se caracterizam por apresentar altas proporções de illita e proporções variáveis de quartzo e carbonatos. Secundariamente ocorrem outros minerais como composto de ferro e feldspatos. No caso das amostras estudadas, os feldspatos detríticos e, principalmente, o diagenético (albita), juntamente com a analcima constituem fases mineralógicas essenciais.

Através da Difração de Raios X, auxiliado pelas análises químicas e de microscopia verifica-se uma grande semelhança entre as matérias-primas presentes nos vários horizontes estudados na Mina Morro Alto. A figura 14 indica as fases cristalinas presentes nas amostras estudadas, onde encontramos o quartzo, illita, calcita, albita, hematita e a dolomita em praticamente todas as amostras.

Segundo Barba et. al. (2002) a presença de quartzo (SiO_2) e suas fases cristalinas, como a calcedônia e opala, também podem estar presentes nas argilas, constituindo o que é denominado de sílica livre. O quartzo quando presente em quantidade elevada nas argilas age como um desplastificante diminuindo a resistência mecânica e também pode favorecer a fratura por choque térmico no processo de queima de produtos cerâmicos, motivados pela sua alta dilatação, além de aumentar a refratariedade das argilas. A partir do cruzamento de dados fornecidos pela análise química, difração de raios X e da microscópica das argilas estudadas, podemos concluir que todas as argilas da mina Morro Alto possuem sílica livre, sendo que os horizontes intermediários e superior são os que possuem maior teor de sílica livre, porém com valores inferiores a 30%. Estes valores contudo não prejudicam o desempenho da massa cerâmica durante o processo de fabricação quando presentes em massas para produtos porosos.

Os minerais de calcita (CaCO_3) e a dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) detectados por difração de raios X e confirmados pelas análises químicas e microscopia indicam que as camadas presentes nos horizontes intermediários e superior da jazida são os que apresentam maiores teores de cálcio devido a presença de calcita . A Dolomita se encontra em teores moderados em todas as amostras.

Segundo estudos realizados por Christofolletti (2003) a illita é o argilomineral mais predominante nas argilas da Formação Corumbataí. Nas argilas da mina Morro Alto a illita também é o principal argilomineral presente. Com base em estudos utilizando técnicas convencionais para a determinação quantitativa e qualitativa dos minerais, verificou-se que o horizonte inferior e a porção basal do horizonte intermediário são mais enriquecidos em minerais de illita que os horizontes superiores.

A presença subordinada de analcima em torno de 2% foi detectada para todos os horizontes estudados na Mina.

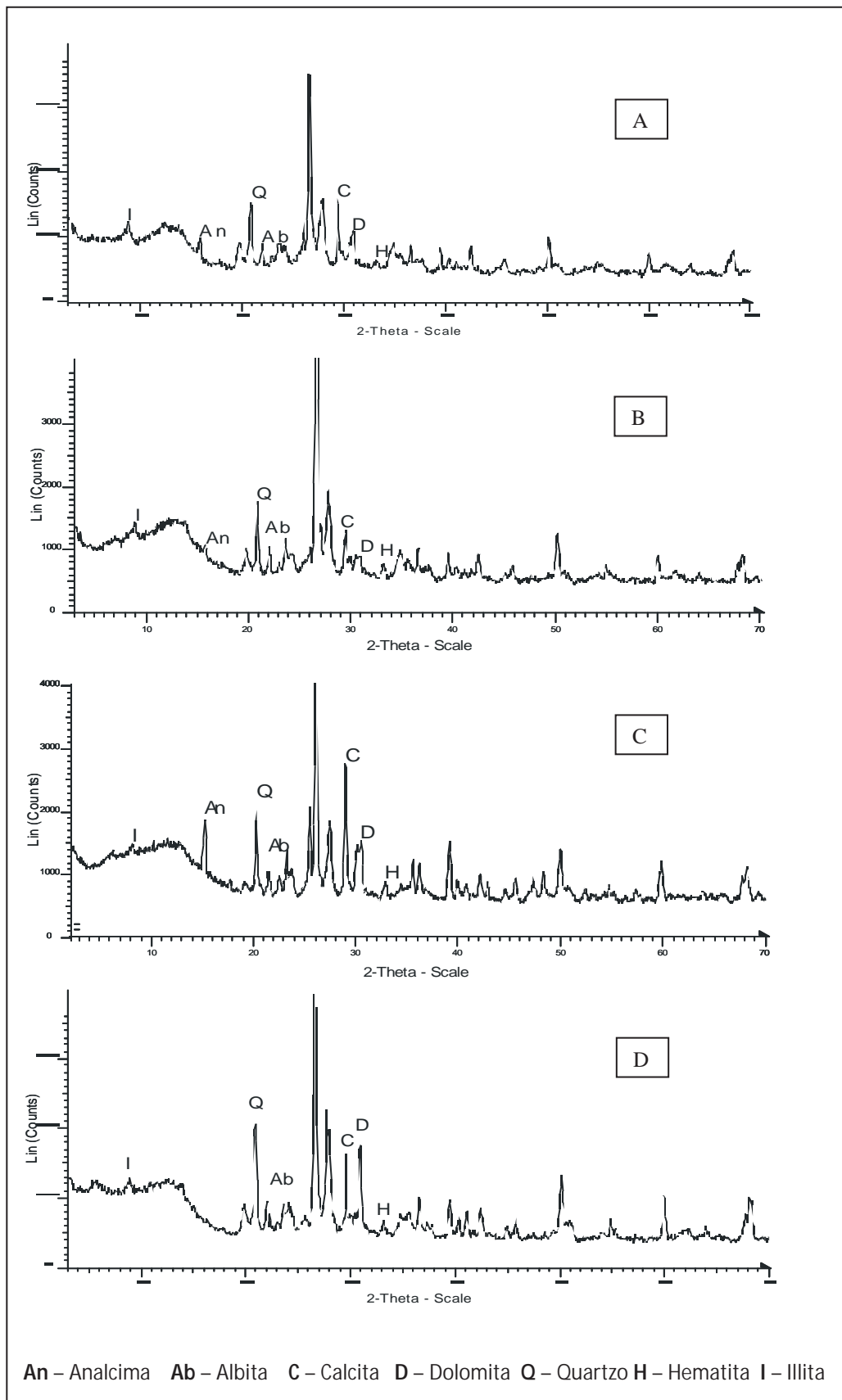


Figura 14 – Difração de Raios X de amostras coletadas nos horizontes inferior (A), intermediário (B), intermediário basal (C) e (D) horizonte superior da mina Morro Alto caracterizadas as principais fases cristalinas

5.4 - Caracterização química das argilas Morro Alto

Os resultados analíticos obtidos nos estudos utilizando fluorescência de raios X estão contidos na tabela 1, e demonstram que as argilas estudadas apresentam diferentes composições químicas.

Comparando os resultados analíticos obtidos, somadas aos demais testes, constata-se que o horizonte intermediário apresenta valores de perda ao fogo mais elevados do que os horizontes logo abaixo, indicando argilas mais enriquecidas em minerais carbonáticos.

Os horizontes inferior e intermediário basal possuem um teor de óxido de ferro (Fe_2O_3) superior ao encontrado no horizonte intermediário e superior, o que influencia diretamente sua fusibilidade, pois Fe_2O_3 atua como agente fluxante e pigmentador. Argilas ferruginosas produzem alto fluxo vítreo em temperaturas relativamente baixas e, dependendo do grau de oxigenação da atmosfera de queima, as amostras poderão produzir um tom mais avermelhado.

O nível intermediário possui uma porcentagem maior de óxido de sódio (Na_2O) do que os demais horizontes estudados, sugerindo assim, que este nível possui mais feldspato do tipo sódico e analcima, muito embora, conforme já salientado ambos os tipos são encontrados frequentemente nas argilas da região de Santa Gertrudes. Segundo Dana (1970) a analcima é um mineral pertencente a família das zeólitas de constituição química: Na_2O (14,1%), Al_2O_3 (23,2%), SiO_2 (54,5%) e H_2O (8,2%). As zeólitas são conhecidas usualmente como pedras que fervem, isto porque possuem fusibilidade 3 – 4 e também porque motivada por sua constituição, atua como fundente e pode produzir gases voláteis durante a queima quando submetido a temperaturas elevadas. A liberação de gases durante o processo de difusão sólida produz nos corpos cerâmicos uma maior formação de fase porosa. A fase porosa é responsável por influenciar diretamente as propriedades físicas dos corpos cerâmicos.

O óxido de potássio (K_2O) encontrado nas amostras é oriundo da estrutura do argilomineral illita, e secundariamente de feldspato potássico detrítico (microclínio e ortoclásio) e também dos neoformados (adulária). Este elemento alcalino atua como eutético durante a queima, reduzindo assim a temperatura de maturação das argilas. O horizonte intermediário dentre os demais é o que possui o menor teor de illita.

Tabela 1 - Dados obtidos através de análises químicas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X, (elementos maiores) dos horizontes de argilas (minério) da formação do Corumbataí.

HORIZONTES	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	LOI (%)	Soma (%)
Horizonte Inferior	62,24	13,24	0,55	4,81	0,09	3,31	2,67	2,28	3,92	0,19	6,71	100,01
Horizonte Intermediário Basal	63,75	13,25	0,58	4,93	0,06	2,70	2,66	2,34	3,75	0,16	5,83	100,01
Horizonte Intermediário	58,67	9,31	0,36	2,78	0,09	2,09	10,25	3,12	1,82	0,21	11,31	100,01
Horizonte Superior	64,02	11,15	0,45	3,35	0,07	2,96	4,76	2,06	2,24	0,30	8,64	100,00

5.5 – Análise térmica diferencial (ATD) e análise térmica gravimétrica (ATG) das Argilas Morro Alto

As curvas de análise térmica diferencial (ATD) revelam mudanças de energia que ocorrem em um determinado material durante o seu aquecimento ou arrefecimento. As mudanças de energia podem resultar de quatro causas principais: transições de fase, decomposições no estado sólido, reações com um gás ativo como o oxigênio (reações geralmente de superfície) e transições de segunda ordem (mudança de entropia sem mudança de entalpia).

A análise térmica e gravimétrica dos horizontes estudados demonstram que na faixa de temperatura entre 83,5 °C – 102,5 °C há presença de pico endotérmico e perda de massa entre 0,78% - 1,11%, isto devido a presença e evaporação da água adsorvida entre as camadas estruturais das argilas.

As argilas que constituem os horizontes superior e intermediário basal apresentaram pico endotérmico e perda de massa na faixa de temperatura de 560 °C. Gomes (1988) relata que as argilas illíticas, como as encontradas no

horizonte intermediário basal, perdem massa no intervalo de temperatura entre 140 °C e 550 °C causada pela evaporação de águas adsorvidas fisicamente nas superfícies dos cristais das argilas (Figuras 15 e 16).

O horizonte intermediário em particular apresentou perda de massa de 1,34% acompanhado de um pico endotérmico na faixa de temperatura de 140°C e 348,9 °C (Figura 17). O primeiro pico é característico da saída de água de formação e o segundo pico é provocado pela evaporação da água adsorvida no mineral analcima ($\text{Na (AlSi}_2\text{O}_6\text{)H}_2\text{O}$) e também pela liberação das hidroxilas do argilomineral illita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{H}_2\text{O})$) que se encontra um pouco alterada, tendo portanto uma maior porosidade onde há espaço para a instalação da água adsorvida.

As argilas do horizonte superior apresentou pequeno pico endotérmico na faixa de temperatura de 563,9 °C devido a presença de quartzo (comprovado pela difração de raios X) (Figura 14). O quartzo utiliza energia do ambiente para realizar sua transformação volumétrica, ou inversão volumétrica, produzindo pico endotérmico. As demais amostras não apresentaram pico endotérmico sem perda de massa nesta faixa de temperatura, demonstrando que possuem pouco quartzo livre (Figura 18).

Os ensaios de ATD/ATG identificaram a presença de carbonatos em todas as amostras estudadas. A faixa de temperatura entre 716,8 °C a 880 °C produziu os picos endotérmicos com perda de massa devido a decomposição da calcita (CaCO_3) e da dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$). Os horizontes com maiores teores de carbonatos foram o intermediário (9,56% de perda de massa) e o superior, com 5,13% de perda de massa (Figuras 17 e 18).

Entre as temperaturas de 875,4 °C e 882,4 °C registraram-se nas argilas dos horizontes inferior e do horizonte intermediário basal um pico exotérmico sem perda de massa, isto ocorre devido a formação de fases cristalinas e também pelo início da formação de fases amorfas (Figuras 15 e 16).

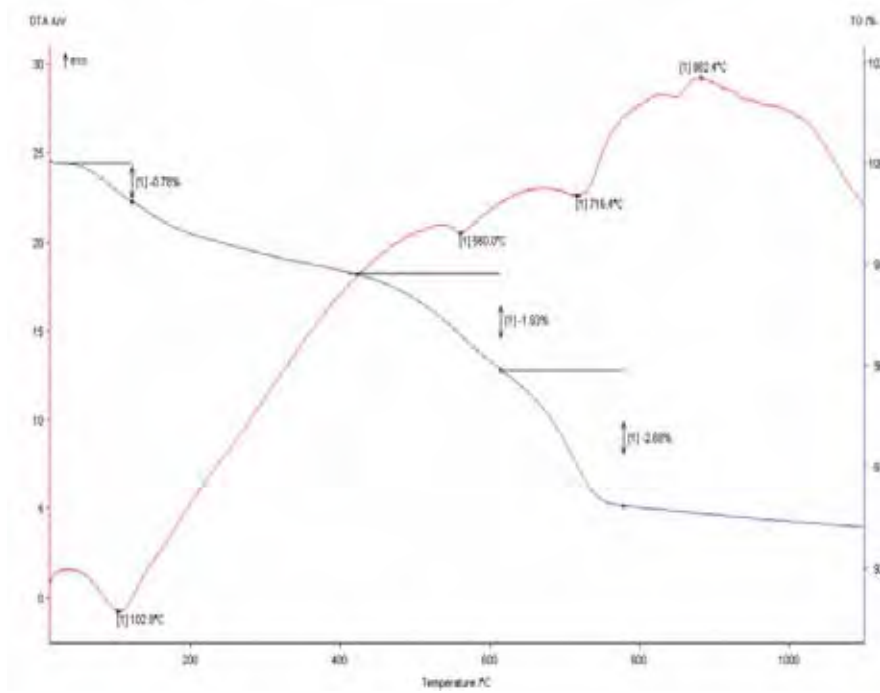


Figura 15 – Curva Análise Térmica Diferencial e Curva Termogravimétrica – horizonte inferior.

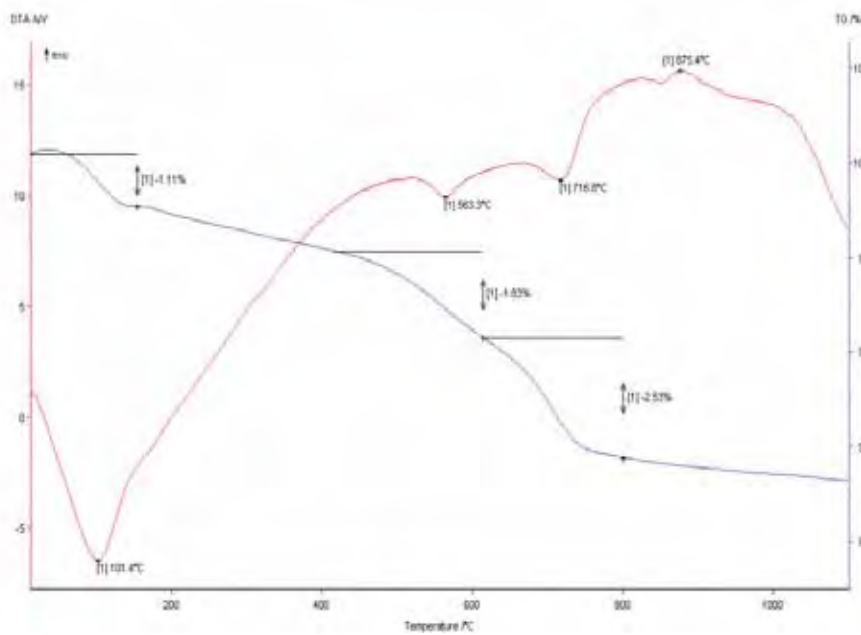


Figura 16 – Curva Análise Térmica Diferencial e Curva Termogravimétrica - horizonte intermediário basal.

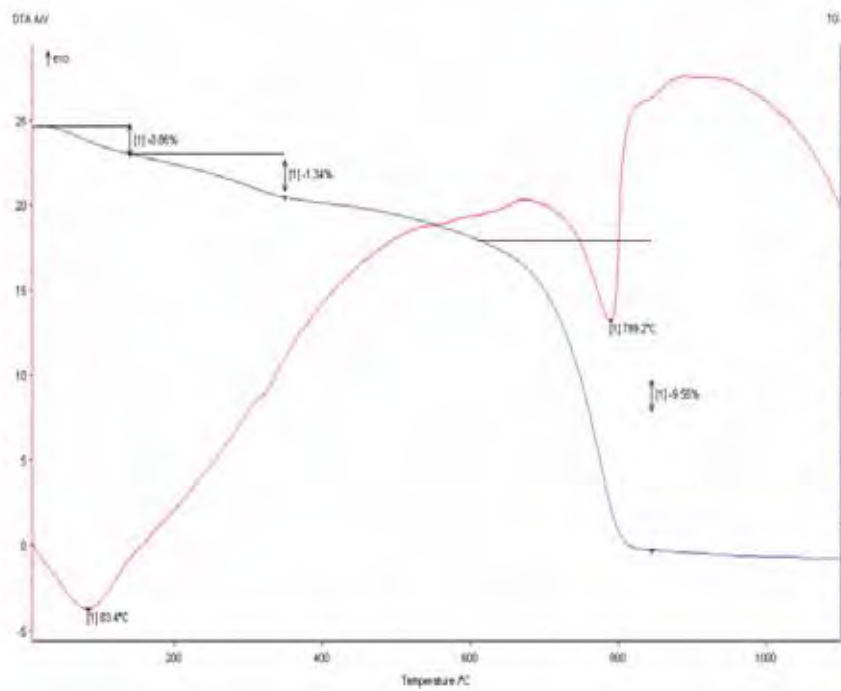


Figura 17 – Curva Análise Térmica Diferencial e Curva Termogravimétrica - horizonte intermediário.

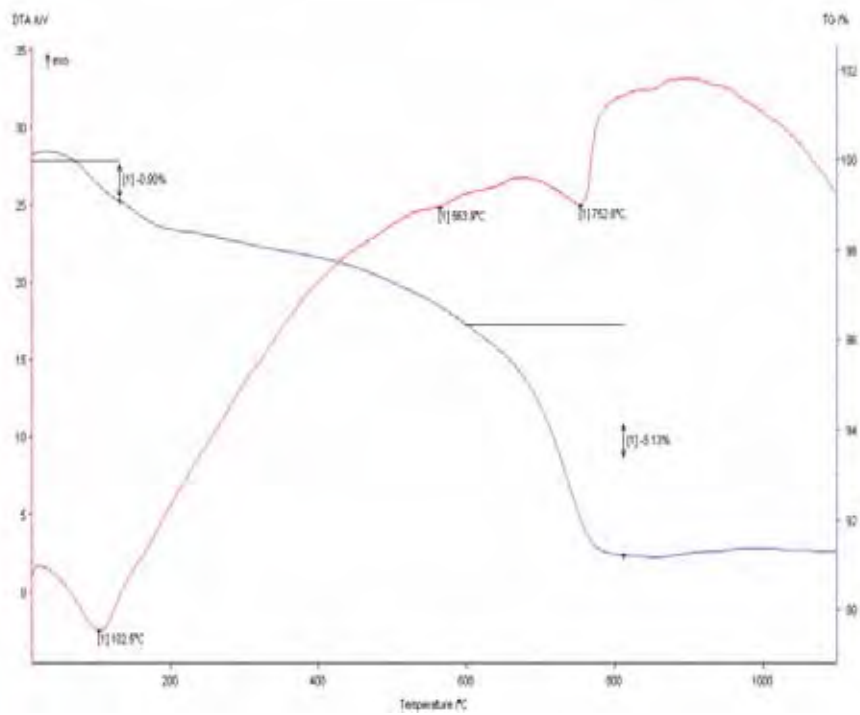


Figura 18 – Curva Análise Térmica Diferencial e Curva Termogravimétrica - horizonte superior.

5.6 – Análise da coloração das argilas da mina Morro Alto quando submetidas a altas temperaturas.

A figura 19 apresenta as características de coloração e dimensionais da matéria-prima (argila) estudada nos quatro horizontes, quando queimadas em diversas temperaturas. Observa-se que as amostras quando comparadas possuem características de cor e de dimensões diferenciadas dentro da mesma faixa de temperatura e que, a tonalidade das cores dos corpos de prova vão se acentuando com o aumento da temperatura.

A partir da análise visual das amostras apresentadas na figura 19 podemos concluir que a coloração dos materiais cerâmicos do horizonte intermediário é mais clara que as demais porque possui o menor teor de Fe_2O_3 e maior teor de CaO produzindo assim, uma cor “amarelada” durante o aumento das temperaturas de queima. Grimshaw Rex (1971) explica que a quantidade, granulometria de óxidos metálicos presentes, a temperatura e o tempo de queima que as argilas permanecem expostas, entre outros fatores, são os principais responsáveis pela sua coloração final, pois durante a queima há formação de fluxo líquido e os óxidos presentes na forma coloidal são solubilizados por este fluxo, assim desenvolvem a cor de acordo com a característica do óxido presente.

É possível notar que o tamanho das peças produzidas a partir de argilas dos horizontes basal e porção intermediário basal do horizonte superior tem dimensões menores do que as peças cerâmicas originadas a partir da matéria-prima dos horizontes acima (Figura 19). Isso ocorre porque as amostras produzidas por materiais oriundos do horizonte superior possuem maiores teores de materiais fundentes (álcalis e Fe_2O_3), bem como de illita. Grimshaw Rex (1971) menciona que quanto maior for a presença de materiais alcalinos e de Fe_2O_3 maior será a formação de fluxo líquido durante o queima, este fluxo líquido preenche os poros por gravidade e provoca a retração dos corpos.

Observa-se que os corpos de prova oriundos dos dois primeiros horizontes durante o aquecimento a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ sofrem expansão e deformação piropoplástica. Estudos realizados por Grimshaw Rex (1971) explicam que a deformação piropoplástica ocorre porque, em temperaturas mais elevadas, há formação de gases oriundos da sublimação de minerais (principalmente minerais alcalinos) presentes nas argilas, onde os gases formados aumentam a pressão no interior das peças e

que somado ao excesso de fluxo líquido, ocorre à deformação pela expansão e o surgimento de bolhas.

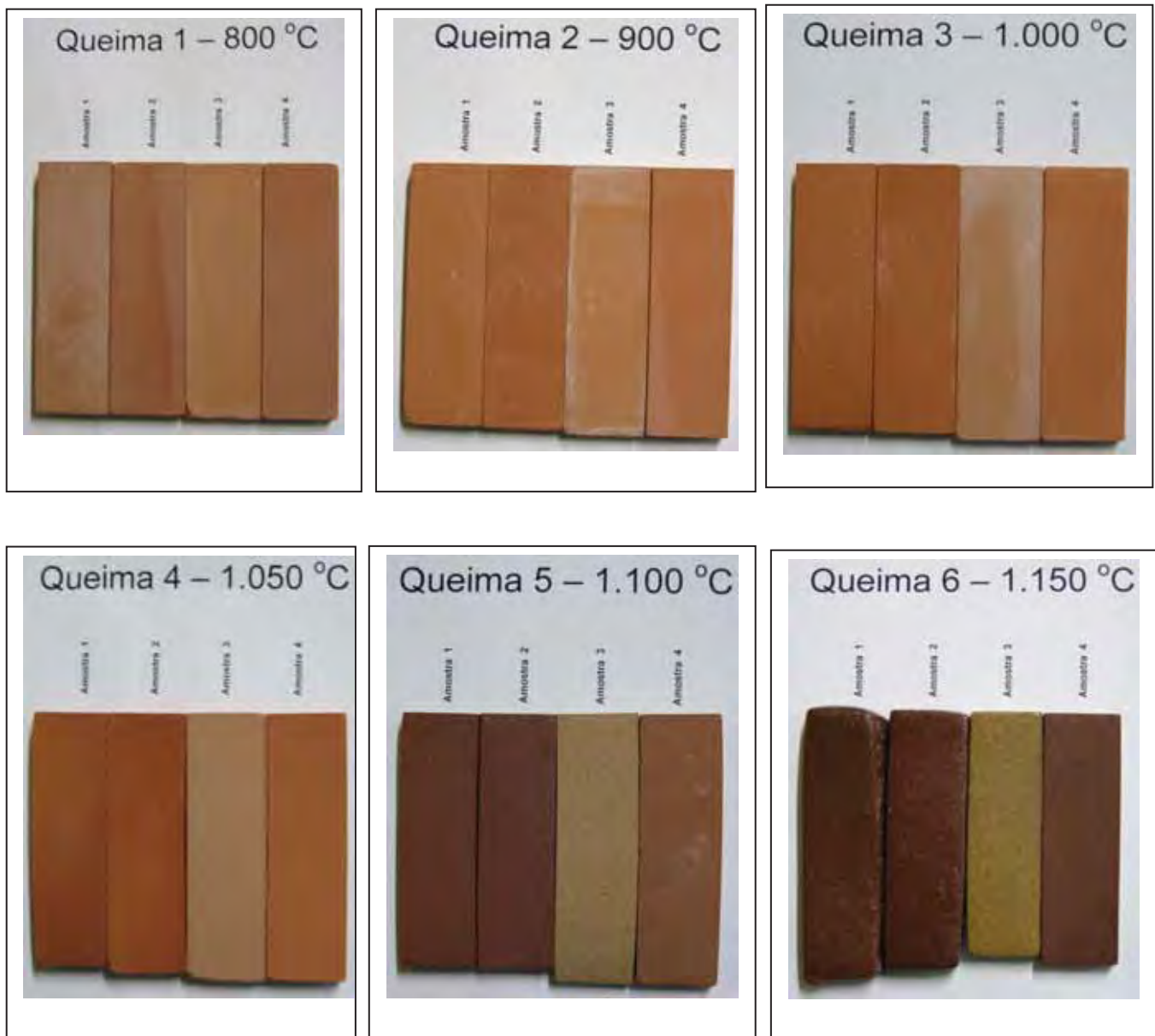


Figura 19 - Corpos de prova produzidos a partir do horizontes argilosos da mina Morro Alto e queimadas em diferentes temperaturas onde: horizonte inferior (amostra1), horizonte intermediário basal (amostra 2), horizonte intermediário (amostra 3) e horizonte superior (amostra 4).

5.7 - Análise microscópica da matéria-prima argilosa dos horizontes inferior e intermediário após serem submetidos à temperaturas de queima de 800 °C, 1050 °C e 1150 °C.

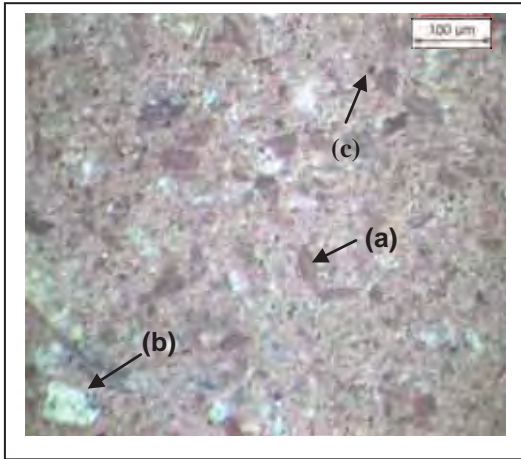


Figura 20 – Fotomicrografia obtida em estereoscópio a partir da face de corte do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte inferior no ciclo de queima de 50 min. e 10 min de patamar - 800 °C.

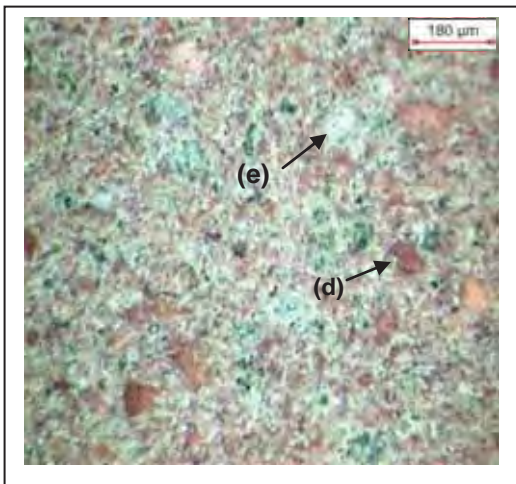


Figura 21– Fotomicrografia obtida em estereoscópio a partir da face de corte do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte inferior no ciclo de queima de 60 min. e 10 min de patamar - 1050 °C.

Estudos microscópicos em lâminas delgadas confeccionados a partir dos corpos de provas cerâmicos representativos dos diferentes horizontes do minério de argila da Mina Morro Alto, permitem considerar que:

- O corpo de prova representativo do minério de argila do horizonte inferior quando submetido a temperatura de 800 °C (Figura 20) apresenta grânulos de argila (a) e de carbonato (b) que estão em processo inicial de difusão sólida. Nota-se a presença de poros identificados nas amostras representada pelos pequenos pontos escuros (c). A temperatura de 800 °C a formação de fase líquida é mínima.
- A mesma argila quando aquecida a 1050 °C (Figura 21) mostra que houve um processo de difusão sólida mais intensa do que na figura 20. Os grânulos estão mais dissolvidos e percebe-se uma maior reatividade da hematita (d). O carbonato (e) apresenta-se mais distribuído e em grande parte já decomposto, o CaO se apresenta um pouco mais disperso e mais evidente, isto ocorre por causa da liberação do CO₂, que caracteriza no processo o início da formação de fase líquida.

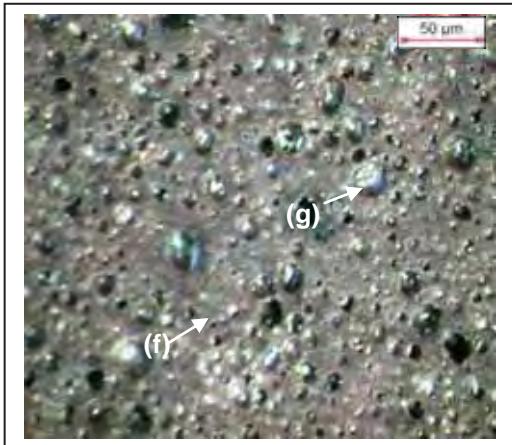


Figura 22 – Fotomicrografia obtida em estereoscópio a partir da face de corte do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte inferior no ciclo de queima de 60 min. e 10 min de patamar - 1150 °C.

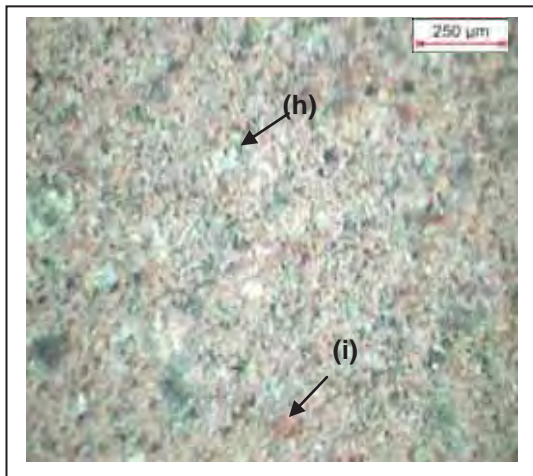


Figura 23 – Fotomicrografia obtida em estereoscópio a partir da face de corte do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte intermediário no ciclo de queima de 50 min. e 10 min de patamar - 800 °C.

- A partir de 1.150 °C (Figura 22) o arranjo observado caracteriza a formação de fluxo líquido (f) formado pela presença de material alcalino e pelo Fe_2O_3 , que confere ao fluxo líquido a cor escura devido a redução do Fe_2O_3 e sua capacidade de pigmentação. Nota-se também a formação de bolhas (g), devido a evaporação de elementos alcalinos dispersos no fluxo líquido, os gases formados foram aprisionados pela alta viscosidade do líquido vítreo formado.
- O corpo de prova confeccionado com argila do horizonte intermediário quando submetidos às altas temperaturas de queima equivalentes a 800 °C , 1050 °C e 1150 °C, observa-se quantidades significativas de carbonato (h) bem distribuído por todo o corpo e sua granulometria é bem variada. Há presença de grânulos argilosos (i) em diversas granulometrias e estão distribuídos por todo o corpo. Relativamente ao material representativo do horizonte inferior apresenta teor inferior de Fe_2O_3 e maior teor de CaO, o que lhe garante a coloração mais clara ou menos avermelhada. Durante o aquecimento a 800 °C (Figura 23), observa-se que os grânulos de argila (i) estão em fase inicial de difusão sólida e os grânulos de carbonato encontram-se em seu processo inicial de decomposição. Nessa temperatura ainda não se observa formação de fase líquida.

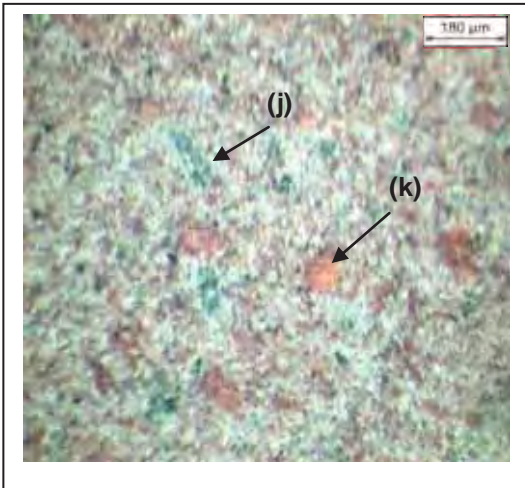


Figura 24– Fotomicrografia obtida em estereoscópio a partir da face de corte do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte intermediário no ciclo de queima de 60 min. 10 min de patamar - 1050 °C.

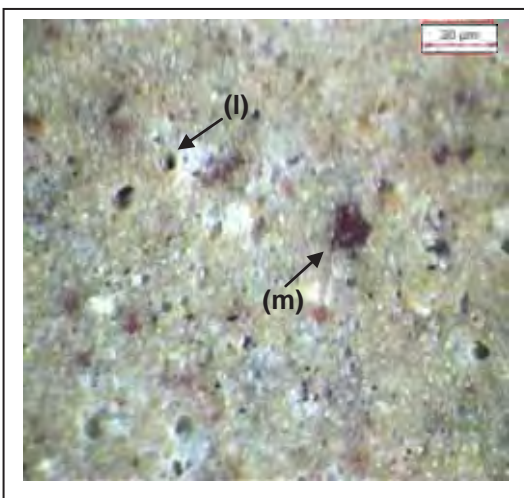


Figura 25 – Fotomicrografia obtida em estereoscópio a partir da face de corte do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte intermediário no ciclo de queima de 60 min. e 10 min. de patamar - 1150 °C.

- Na figura 24 onde o corpo de prova está submetido à temperaturas de 1050 °C já é possível identificar a decomposição do carbonato (j), onde a parte escura no interior do grânulo refere-se a porosidade deixada pela formação do CO₂. Nota-se também que os grânulos de argila (k) sofreram difusão sólida e que está se iniciando a formação de fase líquida.
- A partir de 1.150 °C (Figura 25), de maneira similar ao que ocorre no horizonte inferior, observa-se a formação de poros (l) e bolhas rodeadas por vidro. Isso ocorre porque há uma grande quantidade de poros formado pela decomposição dos carbonatos e também pela sublimação de minerais alcalinos que estão dissolvidos no líquido viscoso, resultando também na formação de bolhas. Há também grânulos de argila (m) mais refratários que ainda estão em processo de solubilização no fluxo líquido.

5.8 - Análise microscópica da matéria-prima argilosa dos horizontes inferior e intermediário após serem submetidos à temperatura de queima de 900 °C e 1050 °C.

O mesmo tipo de análise microscópica descrito anteriormente, realizado para os materiais que compõem os horizontes argilosos inferior e intermediário submetidos à temperaturas de 900 °C (Figura 26) e 1050 °C (Figura 27) mostraram que a 900 °C o horizonte inferior apresenta muitos buracos devido ao desgaste do material provocado durante a elaboração das lâminas, mas é possível notar a presença de poros (a) arredondados totalmente preenchidos por material fibroso, que não foi determinado. Observa-se também a presença de glóbulos irregulares de aspecto fibroso que pode tratar-se de wollastonita ou piroxênio (b). A Illita (c) não demonstra ter sido fortemente desestruturada, aumentando assim a quantidade de óxidos ferro que evidencia o início de redução. Observa-se a presença de partes sinterizada e material amorfo sugerindo início de fusão.

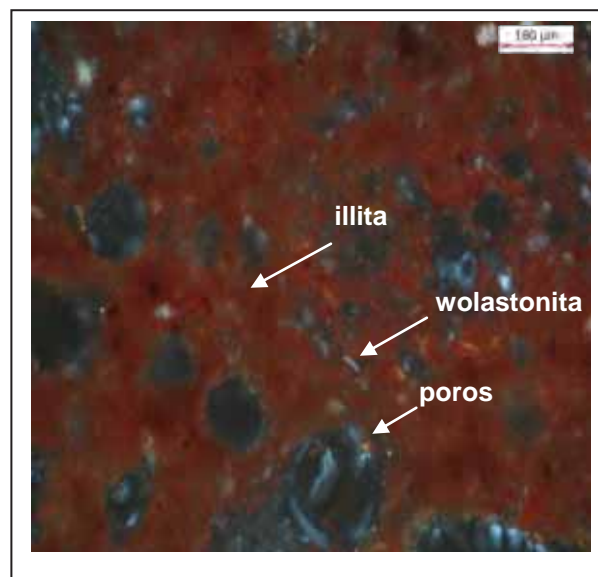


Figura 26 – Fotomicrografia obtida em lâmina delgada confeccionada a partir do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte inferior no ciclo de queima de 50 min. e 10 min patamar na temperatura de 900 °C.

Esse mesmo material quando queimado a 1050 °C (Figura 27) mostra a presença de illita (a) parcialmente estruturada com alguns fragmentos maiores, aumentando também a quantidade de óxidos ferro que evidencia o início de redução do Fe_2O_3 . A temperatura de 1050 °C foi suficiente para iniciar o processo de dissolução da fração argilosa, caracterizada por pequenos grãos de quartzo (b), feldspato (c), micas (d), pontuações de hematita (e).

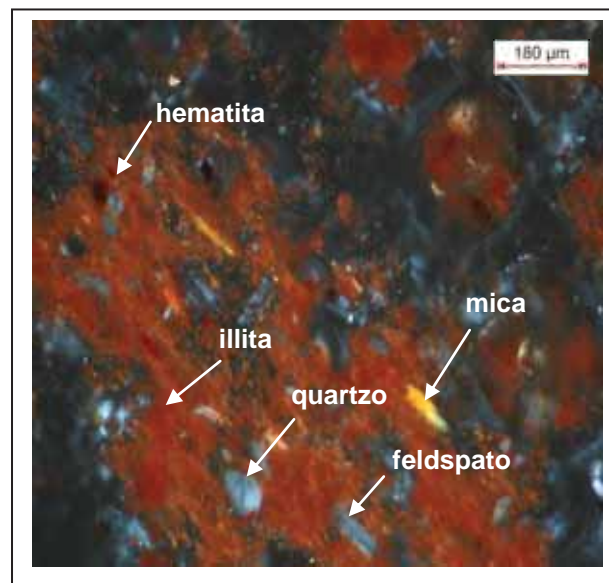


Figura 27 – Fotomicrografia obtida em lâmina delgada confeccionada a partir do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte inferior no ciclo de queima de 60 min. e 10 min patamar na temperatura de 1050 °C.

O estudo microscópico do corpo de prova constituído por argilas do horizonte intermediário queimado à 900 °C (Figura 28), de forma parecida ao que ocorre a 800 °C, acusou a presença de pouco material granular illítico, em função desta fase ser relativamente rara na amostra. Nota-se a presença de material neoformado granular formando coroa ao redor de feldspatos (Figura 28 a). Há presença de Illita em estágio inicial de desestruturação (Figura 28 b) e quantidade reduzida de bolhas com início da redução do ferro (Figura 28 c).

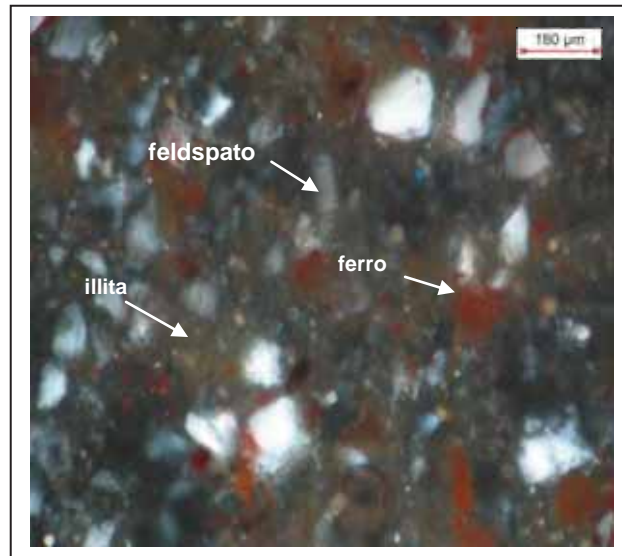


Figura 28 – Fotomicrografia obtida em lâmina delgada confeccionada a partir do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte intermediário no ciclo de queima de 60 min. e 10 min. patamar na temperatura de 900 °C.

A matéria-prima do horizonte intermediário testado a temperatura de 1050 °C (Figura 29) apresenta restos de carbonato com grãos angulares corroídos localmente com vidro nas bordas indicando fusão incipiente. Há presença de agregado microcristalino intersticial com baixa birrefringência, coroa em alguns grãos, sugerindo que os cristais aciculares a granulares preexistentes (gerados durante a queima ao redor de 900 °C) foram fundidos, ocorrendo assim reação vítrea ou “plasma” intersticial com os clastos formando coroas. A Illita está parcialmente estruturada. Há presença de feldspato e grânulos de quartzo em processo inicial de difusão sólida.

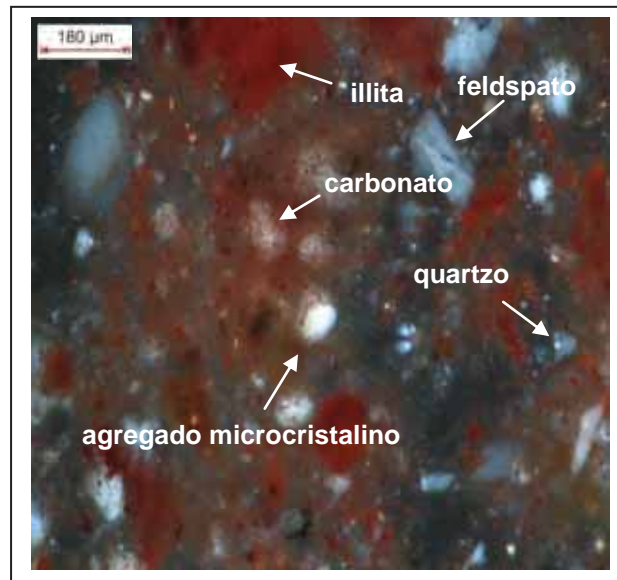


Figura 29 – Fotomicrografia obtida em lâmina delgada confeccionada a partir do corpo de prova representativo do material argiloso correspondente ao horizonte intermediário no ciclo de queima de 60 min. e 10 min. patamar na temperatura de 1050 °C.

Essa mesma abordagem, ou seja, análise microscópica se corpos de provas representativos dos horizontes argilosos inferior e intermediário, foi realizado também para a porção basal do horizonte intermediário e para o horizonte superior. A discussão dos resultados obtidos, bem como as feições texturais e estruturais observadas nos estudos microscópicos para esses horizontes mostram-se rigorosamente iguais ao que foi apresentado no horizonte inferior e intermediário pelo qual não foram incluídos no texto.

5.9 - Curva de gresificação das argilas Morro Alto

Observando os resultados obtidos nos ensaios físicos é possível avaliar o comportamento das amostras estudadas.

A curva de gresificação (Figura 30) dos materiais estudados demonstra a relação que existe entre a absorção de água e a retração linear, onde :

1. A absorção de água obtida nos testes realizados nos corpos de prova representativos do horizonte inferior e intermediário basal, diminui lentamente

com o aumento da temperatura, isto ocorre porque as reações de sinterização e suas trocas geoquímicas são potencializadas com o aumento de temperatura, formando assim, uma maior quantidade de fase vítrea. A quantidade de vidro formado durante a queima das amostras 1 e 2 é responsável pela evolução das propriedades físicas das amostras estudadas, onde o vidro líquido escorre para dentro dos poros por gravidade e aumenta a densidade do corpo, reduzindo a sua porosidade ocasionando retração do corpo cerâmico.

2. Os resultados obtidos e plotados na curva de gresificação da figura 30 evidenciam que as argilas que compõem os horizontes intermediário e superior nos intervalos de temperaturas de 800 °C a 1.000 °C sofrem aumento da absorção de água e da porosidade aparente (Figura 30), mesmo com o aumento da temperatura, pois nessa faixa de temperatura ocorre a sinterização com migração e domínio de fase sólida. Os resultados das análises químicas (Tabela 1) realizadas obtidos para esses mesmos horizontes mostram alto teor CaO proveniente do carbonato de cálcio. Segundo Barba et al (1997) quando argilas carbonáticas são queimadas nas faixas de temperaturas de 800-900 °C ocorre a decomposição da calcita em óxido de cálcio e dióxido de carbono, reagindo posteriormente com a sílica e a alumina procedentes da desoxidilação dos minerais argilosos, como o quartzo e o feldspatos de pequenos tamanhos, formando fases cristalinas cálcicas (silicatos e silicoaluminatos de cálcio). Observa-se ainda que a porcentagem de fases cristalinas (quartzo e fases cálcicas) diminuem a formação de fase vítrea, conferindo às amostras um aumento na porosidade e provocando a elevação na porcentagem de absorção de água.
3. É importante salientar que durante os estudos dos corpos de provas identificou-se a formação de fases cristalinas durante a sinterização na faixa de temperatura de 800 a 1050 °C. Essas fases cristalinas formadas durante o aquecimento elevam a resistência mecânica e interferem diretamente na absorção de água, na retração linear e na resistência mecânica do material.
4. O comportamento das amostras estudadas representativas dos minérios dos horizontes inferior, intermediário basal e superior mostraram durante a queima na

faixa de temperatura de 1.000 °C a 1.050 °C redução na absorção de água. Já os corpos de prova referentes ao horizonte intermediário, diferentemente dos demais, aumentaram a sua absorção de água e expandiram na temperatura de 1.050 °C. Possivelmente esse comportamento se deve ao fato da presença de teor mais elevado de CaCO_3 , menor teor de óxido de potássio (fundente) e de óxido de ferro, além de possuir o maior teor de analcima em sua composição, comparada as demais amostras. A analcima “ferve” e libera gases voláteis nesta faixa de temperatura potencializando a formação de fase vítrea, ocorrendo também fase cristalina neoformada influenciando diretamente na elevação da absorção e, no caso específico, até aumento da expansão linear. A partir da temperatura de 1050 °C a 1100 °C ocorreu o domínio da sinterização envolvendo fase líquida e ação de elementos alcalinos como o Sódio (Na) e o Potássio (K) provenientes da illita, e de minerais constituintes como o feldspato.

5. A evolução da queda de absorção de água nos corpos de prova dos horizontes inferior e intermediário basal após serem queimadas nas temperaturas entre 1.100 °C e 1.150 °C foi mínima, ou seja, a porosidade diminuiu lentamente com o aumento da temperatura, demonstrando que a quantidade de fase líquida das amostras chegou ao máximo, provocando assim através da gaseificação de minerais deformação piropástica. A presença do Fe_2O_3 , em associação com a maior quantidade de illita, nas amostras 1 e 2 potencializa a reatividade e a formação de fase líquida nas temperaturas de 1100 °C a 1150 °C. A densidade de prensagem estabelecido para todos os corpos de prova foi de 2,00 g/cm³.
6. Os resultados da absorção de água obtidos nos corpos de prova dos horizontes superior e intermediário durante o aumento da temperatura de queima de 1.100 °C a 1.150 °C mostram que houve queda significativa nos valores, provocado principalmente pela elevada formação de fase líquida. Isto ocorre devido ao fato de que os materiais eutéticos (álcalis, Fe_2O_3 e minerais fundentes) proporcionam o ataque aos materiais refratários dissolvendo-os formando vidro.

É importante salientar que a diferença das curvas de gresificação, da análise térmica gravimétrica e análise térmica diferencial é proporcionada pela diferença da velocidade de aquecimento e também pela difusidade térmica que o sistema oferece durante a execução do ensaio. (ver anexo).

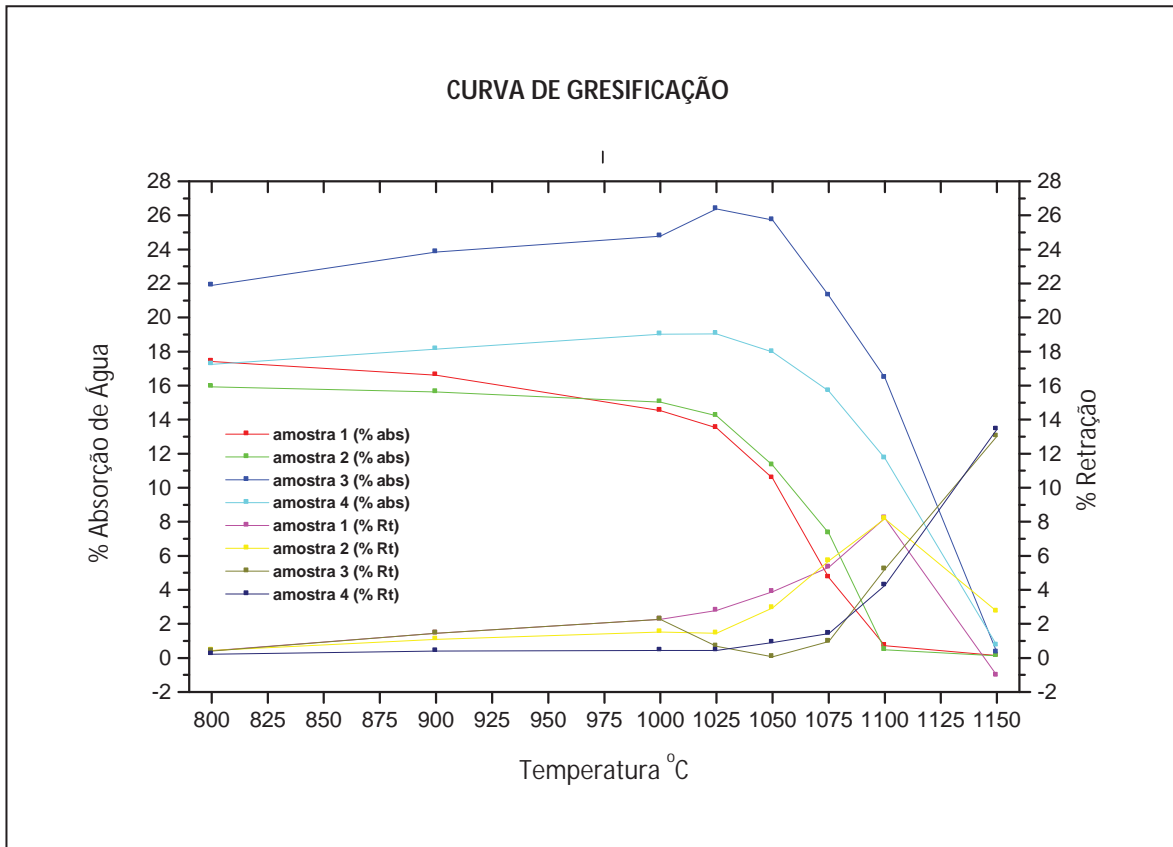


Figura 30 – Curva de gresificação obtidas nos corpos de provas representativos de diferentes horizontes de argilas cerâmicas da Mina Morro Alto onde: amostra 1 é representativa do horizonte inferior, amostra 2 é representativa do horizonte intermediário basal, amostra 3 é representativa do horizonte intermediário e amostra 4 é representativa do horizonte superior. Queima realizada nas temperaturas de 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1025 °C, 1050 °C, 1075 °C e 1150 °C.

5.10 – Resistência mecânica das argilas Morro Alto

A resistência mecânica dos materiais cerâmicos compostos por argilas é fortemente influenciada por suas microestruturas como porosidade e fases formadas, razão pela qual a variação da temperatura provoca alterações dos valores da resistência.

Observando a figura 31 nota-se que na faixa de temperatura de 800 °C a 1000 °C a resistência dos corpos de prova, com exceção daqueles representativos dos horizontes intermediário e superior, foi-se elevando gradualmente com o aumento da temperatura. Isso se deve ao fato da sinterização ocorrer apenas por difusão sólida e por reações químicas, sem o envolvimento de fusão nesta faixa de temperatura. A formação de fase líquida é responsável pela cimentação dos grãos que dá coesão interna aos grânulos e eleva a resistência dos materiais cerâmicos obtidos pela queima de argilas. Os corpos de prova que representam os horizontes intermediário e superior na faixa de temperatura de 1.000 °C a 1.050 °C diminuíram sua resistência, isto ocorre porque houve um aumento da porosidade interna provocada pela decomposição dos carbonatos que se encontram em maior quantidade, bem como a formação de novas fases cristalinas nas cavidades (poros), aparentemente sem a devida fixação nos outros constituintes, retardando assim a formação de fase vítrea. Já os materiais dos horizontes inferior e intermediário basal mostraram elevação na sua resistência após submetidas à temperatura de 1.000 °C. Esse comportamento é devido ao aumento da formação da fase vítrea, que faz com que a resistência mecânica seja maior entre as faixas de temperatura de queima de 1.050 °C e 1.100 °C, com conseqüente aumento da quantidade de formação de fase líquida nesta faixa de temperatura.

A elevação da temperatura até 1.150 °C provoca queda na resistência dos corpos de prova das argilas representativas do horizonte inferior e intermediário basal devido à formação de poros provocados pela produção de vapores de materiais alcalinos que volatilizam após alcançar temperaturas de sublimação. A formação de fase porosa nesta faixa de temperatura é comprovada com os ensaios complementares de microscopia. As argilas do horizonte intermediário e superior continuaram elevando sua resistência com o aumento da temperatura, pois são mais refratárias e conseqüentemente possuem menores quantidades de poros formados nesta faixa de temperatura. Elas são mais refratárias por possuírem menor

quantidade de illita, Fe_2O_3 e de óxidos alcalinos e maior quantidade de carbonatos e feldspatos. A quantidade inferior de materiais alcalinos e alcalinos terrosos reduz também a possibilidade de volatilização destes minerais, diminuindo assim a porosidade em temperaturas mais elevada.

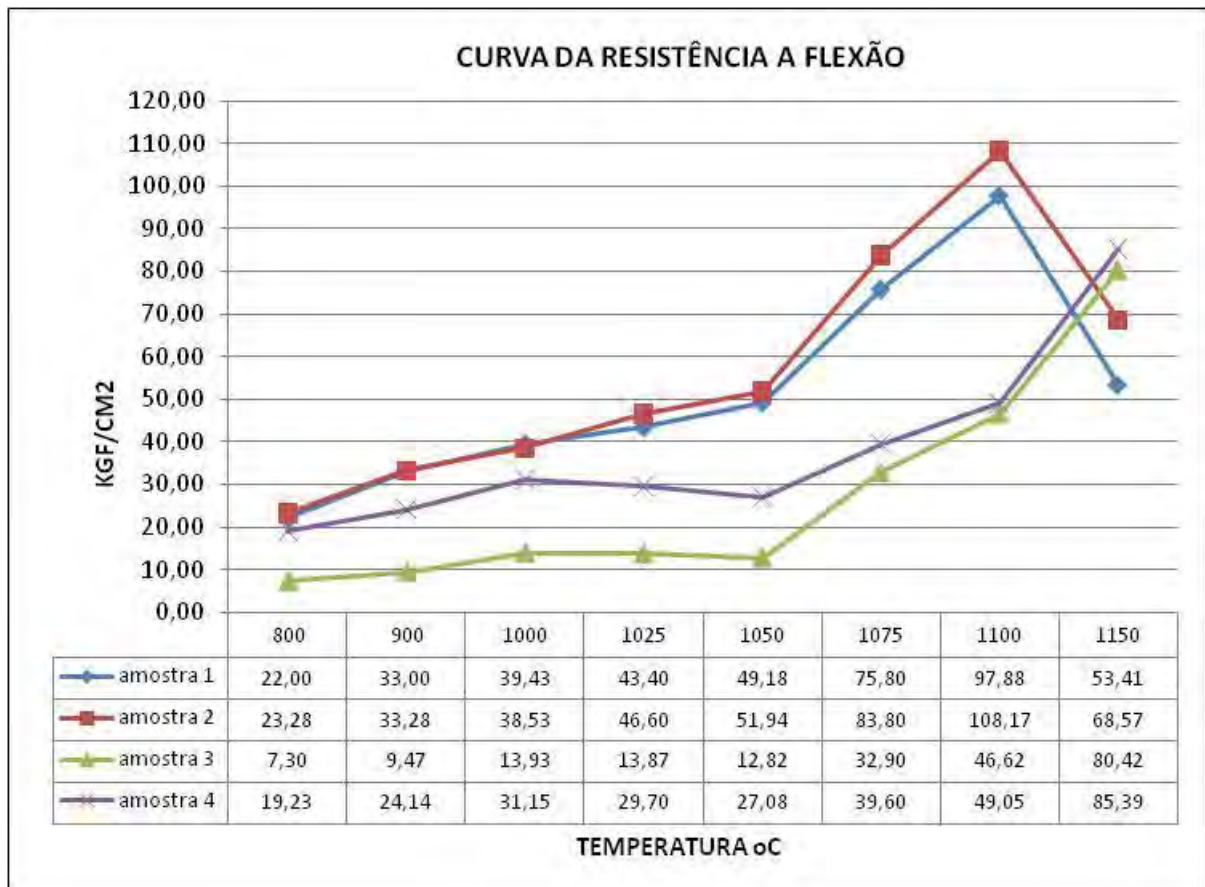


Figura 31 – Curva da resistência à flexão obtidas nos corpos de provas representativos de diferentes horizontes de argilas cerâmicas da Mina Morro Alto onde: amostra 1 é representativa do horizonte inferior, amostra 2 é representativa do horizonte intermediário basal, amostra 3 é representativo do horizonte intermediário e amostra 4 é representativo do horizonte superior. Queima realizada nas temperaturas de 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1025 °C, 1050 °C, 1075 °C e 1150 °C.

5.11 - Perda ao fogo das argilas Morro Alto

Observando os resultados obtidos neste ensaio verifica-se que a perda ao fogo das amostras estudadas foi aumentando com a elevação da temperatura (Figura 32). A evaporação de água adsorvida das amostras acontece até os 130 °C e entre 400 °C e 550 °C a maior parte da água estrutural é eliminada, a combustão da matéria orgânica também contribui para a diminuição da massa do material estudado. Entre as temperaturas de 800 °C e 900 °C a perda ao fogo é crescente e maior para as amostras representativas dos horizontes intermediário e superior que possuem os maiores teores de carbonatos que sofrem e liberam CO₂ diminuindo significativamente a massa das amostras durante a queima.

Os materiais representativos dos horizontes inferior, intermediário basal e superior, mostram comportamento estável em termos de perda de voláteis após ultrapassarem a barreira de temperatura de 900 °C tendo apenas uma leve diminuição. As argilas do horizonte intermediário demonstram um comportamento crescente da perda ao fogo até atingir os 1.050 °C, quando então estabiliza sua perda de massa. Tal fato é devido a quantidade de carbonato nesta amostra que é mais elevado, e como a reação de decomposição destes é endotérmica, se faz necessário maior tempo de queima para ocorrer toda a liberação de CO₂ existente na amostra, além da influência da difusividade térmica. Outro aspecto que colabora com este aspecto é a presença de maior quantidade de zeólita, notado principalmente nas argilas representativa do horizonte intermediário (amostra 3), que libera água ao redor de 1.000 °C.

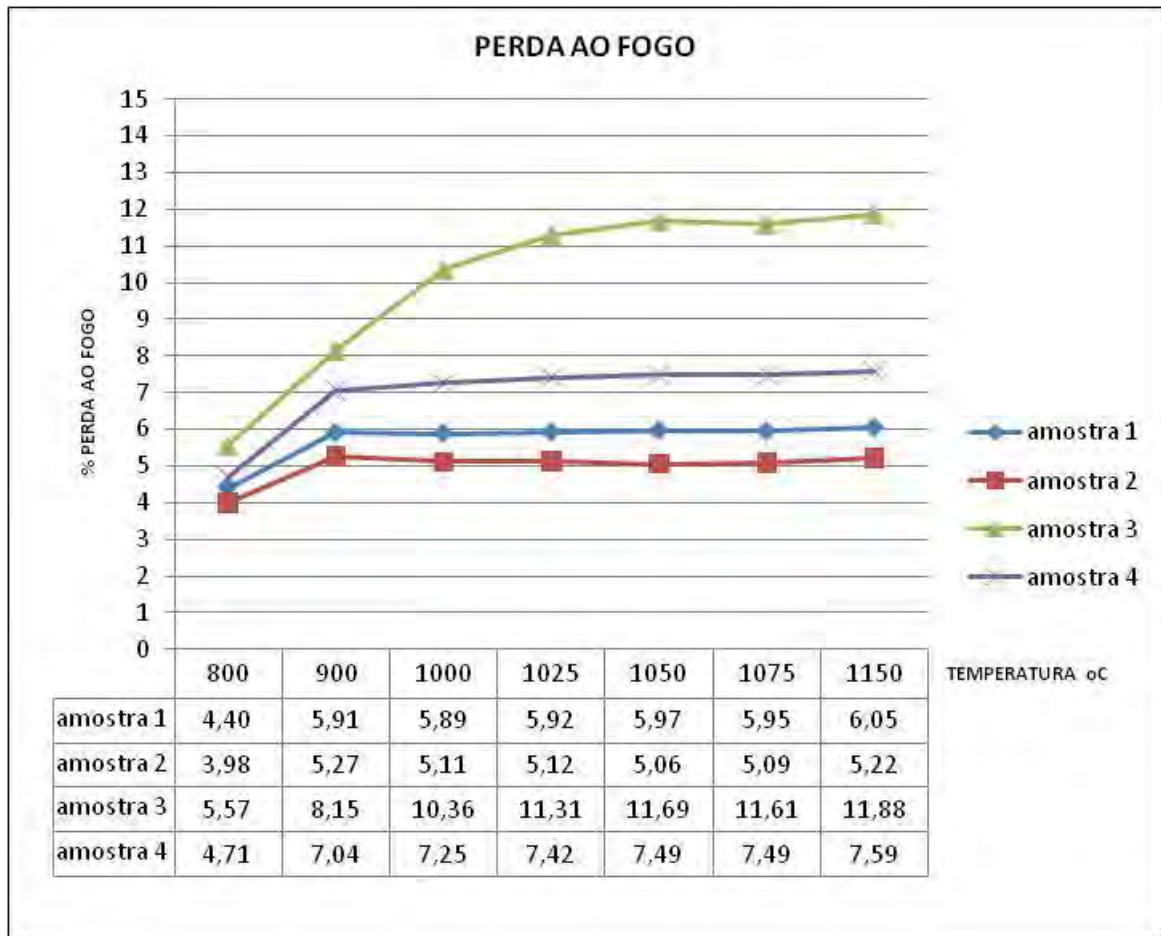


Figura 32 – Curva da porcentagem de perda ao fogo obtidas nos corpos de provas representativos de diferentes horizontes de argilas cerâmicas da Mina Morro Alto onde: amostra 1 é representativa do horizonte inferior, amostra 2 é representativa do horizonte intermediário basal, amostra 3 é representativo do horizonte intermediário e amostra 4 é representativo do horizonte superior. Queima realizada nas temperaturas de 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1025 °C, 1050 °C, 1075 °C e 1150 °C.

6 – DISCUSSÕES E CONSIDERAÇÕES

Os resultados analíticos obtidos através de análises químicas, físicas e microscópicas necessários para caracterizar o comportamento cerâmico das várias camadas de argilas que compõem a Mina Morro Alto revelaram que:

- Mineralogicamente é constituída por quantidades elevadas de carbonatos como calcita e dolomita; relativamente às argilas presentes em outras minas da região; além da presença de quartzo, analcima, albita, hematita e óxido de ferro.
- As características cerâmicas dessas argilas obtidas através de testes de absorção de água, resistência mecânica, perda ao fogo e estudos microscópicos, são compatíveis com os padrões de exigências para seu uso como matéria-prima para a fabricação de revestimentos porosos (absorção de água de >10%). Conforme pode ser observado nos resultados obtidos em nossos estudos essas análises atendem as exigências técnicas para fabricação desses produtos segundo a Norma Brasileira “NBR 13818.”
- Esses resultados estão em consonância com os estudo realizados anteriormente por Moreno et. al. (2006) e demonstram a que a Mina Morro Alto pode ser novamente explorada a partir do desenvolvimento de produtos porosos desde que sejam realizados testes semi-industriais e análise completa da viabilidade econômica (custos de extração e produção e mercado) desses produtos.
- Em função dos resultados obtidos nesta primeira etapa dos trabalhos, decidiu-se então estudar o comportamento dessas argilas ricas em carbonatos, no processo de fabricação industrial. Para tanto, uma etapa de trabalhos complementares foi elaborada, objetivando avaliar o real comportamento dessas argilas (carbonáticas) quando submetidas aos processos de fabricação nas linhas de produção da indústria. A simulação de tais condições foi realizada aditivando uma massa cerâmica (isenta de carbonato) com minerais carbonáticos como calcita e calcários dolomíticos, portadores

de teores variáveis de carbonato, obtidos e lavrados a partir de veios que cortam concordantemente ou discordantemente os horizontes argilosos de diferentes jazidas da região. A esmaltação e a queima dos corpos de prova foram realizadas em linhas de esmaltação e fornos a rolos industriais que são os mais comumente usados pelas indústrias.

- Os procedimentos e trabalhos realizados para avaliar o comportamento da rocha calcária utilizada (sua variação de teor, tipo e granulometria), quando adicionado às massas cerâmicas que utilizam argilas da Formação Corumbataí, encontram-se descritos no capítulo 7.

7 – INFLUÊNCIA DO TEOR E DA GRANULOMETRIA DE CARBONATOS EM MASSA CERÂMICA UTILIZADA NA FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS DO POLO DE SANTA GERTRUDES.

Esta etapa do trabalho teve por objetivo aditivar uma massa utilizada na fabricação de pisos e revestimentos do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes para provocar defeitos e em seguida estudá-los analisando suas transformações e influência no produto final e assim contribuir para melhorias de processo e produtos.

7.1 – Caracterização da massa utilizada como base e referência nos testes 2, 3, 4 e 5.

A massa escolhida como base e referência de comparação com os testes 2, 3, 4, e 5 tem sido utilizada no processo de fabricação de pisos e revestimentos por uma indústria situada no município de Cordeirópolis. A análise química (Tabela 2) e a difração de raios X (Figura 33) indicam que a massa referência é composta basicamente pelo argilomineral illita, quartzo (menos de 20%), albita (12 a 13%), hematita (cerca de 5%). Há traços de calcita, dolomita, clorita e interestratificados, sendo que estes minerais podem ser considerados contaminantes. Porém estão em baixas concentrações não interferindo diretamente nos resultados que se deseja avaliar. É importante salientar que o teor em massa de carbonato presente é de aproximadamente 2,0% (Tabela 2).

Tabela 2 – Análise química da massa utilizada como base para os testes com aditivos contaminantes.

Amostra	SiO₂ (%)	TiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Fe₂O₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na₂O (%)	K₂O (%)	P₂O₅ (%)	LOI (%)	Soma (%)
Massa	66,75	0,68	14,89	5,93	0,08	2,03	0,79	1,43	3,57	0,13	3,71	100,00

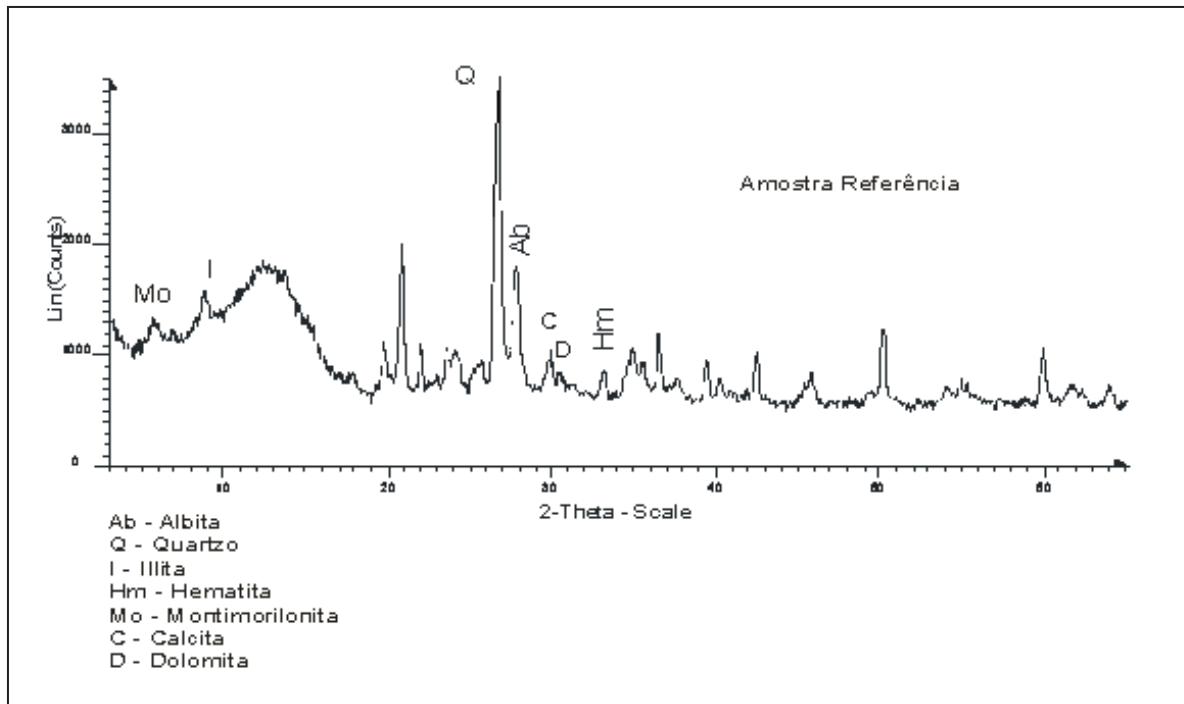


Figura 33 – Difração de Raios X – amostra referência

Após a moagem na indústria com moinhos martelos e pendulares a amostra referência apresentou dimensão de grânulos e partículas com uma granulometria inferior a malha 42 ABNT e superior a malha 500 ABNT, isto significa que a massa está livre de resíduos grossos e que a maior concentração de partículas está na faixa superior à malha 325 ABNT (Figura 34). Nota-se a ausência da porcentagem que estaria compondo o fundo do conjunto das peneiras no teste de granulometria, isto ocorreu devido a presença da estática que faz com que os grânulos de argila se aglomerem impedindo sua passagem pela malha 500 ABNT.

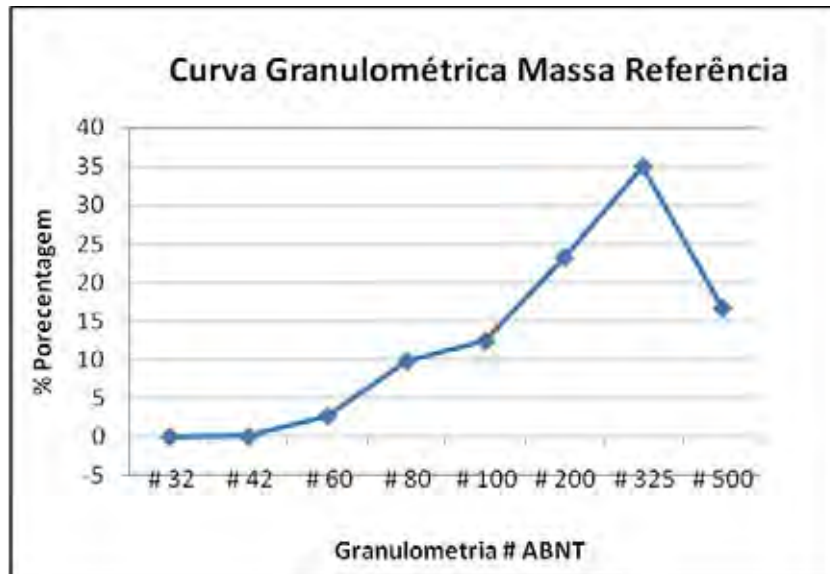


Figura 34 - Curva granulométrica – amostra referência

7.2 – Caracterização do calcário incrustado utilizado como aditivo – teste 2 e 3

O calcário (carbonato) utilizado como aditivo contaminante foi coletado em uma fratura de um banco de argila, preenchida hidrotermalmente por carbonato e quartzo, em uma jazida na região (Figura 35). A tabela 3 indica a porcentagem de óxidos presentes no material coletado no veio, aqui denominado de calcário. Parte do teor de SiO_2 (tabela 3) presente no material corresponde a contaminação de sílica livre, pois o ensaio de ATD (Figura 36) apresentou pico endotérmico na faixa de temperatura de $570\text{ }^\circ\text{C}$ sem perda de massa, a difração de raios X (Figura 37) comprova a presença de quartzo. A porcentagem de CaO e MgO presente na análise química e comprovada pela sua presença na difração de raios X e pelo ATD/ATG, e indica que o calcário tem característica calcítica, pois possui baixo teor de MgO e alto teor de CaO e pico endotérmico e perda de massa expressiva na temperatura de $840\text{ }^\circ\text{C}$. O Fe_2O_3 faz parte da amostra devido a presença da illita, clorita e, principalmente, de hematita. O NaO presente é oriundo da presença de Albita segundo a difração de raios X. Os demais óxidos presentes são considerados contaminantes de baixa porcentagem e não modificam diretamente o comportamento do calcário estudado. Com base na análise química e difração de raios X estima-se que a amostra contém cerca de 47% de calcita, 25% de quartzo, 15% de illita, 9% de albita e 3 a 4% de óxidos de ferro e manganês.

Tabela 3 – Análise química (elementos maiores) do calcário incrustado em fratura utilizado como aditivo contaminante.

Amostra	SiO₂ (%)	TiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Fe₂O₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na₂O (%)	K₂O (%)	P₂O₅ (%)	LOI (%)	Soma (%)
Calcário Incrustado	40,87	0,15	4,97	2,75	1,84	0,32	26,88	0,94	1,24	0,07	19,96	100,00



Figura 35 – Foto da rocha de calcário incrustado em fratura utilizado como aditivo.

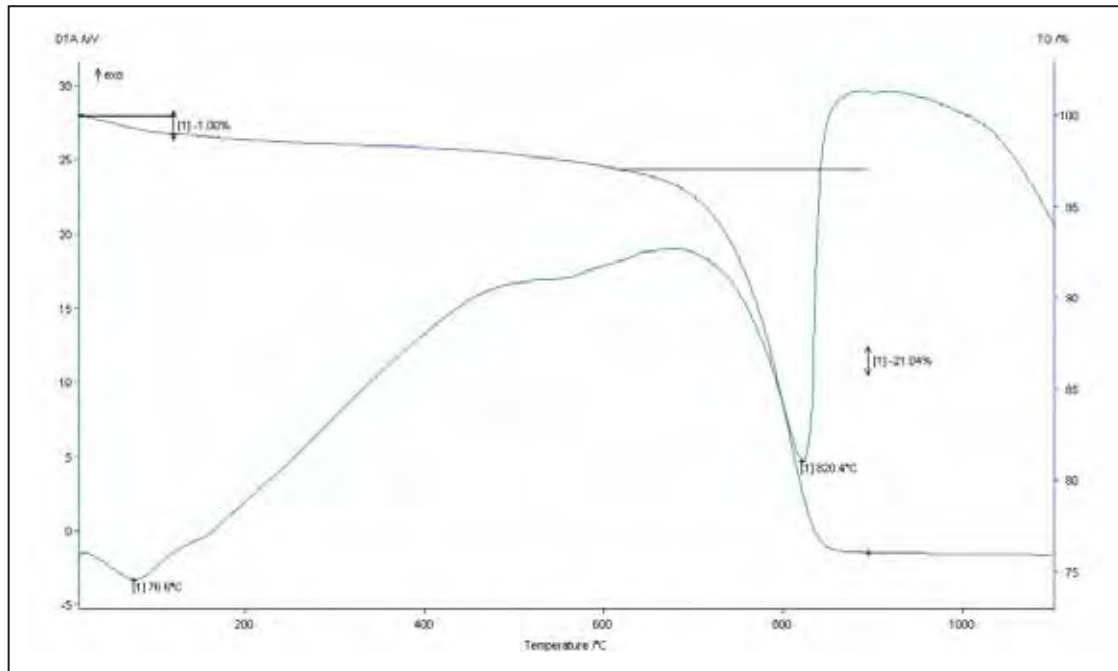


Figura 36 – Curva Análise Térmica Diferencial e Curva Termogravimétrica – calcário incrustado em fratura..

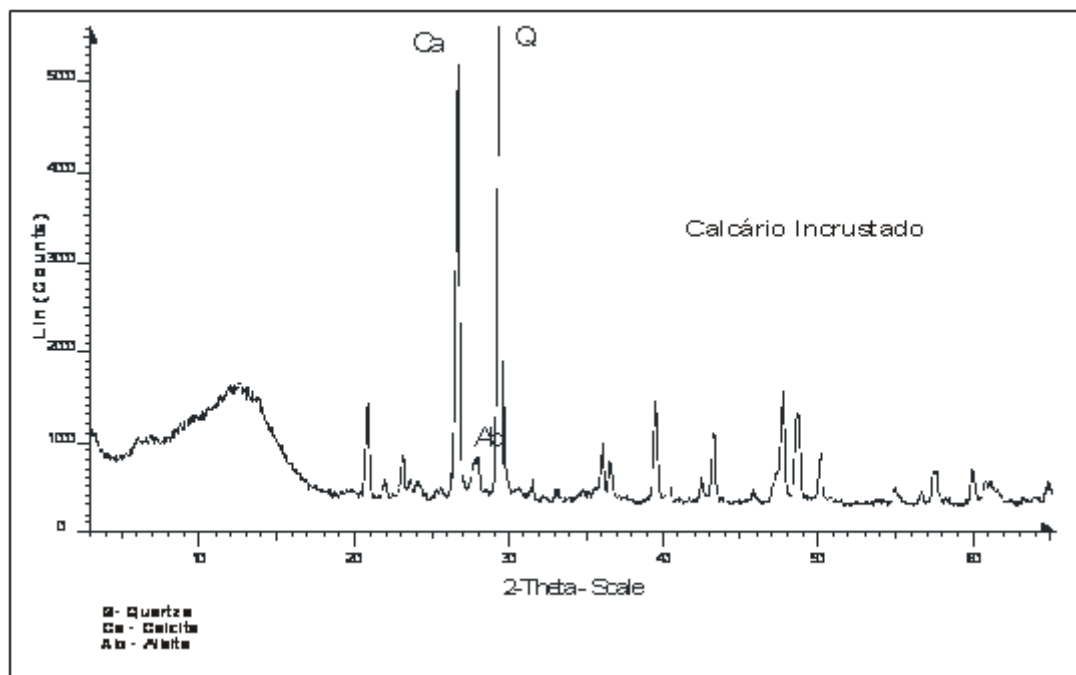


Figura 37– Difração de Raios X – calcário incrustado em fratura

7.3 - Resultados e discussões – teste 2

O teste 2 tem como objetivo principal avaliar o comportamento físico e defeitos nos produtos cerâmicos aditivados com calcário incrustado. Foram confeccionados corpos de prova com 5%, 10%, 15% e 30% de aditivo nas granulometrias de 35# – 40#, 40# - 80#, 80# - 200# e abaixo de 200# ABNT. Em seguida foram esmaltados em linha de esmaltação industrial e queimados em forno industrial a rolos.

Observando os resultados do teste 2, representados na figura 38, nota-se que conforme aumenta a porcentagem de calcário na massa ocorre aumento da absorção de água, isto é provocado porque há formação de fase porosa pela liberação de CO₂ da decomposição do calcário. Nota-se que a curva que contém os maiores tamanhos de grãos de calcário apresentou um maior absorção de água quando adicionado 30% de aditivo em granulometria 35# - 40#, isto ocorre porque quanto maior for os grânulos maiores serão os poros e contudo menor formação de fase líquida principalmente pelo fato de haver um maior distanciamento entre os grânulos diminuindo assim as reações de difusão sólida e líquida. A porcentagem de 30% na granulometria entre 35# - 40# danificou a peça quase totalmente (Figura 39, a). A quantidade de furos é proporcional a porcentagem de calcário na massa e quanto maior a granulometria do calcário, maior é o dano à camada de esmalte. Nota-se também que há uma maior deteriorização da peça cerâmica, potencializada pela presença do quartzo livre presente no aditivo introduzido (Figura 39).

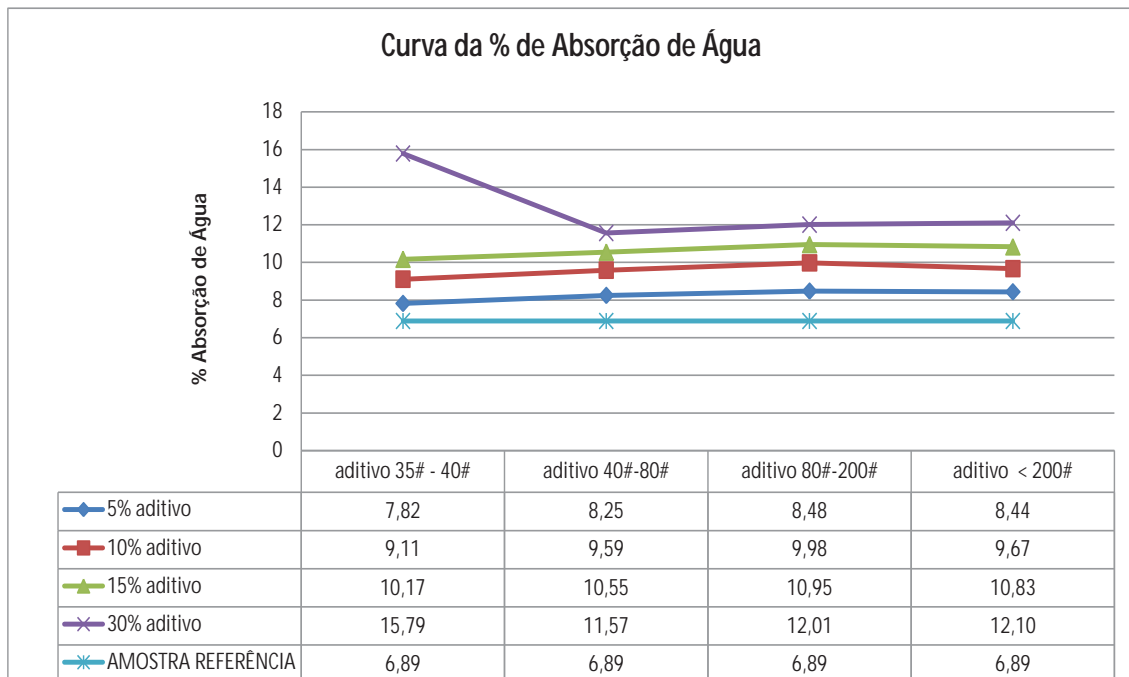


Figura 38 – Curva da porcentagem de absorção de água das amostras compostas por massa utilizada nas indústrias cerâmicas da região de Santa Gertrudes contaminadas por calcário nas porcentagens de 5 %, 10%, 15%, e 30% e nas diversas granulometria referentes às malhas 35#-40#, 40#-80#, 80#-200# e <200# ABNT. A temperatura de queima de 1.116 °C em 22 minutos de ciclo em forno industrial.

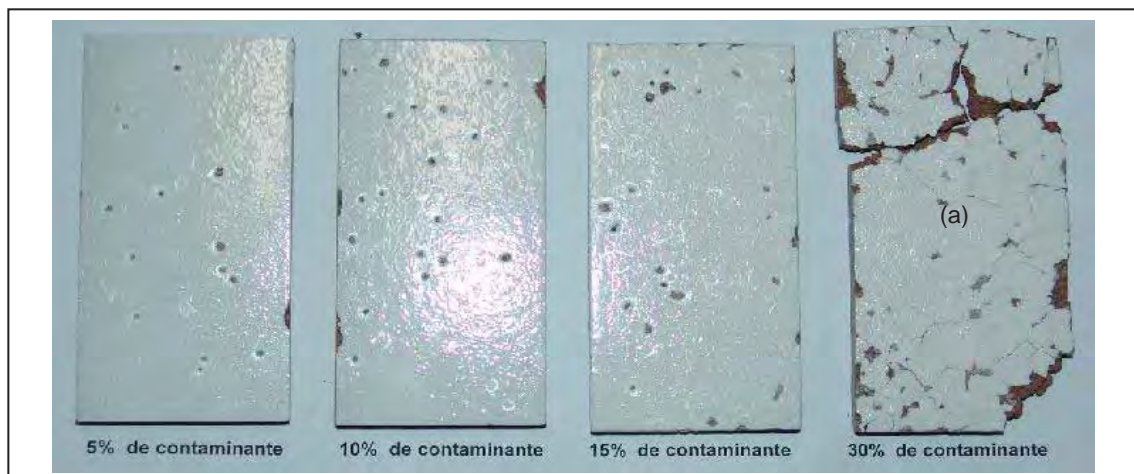


Figura 39 – Foto dos defeitos produzidos por aditivo contaminante (calcário incrustado) na faixa de granulometria 35#-40# ABNT, com 5%, 10%, 15% e 30%, aditivadas nas massas cerâmicas do processo via seca de produção de pisos e revestimentos cerâmicos, queimadas em forno industrial a temperatura máxima de 1.116 °C em ciclo de 22 min – Teste 2.

A análise microscópica dos furos provocados pelas partículas contaminantes de calcário (Figuras 40 e 41) indica que a liberação de gases foi intensa na região do defeito, provocando uma espécie de “cratera” envolta de esmalte. A análise microscópica da partícula presente no orifício identificou a presença de uma região de cor escura (Figura 42, a) e uma parte clara (Figura 42, b), na parte inferior não há evidência de reatividade (Figura 43). Teste realizado com imã indica que a parte escura não é atraída por campo magnético e a parte cinza é atraída pelo campo magnético, ou seja, na parte cinza houve a formação de minerais magnéticos, isto ocorre devido a redução do Fe_2O_3 em Fe_3O_4 , ou mesmo ferro metálico.



Figura 40 – Foto microscópica do furo em peça esmaltada contaminada propositalmente com calcário com granulometria 35#-40# ABNT na proporção de 10% na massa.



Figura 41 – Foto microscópica do furo em peça esmaltada contaminada propositalmente com calcário com granulometria superior a 35#-40# ABNT na proporção de 5 % na massa.

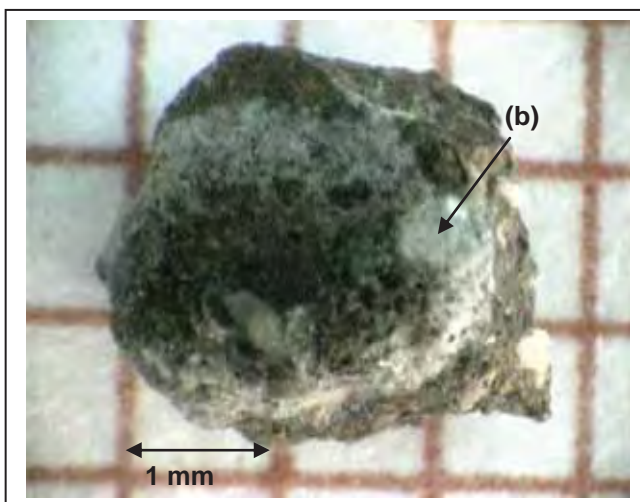


Figura 42 – Foto da partícula contaminante de calcário presente na região em que foi provocado o furo no esmalte cerâmico.

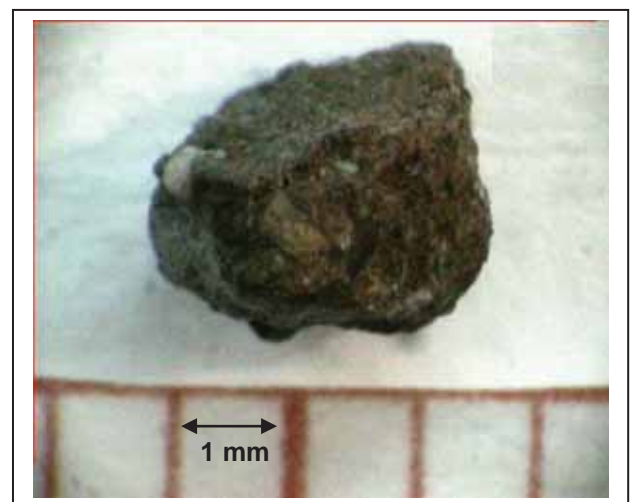


Figura 43 – Foto da parte inferior da partícula contaminante de calcário presente na região em que foi provocado o furo no esmalte cerâmico.

Para a identificação precisa dos minerais presentes nos grânulos foi realizado a raspagem da parte contaminada e em seguida conformado lâminas para análise microscópica. A partir da análise das lâminas foi possível identificar a presença de quartzo (Figura 44, I). O quartzo presente pode ser oriundo da massa referência ou do próprio aditivo, pois ambos possuem este mineral, segundo as caracterizações da massa referência e do aditivo realizadas anteriormente. Nota-se também que há presença de hematita (Figura 44, I), os pontos pretos na imagem demonstram que este mineral encontra-se no processo de redução e formação final de magnetita. É sabido que a magnetita é atraída por campo magnético, ou seja, há formação de magnetita quando ocorrem reações de redução no ambiente que há presença de hematita. A presença de magnetita geralmente é prejudicial quando presente em massas cerâmicas, pois produz nos pisos e revestimentos cerâmicos pontos pretos ou pintas pretas na superfície do esmalte, prejudicando assim a qualidade do produto.

Foi identificado na análise microscópica a presença de CaO (Figura 44,II), isto comprova que o carbonato se decompôs, mas também que não houve reatividade por parte do CaO com a fase líquida formada durante a queima. Isto ocorre porque o processo de queima rápida não proporciona energia e tempo suficientes para ocorrer a solubilização do CaO no fluxo vítreo. Da mesma forma, a figura 44 (III e IV) comprova a presença de calcita ainda presente no grânulo. Isto evidencia que não houve energia e tempo suficientes para ocorrer a reação de decomposição de todo o carbonato presente na amostra. A partir destas análises é possível considerar que para massas que possuem carbonatos em sua composição é necessário utilizar curvas de queima mais energéticas (utilização de altas temperaturas) e ciclos maiores para que ocorra a solubilização de todo o carbonato.

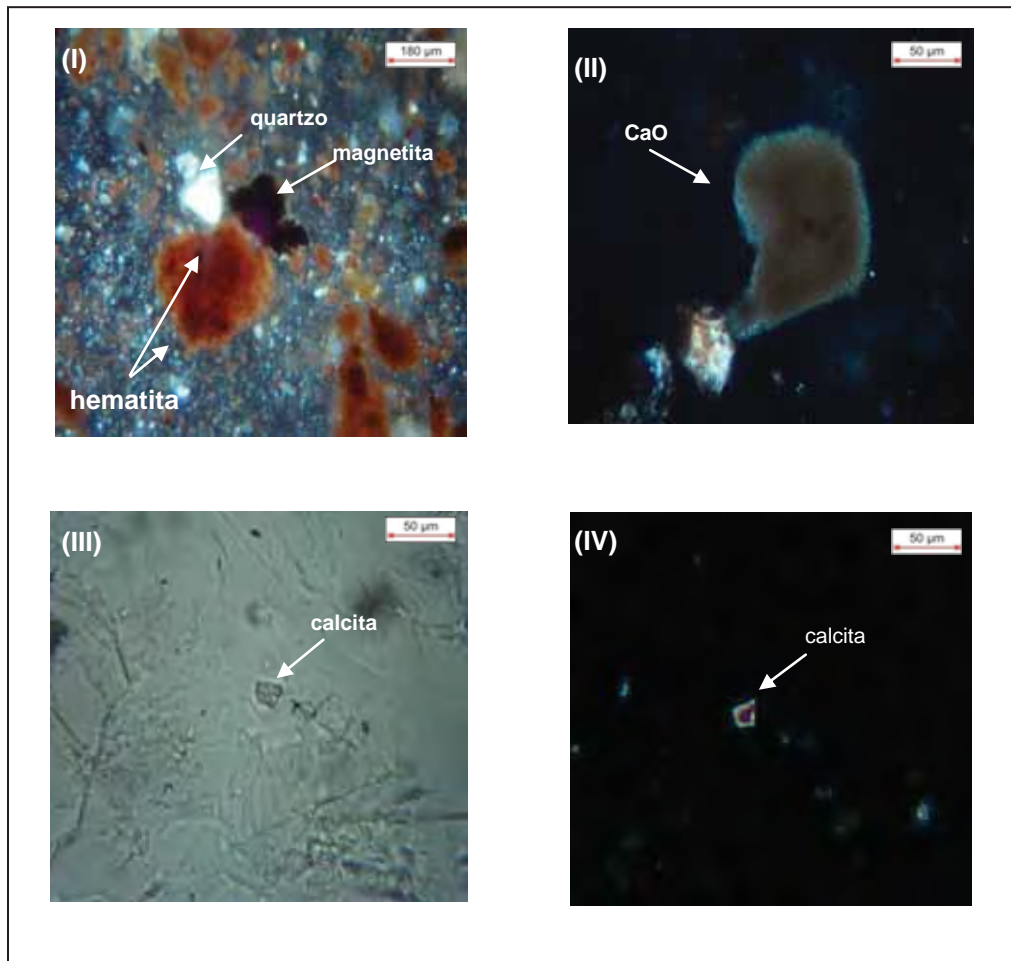
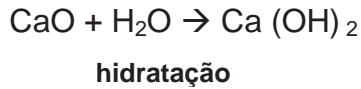


Figura 44 - Fotos Microscópicas de lâminas do resíduo do grânulo contaminante.

Após os ensaios de absorção de água realizados no teste 2 notou-se o aparecimento de rompimento na superfície do esmalte e contudo o aparecimento da base (Figura 45,a). O rompimento e o aparecimento da base foram surgindo logo após a realização da queima e se potencializaram a partir da realização do ensaio citado acima.

Norton (1973) relata que quando os carbonatos que são aquecidos a temperaturas superiores a 800 °C, transformam-se em óxido de cálcio que após repouso em condições de temperatura e atmosfera ambiente, volta a apresentar ganho de massa, isto acontece porque o óxido de cálcio (cal virgem) não permanece

estável, mas volta ganhar massa devido a reações de rehidratação. A reação de hidratação que ocorre é a seguinte:



Rebmam et. al. (1996) relatam que quando argilas que possuem calcário, são submetidas a temperaturas de queima entre 1.000 °C e 1.110 °C em ciclos rápidos, provocam-se defeitos nos corpos cerâmicos após a queima devido à formação de fase não estável, que rehidrata acompanhado de dilatação.

A marca formada na camada de esmalte (Figura 47, a) comprova que o CaO iniciou seu processo de hidratação provocando a expansão da área onde se encontrava o grão de calcário, provocando trincas superficiais circulares irregulares. Estas microtrincas superficiais provocará fatalmente o lascamento da superfície do esmalte pela pressão oferecida pelo calcário na camada de esmalte na região onde o mesmo está localizado, formando posteriormente uma “cratera” (Figura 46). O presente estudo verificou que quanto maior a granulometria e a porcentagem de calcário incrustado na massa, maior será a quantidade de furos e lascamento da camada do esmalte, podendo provocar a inutilização total da peça (Figura 45, b).

A partir da análise visual do esmalte das peças aditivadas nota-se também a presença de grande quantidade de material refratário sobre a superfície do esmalte (Figura 46, a). Esse material refratário é originário da parte superficial grânulo de calcário, que ao sofrer a reação de decomposição e formação do CO₂, provoca um repentino aumento da pressão na região o grânulo. O aumento excessivo da pressão em um único ponto provoca o lançamento da massa, ou pedaços de massa, sobre a superfície da peça, provocando o aparecimento de pontos escuros, denominado usualmente de pontos de refratários ou pontos de massa sobre o esmalte. Nota-se que nas proximidades de uma depressão ou de um furo provocado pela decomposição do carbonato ocorre sempre a presença de pontos de massa no esmalte.

As análises microscópicas dos cortes das peças demonstram que quanto mais próximos da superfície do esmalte (Figuras 48 e 49, c), mais furos e “crateras” serão formados. Nota-se também que a medida que o contaminante se distancia da

superfície do esmalte, reduz-se a incidência de furos, mas ainda provocam-se trincas superficiais irregulares (Figuras 50 e 51).

Segundo Grimshaw (1971), no óxido de cálcio, ao contrário do óxido magnésio, só é possível evitar a rehidratação atmosférica apenas por queima a alta temperatura. Todavia, a forma mais simples de composto químico que não é rehidratável é o silicato de cálcio que poderá ser formado durante a queima se houver quantidade de energia suficiente e tempo para ocorrer a silicatização. A sinterização também faz com que a área superficial seja reduzida, diminuindo assim a taxa de ataque do vapor de água.

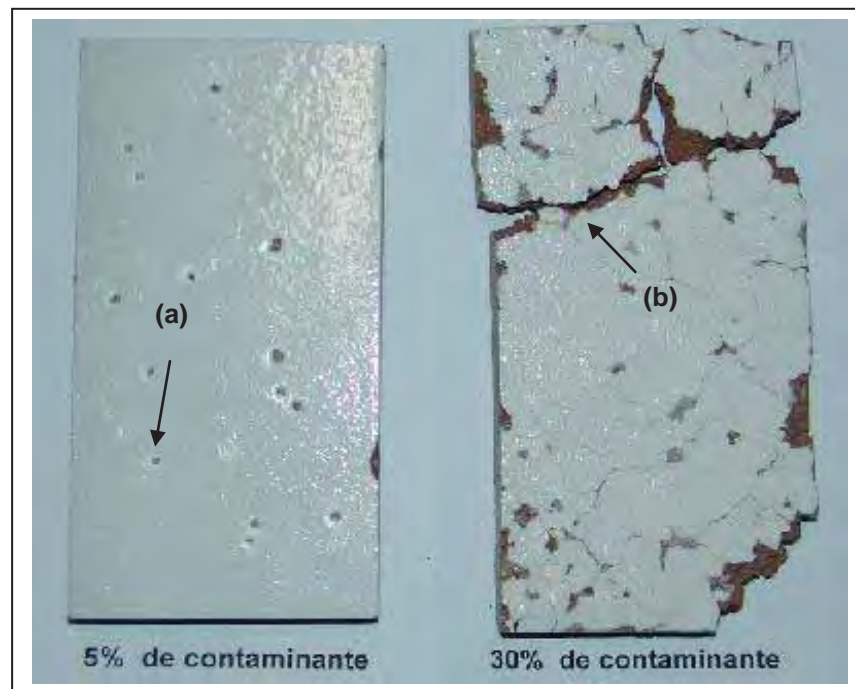


Figura 45 – Foto dos defeitos produzidos por contaminação de calcário incrustado sendo (a) rompimento da superfície do esmalte, (b) peça inutilizada- Teste com 5% e 30%, nas massas cerâmicas do processo via seca de produção de pisos e revestimentos cerâmicos, queimadas em forno industrial a temperatura máxima de 1.116 °C em ciclo de 22 min. – Teste 2.

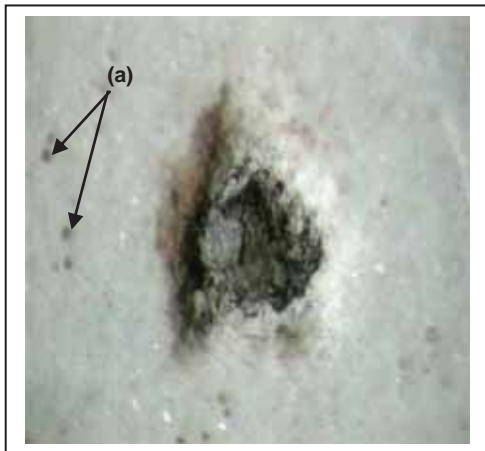


Figura 46 – Foto da cratera produzido pelo aditivo contaminante 35#-40#, sendo (a) material refratário lançado sobre a superfície do esmalte. Ampliação de 10x. Esteriomicroscópio Leica.

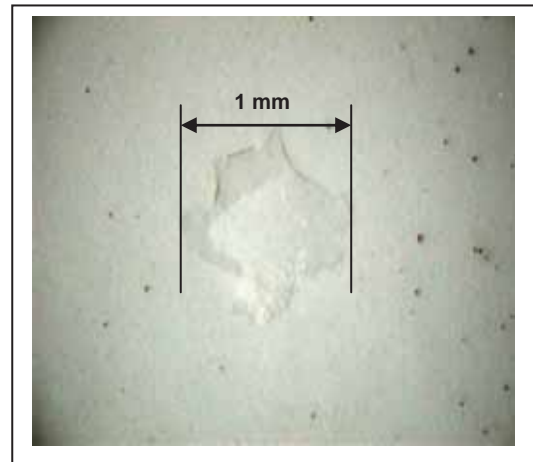


Figura 47 – Foto da marca (a) e da trinca no esmalte provocado por aditivo contaminante com diâmetro entre 35#-40# ABNT. Ampliação de 10x. Esteriomicroscópio Leica.

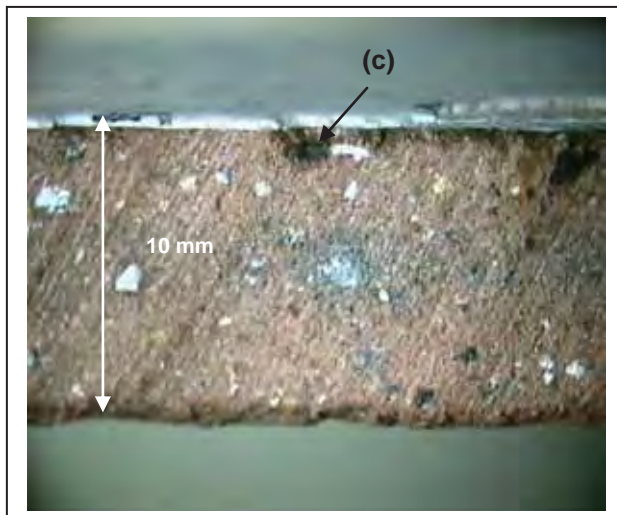


Figura 48 – Foto do corte perpendicular da microtrinca superficial da camada de esmalte, (c) furo - cratera produzido por contaminação de calcário incrustado e ampliada 10,8 x. Esteriomicroscópio Leica.

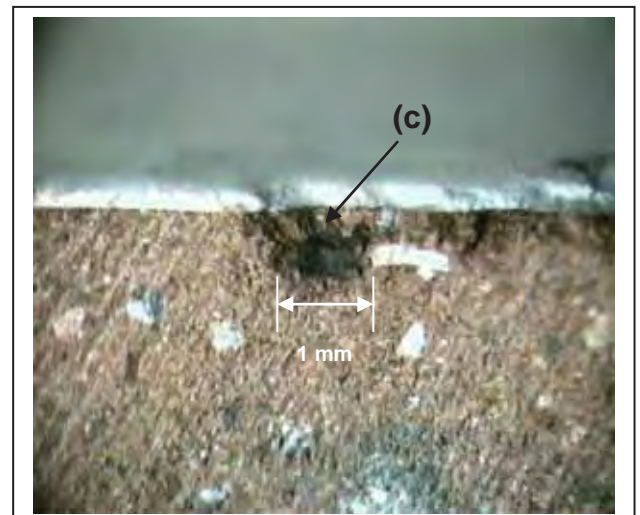


Figura 49 – Foto do corte perpendicular da microtrinca superficial da camada de esmalte, (c) furo - cratera produzido por contaminação de calcário incrustado e ampliada 16 x. Esteriomicroscópio Leica.



Figura 50 – Foto da microtrinca circular irregular na camada de esmalte, produzido por contaminação de calcário incrustado.

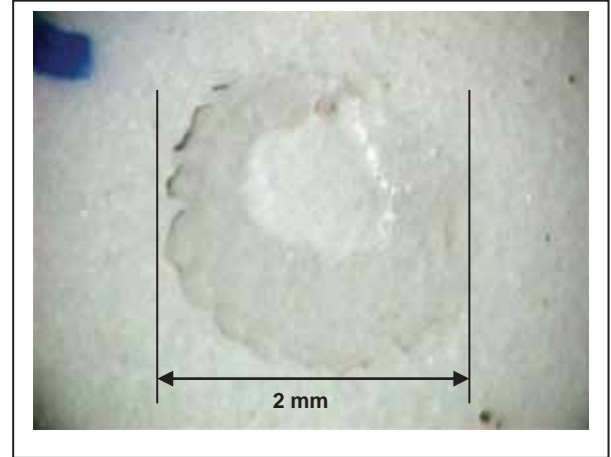


Figura 51 – Foto da microtrinca circular irregular na camada de esmalte, produzido por contaminação de calcário incrustado.

7.4 - Resultados e discussões – teste 3

O objetivo do teste 3 é adicionar porcentagens de calcário incrustado (o mesmo utilizado no teste 2) em granulometrias mais finas e em menores porcentagens. As Porcentagens de calcário adicionado na massa coletada foram: 0,5%, 1,0%, 2,0% e 4,0 % nas seguintes granulometrias: # 200 - 230, # 230 - 325, # 325 - 400, # 400 – 500 ABNT.

Observando os resultados obtidos nos ensaios de absorção de água (Figura 52), verifica-se que conforme ocorre aumento do teor de calcário e da granulometria a absorção de água aumenta, isto ocorre porque durante o processo de sinterização há uma elevação na quantidade de fase porosa formada, somado à diminuição da fase vítrea, conferindo às amostras um aumento da porosidade provocando um aumento no percentual de absorção de água. Nota-se também que a absorção de água sempre é superior a da amostra referência, provando que, mesmo em granulometrias mais finas, o calcário incrustado provocará um aumento na absorção de água.

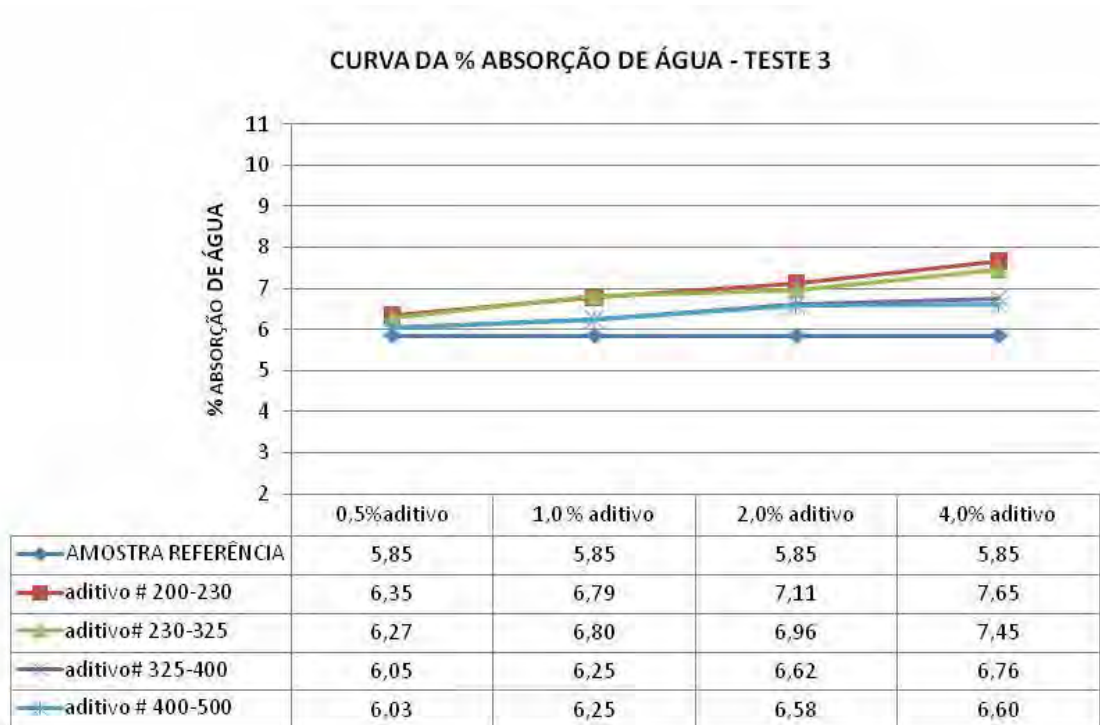


Figura 52 – Curva da porcentagem de absorção de água das amostras compostas por massa utilizada nas indústrias cerâmicas da região de Santa Gertrudes contaminadas por calcário incrustado nas porcentagens de 0,5 %, 1,0%, 2,0% e 4,0% e nos intervalos da granulometria referentes às malhas 200-230, 230-325, 325-400 e 400-500. Queima realizada em forno a rolo com temperatura máxima de 1.116 °C e ciclo de 26 minutos.

Os resultados obtidos no ensaio de retração linear (Figura 53) demonstram que o aumento da porcentagem de calcário na massa produz diminuição da retração linear, isto ocorre devido à diminuição de formação de fase vítrea durante o processo de queima. O calcário possui a tendência de produzir fases cristalinas cálcicas e fase porosa, ou seja, quanto maior a formação de fase porosa menor será a formação de fase líquida. No caso em questão, os poros “afastam” os grânulos diminuindo a reatividade por difusão sólida, formando assim uma quantidade menor de fluxo líquido responsável pelo preenchimento dos poros e também pela retração.

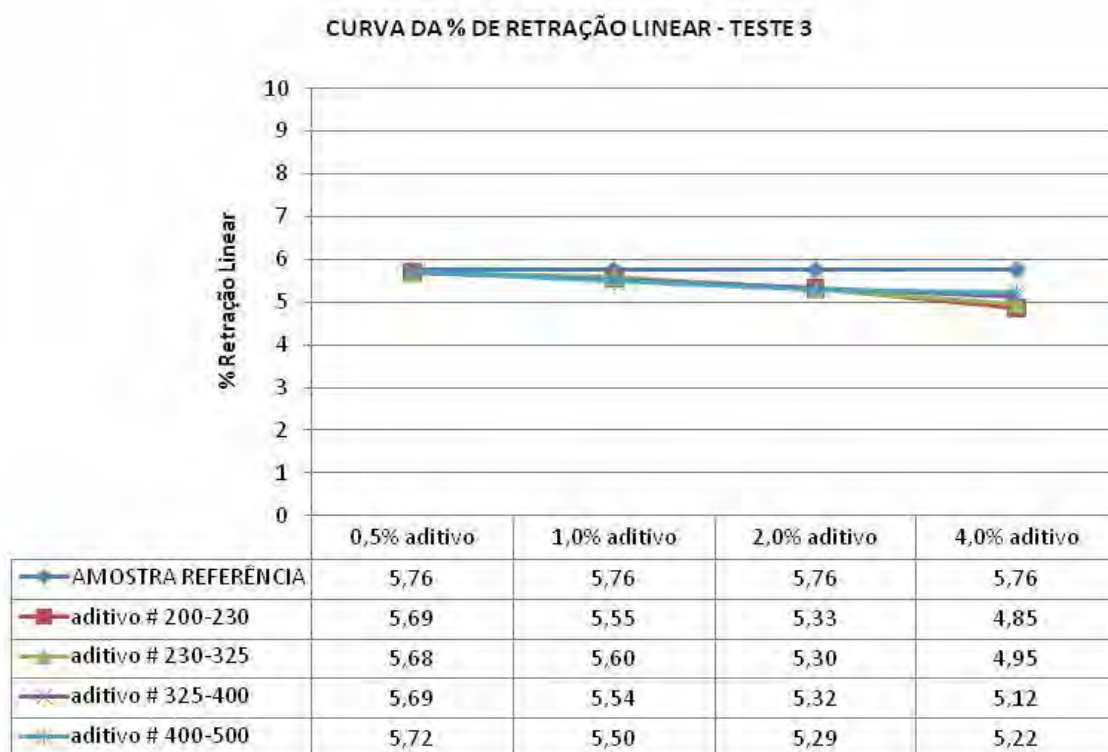


Figura 53 – Curva da porcentagem de retração linear das amostras compostas por massa utilizada nas indústrias cerâmicas da região de Santa Gertrudes contaminadas por calcário incrustado nas porcentagens de 0,5 %, 1,0%, 2,0%, e 4,0% e nos intervalos de granulometria referentes às malhas 200-230, 230-325, 325-400 e 400-500 ABNT. Queima realizada em forno industrial com temperatura máxima de 1.116 °C e ciclo de 26 minutos.

Observando a curva representativa da quantidade de furos produzidos ao adicionarmos calcário incrustado (Figura 54), nota-se que conforme se reduz a granulometria e a porcentagem de calcário presente nas peças, a quantidade de furos que afloram no esmalte diminuem consideravelmente. Deve-se levar em consideração o fato de que os grânulos de calcário estão acondicionados de forma aleatória, ou seja, o grânulo de calcário acomodado mais próximo da superfície da peça provocará fatalmente o aparecimento de um furo na camada de esmalte durante o aquecimento, principalmente se o grânulo possuir dimensões superiores à malha 325 ABNT. Isto ocorre porque a liberação de CO₂ pelo contaminante será produzida de forma concentrada e pontual. Ao reduzir à concentração de calcário e a granulometria abaixo da malha 325 ABNT, os furos são cobertos por uma camada de esmalte formando as depressões (Figura 55). Nota-se que, ao utilizar grãos de calcário entre as granulometrias 400# – 500# ABNT, as depressões e furos são praticamente eliminados. Isto porque ao se reduzir a granulometria do calcário há

uma elevação da área superficial do grânulo, dispersando ainda mais o contaminante dentro da peça, diminuindo as áreas de elevada concentração de gases formados durante a decomposição do calcário. A redução da granulometria, ou o aumento da área superficial também é responsável por facilitar a reatividade e a dissolução dos elementos no meio vítreo durante a sinterização. A concentração localizada dos gases de decomposição do calcário é o principal responsável por provocar o aparecimento de furos e depressões na superfície do esmalte.



Figura 54 – Curva comparativa da quantidade de furos e depressões ocorridas nas amostras compostas por massa utilizada nas indústrias cerâmicas da região de Santa Gertrudes aditivadas com calcário incrustado nas porcentagens de 0,5 %, 1,0%, 2,0%, e 4,0% e nas granulometrias referentes ao intervalo das malhas 200#-230#, 230#-325#, 325#-400# e 400#-500# (ABNT).

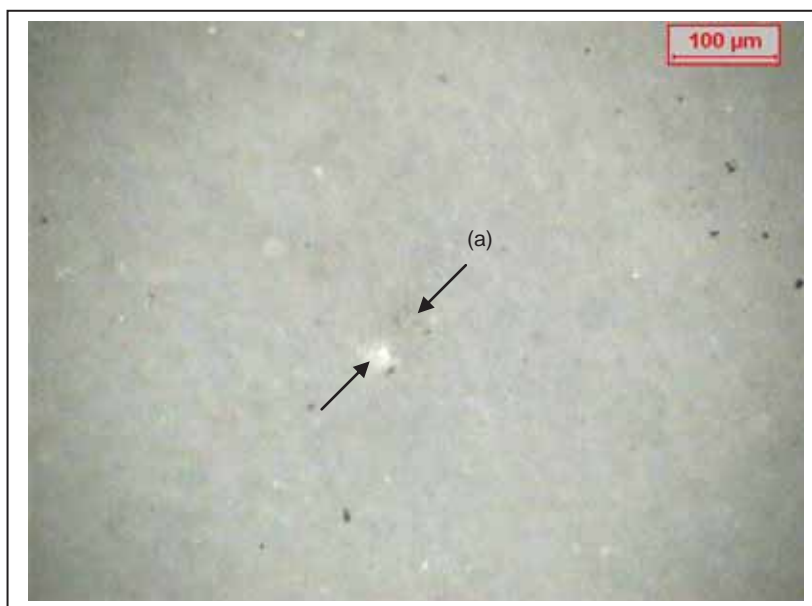


Figura 55 – Fotomicrografia da depressão (a) no esmalte cerâmico produzido por contaminação de calcário incrustado na massa cerâmica do processo via seca de produção de pisos e revestimentos cerâmicos.

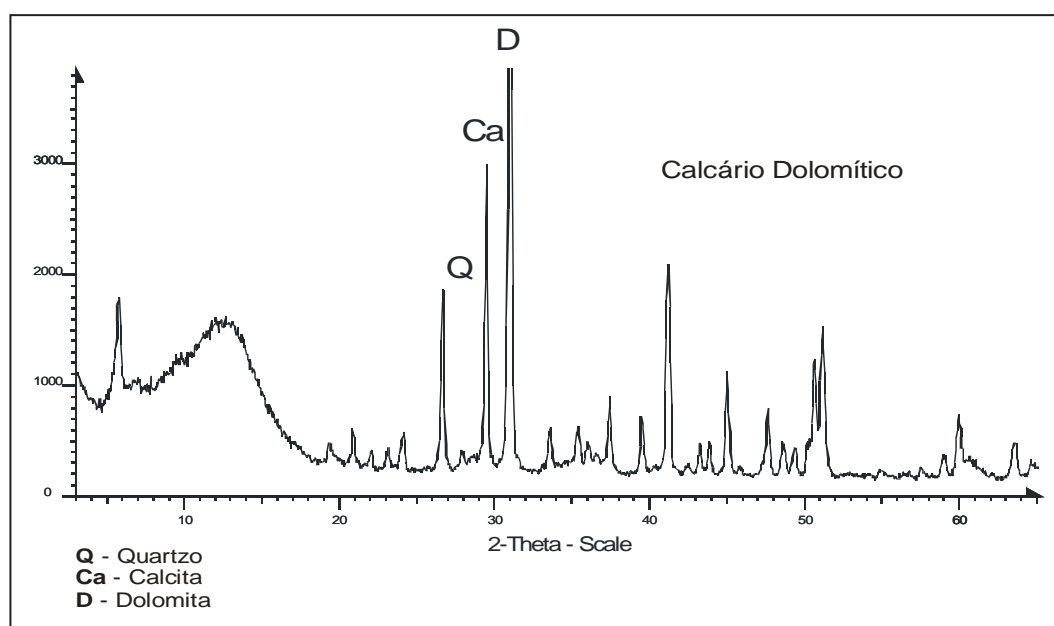
7.5 – Caracterização do calcário dolomítico utilizado como aditivo – teste 4

A análise química do aditivo (Tabela 4) utilizado no teste 4 (calcário dolomítico) possui perda ao fogo de 36,42%. Esta perda ao fogo representa principalmente a quantidade de CO_2 liberada durante a reação de decomposição do calcário. Já a porcentagem de CaO (27,35%) e MgO (19,72%) é composta, principalmente, pela calcita e dolomita presentes. Ver difração de raios x (Figura 56). O SiO_2 presente se encontra, em sua grande parte, na forma de quartzo livre, principalmente na forma de sílex (Ver difratograma de raios X na Figura 56). Nota-se a presença de óxidos em menores proporções que podem ser considerados como elementos adicionais e de pouca influência no comportamento cerâmico do material.

Analisando os valores da tabela 4 detecta-se que a perda ao fogo está um pouco inferior ao esperado considerando os teores de CaO e MgO . Esse desequilíbrio deve-se a hidratação parcial dos óxidos antes e durante a pesagem do mesmo. Também constata-se que o carbonato é representado essencialmente por dolomita, que perfaz quase 90% do peso, e calcedônia ou opala (pouco mais de 10%). As outras fases cristalinas presentes não perfazem 5% do peso.

Tabela 4 – Análise química do calcário dolomítico utilizado como aditivo contaminante.

Amostra	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	LOI (%)	Soma (%)
Calcário Dolomítico	13,58	0,07	1,47	0,81	0,12	19,72	27,35	0,25	0,14	0,07	36,42	100,00

**Figura 56** - Difração de Raios X – Calcário Dolomítico .

Através da análise do comportamento térmico do aditivo (Figura 57), podemos observar que o material possui pouca umidade adsorvida, cerca de 0,63%. A temperatura de 564 °C ocorre a primeira perda de massa que corresponde a decomposição da dolomita formando MgO segundo a reação:



A partir da temperatura de 740 °C se inicia a segunda reação de grande intensidade de decomposição do carbonato, é nesta faixa de temperatura que ocorre a decomposição final do carbonato conforme a reação:



É importante salientar que as temperaturas de decomposição variam de acordo com o equipamento que está sendo realizado o ensaio, além do grau de pureza, da cristalinidade e da difusibilidade térmica do material a ser avaliado. A amostra em questão não apresenta pureza, pois não se trata de dolomita pura (tabela 4), portanto, não apresenta o desenho gráfico semelhante ao contido e na revisão bibliográfica, que se refere a dolomita pura.

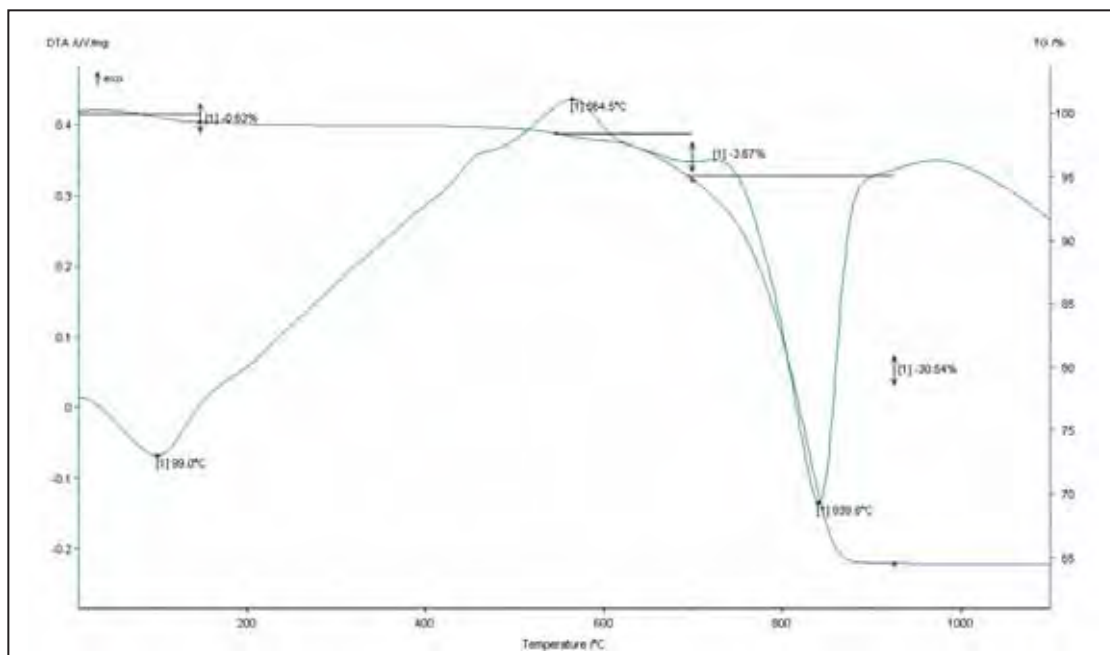


Figura 57 – Curva Análise Térmica Diferencial e Curva Termogravimétrica – calcário dolomítico.

7.6 - Resultados e discussões – teste 4

O Teste 4 teve como finalidade estudar o efeito que o calcário dolomítico produz quando adicionado a massa cerâmica composta por argilas da formação Corumbataí. Foram adicionados 0,5% e 4% nas seguintes malhas (ABNT): #200-230, #230-325, #325-400 e #400-500.

A absorção de água representa o grau de reatividade entre os elementos presentes na composição da massa, nota-se que quando adicionamos o calcário dolomítico a absorção aumentou (Figura 58), ou seja, tanto a elevação do teor de calcário dolomítico quanto o aumento da sua granulometria elevam a absorção de

água. Estudos realizados por Montorsi et. al (2006) comprovam que a o MgO e o CaO resultantes da decomposição da dolomita aumentam a porosidade e elevam a formação de poros, dificultando assim a formação de fase líquida por difusão líquida durante a sinterização.

Curva da % Absorção de Água Aditivada com Calcário Dolomítico - Teste 4

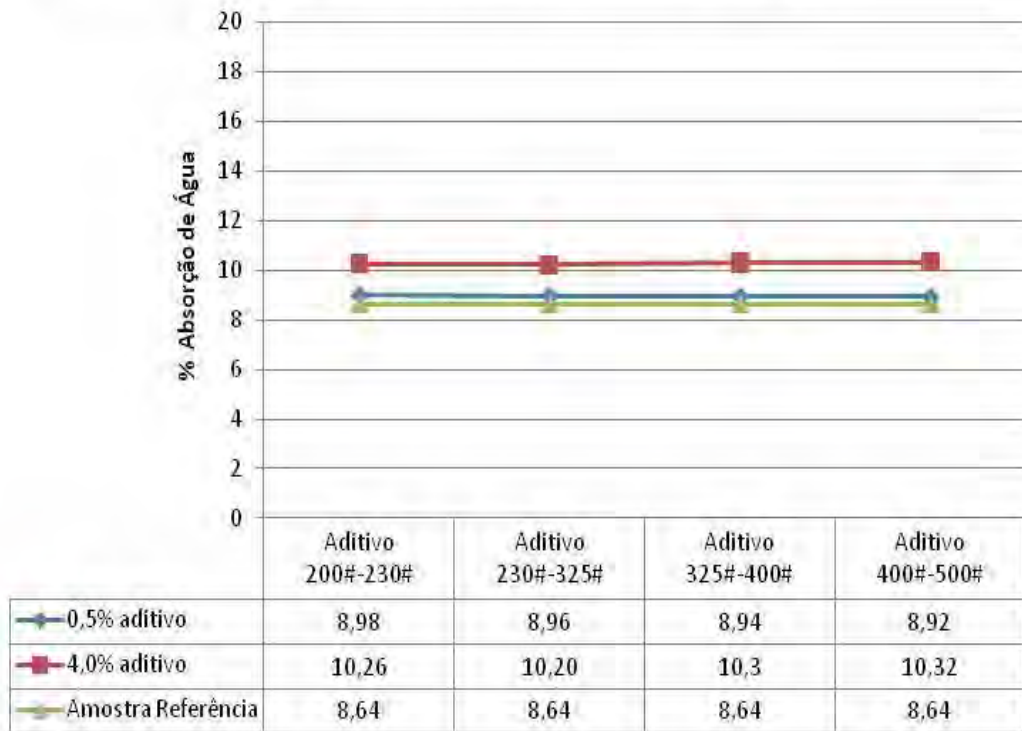


Figura 58 - Curva da porcentagem de absorção de água da massa aditivada com calcário dolomítico queimada em forno industrial á temperatura máxima de 1.114 °C no ciclo de 23 minutos. Teste 4.

A partir da análise da retração linear (Figura 59) observamos também que a retração linear diminui com a elevação do teor de calcário dolomítico, isto ocorre porque a sua decomposição provoca a formação de fase porosa, reduzindo assim a retração linear que é potencializada principalmente pela ação da gravidade quando ocorre a formação de fluxo líquido.

Curva da % de Retração Linear - Teste 4

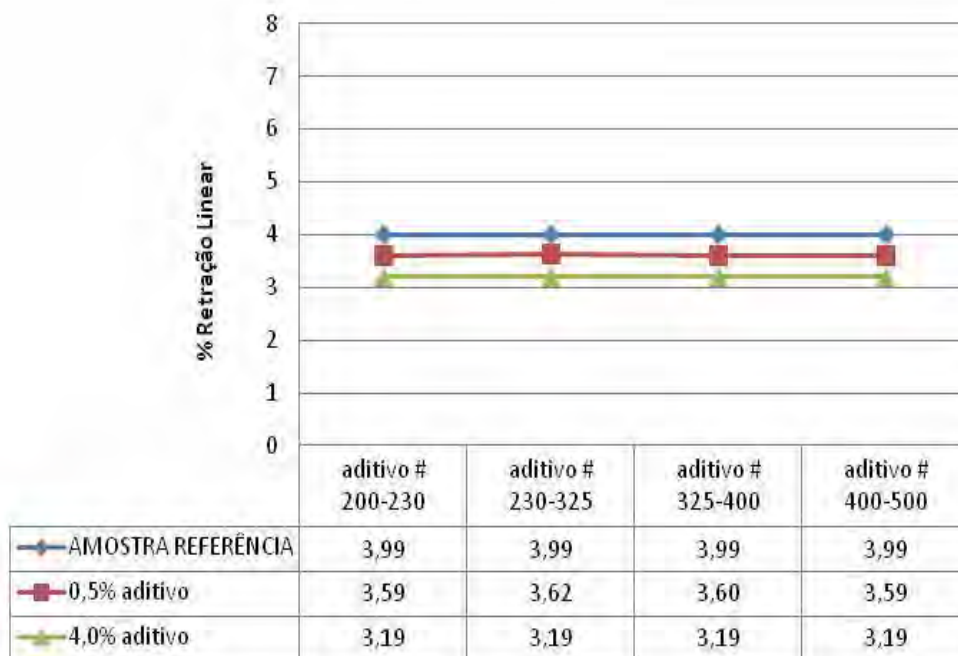


Figura 59 - Curva da porcentagem de retração linear da massa aditivada com calcário dolomítico queimada em forno industrial á temperatura máxima de 1.114 °C no ciclo de 23 minutos. Teste 4.

É importante salientar que o teste em questão, por ser realizado em forno industrial de ciclo rápido, não permite que o MgO e CaO tenham tempo e energia suficientes para reagirem totalmente formando fluxo líquido. Assim sendo, ocorre elevação da absorção de água e também redução da retração linear quando se eleva o teor de calcário.

A análise visual dos corpos de prova com a aditivação de calcário dolomítico não detectou furos na superfície do esmalte mesmo com a adição de 4% de calcário. Isto porque a decomposição do calcário dolomítico acontece em duas faixas de temperatura, sendo que, as duas reações de baixa e de grande intensidade ocorrem antes do fechamento (fusão) total do engobe e do esmalte e de forma menos agressiva. Este acontecimento permite a saída dos gases de forma gradual e menos agressiva à camada de esmalte.

7.7 – Caracterização da calcita cristalina de veio utilizada como aditivo – teste 5

A calcita utilizada como aditivo é encontrada em veio, com cristais bem desenvolvidos, proveniente de uma mina de meta calcário calcítico, explorada principalmente com o propósito de fabricar cimento, pela empresa Votorantim. A mina fica situada no município de Votorantim (SP).

A análise química do aditivo (Tabela 5) utilizado no teste 5 (calcita cristalina) possui perda ao fogo de 44,64%. Esta perda ao fogo representa principalmente a quantidade de CO₂ liberada durante a reação de decomposição do calcário, comum a todo carbonato, comprovado também pelo ensaio térmico gravimétrico. Nota-se a presença de Na₂O e SiO₂ em menores proporções. Segundo pode-se observar pelo difratograma de raios x (Figura 60), o Na₂O e SiO₂ presente na calcita é oriundo da albita e do quartzo livre, respectivamente. Estes minerais são comuns nas calcitas devido a sua origem hidrotermal. Os demais óxidos presentes são considerados elementos adicionais de baixa proporção e, portanto, de pouca influência no comportamento cerâmico do material.

A exemplo do constatado com os dados da tabela 5 nota-se que a porcentagem do peso relativo a perda ao fogo está um pouco inferior ao esperado considerando o teor de CaO, que deveria ser da ordem de 43%. Esse desequilíbrio é explicado pela hidratação parcial do óxido de cálcio, antes e durante a pesagem do mesmo. Também se constata que o teor de impurezas, incluindo as inclusões de quartzo, é inferior a 5% do peso.

Tabela 5 – Análise química da calcita cristalina utilizada como aditivo teste 5.

Amostra	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	LOI (%)	Soma (%)
Calcita Cristalina	2,28	0,02	0,25	0,80	0,13	0,52	51,28	0,07	0,02	0,01	44,64	100,00

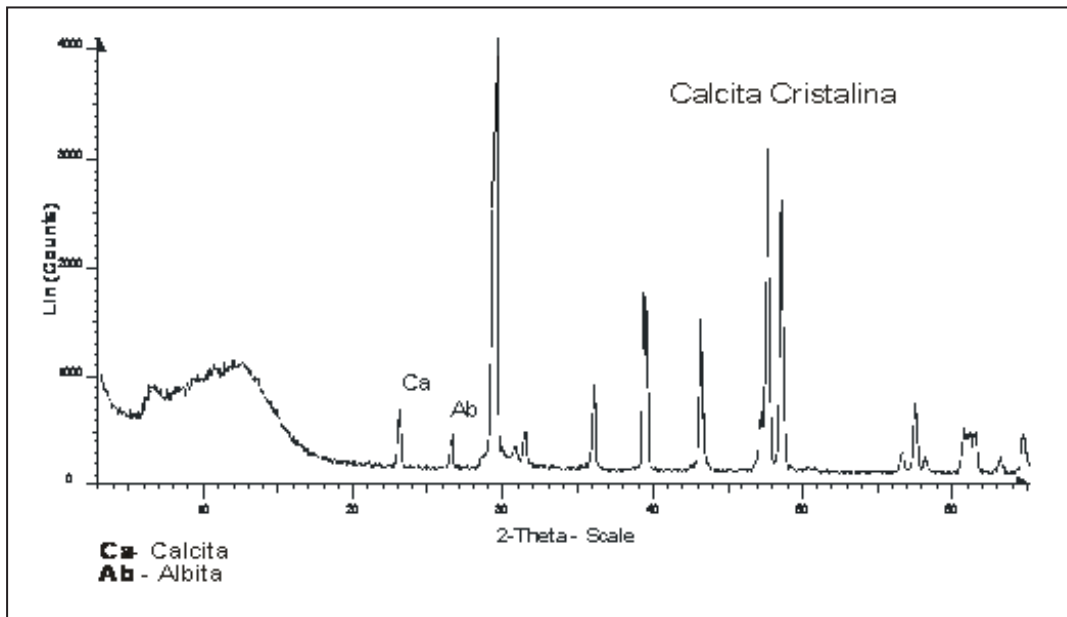


Figura 60– Difração de Raios X – calcita cristalina de veio.



Figura 61 – Foto da calcita cristalina de veio utilizada na aditivação de massa cerâmica – teste 5

A calcita cristalina (Figura 61) utilizada como aditivo, possui cristalografia hexagonal, cor clara (branca), brilho vítreo e clivagem perfeita. Percebe-se a presença de quartzo livre fino em pequena proporção. A calcita possui facilidade de moagem e boa homogeneidade.

A análise térmica diferencial e a análise térmica gravimétrica (Figura 62) demonstram como é o comportamento do aditivo durante a queima. A calcita utilizada como aditivo apresentou pico endotérmico de pequena intensidade a 100 °C que corresponde a umidade adsorvida da calcita sem perda expressiva de

massa. Nota-se a ocorrência de uma segunda reação endotérmica de pequena intensidade, sem perda de massa, correspondente a transformação volumétrica do quartzo. A terceira reação de grande intensidade iniciou-se a aproximadamente 620 °C atingindo o seu pico máximo a 861 °C com perda de massa expressiva de 44,56%, este pico corresponde a reação de decomposição da calcita formando CaO, com liberação do CO₂.

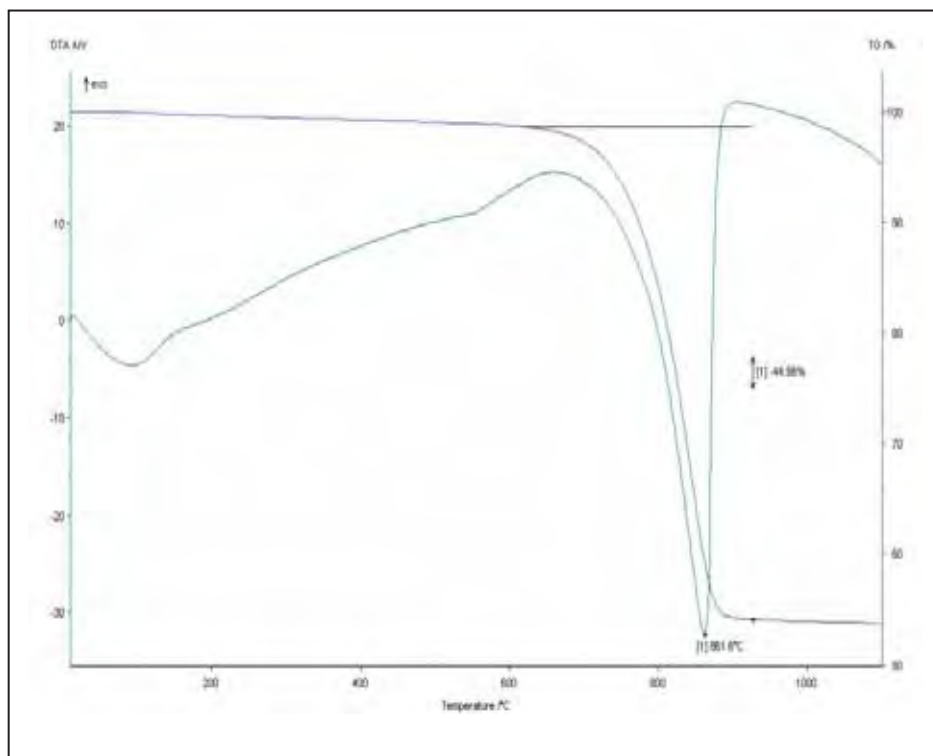


Figura 62 – Curva Análise Térmica Diferencial e Curva Termogravimétrica – calcita cristalina de veio.

7.8 – Resultados e discussões – teste 5

O Teste 5 tem como finalidade estudar o efeito que a calcita cristalina produz quando adicionada a massa cerâmica composta por argilas da formação Corumbataí. Foram adicionados 0,5% e 4% nas seguintes malhas ABNT: #200-230, #230-325, #325-400 e #400-500. A calcita adicionada possui perda ao fogo superior a 40% (44,64% na tabela 5) e porcentagem de CaO de aproximadamente 50%

(51,28% na tabela 5), estas porcentagens comprovam o grau de pureza deste carbonato (Tabela 5).

O teste de absorção de água com a aditivação de calcita cristalina demonstra que quando adicionada a porcentagem de 0,5% de contaminante a este não sofre variação significativa (Figura 63). Nota-se que ao adicionarmos calcita em maiores porcentagens, temos um aumento da absorção de água, isso ocorre porque há maior formação de fase porosa durante a decomposição do calcário. O fato de o ciclo de queima ser muito rápido e pouco energético impede que a formação de fluxo líquido seja suficiente para que todo o CaO consiga se dissolver no meio líquido, resultando assim na redução da formação de fase líquida. A quantidade de fase líquida e porosa depende, principalmente, da composição do material e do tempo de exposição deste material na temperatura máxima. Quanto maior for a formação de fluxo líquido maior será o preenchimento dos poros pelo líquido viscoso pela ação da gravidade, por esse motivo, quando o teor de CaO é baixo consegue-se uma melhor dissolução do mesmo no meio, impedindo que a absorção aumente.

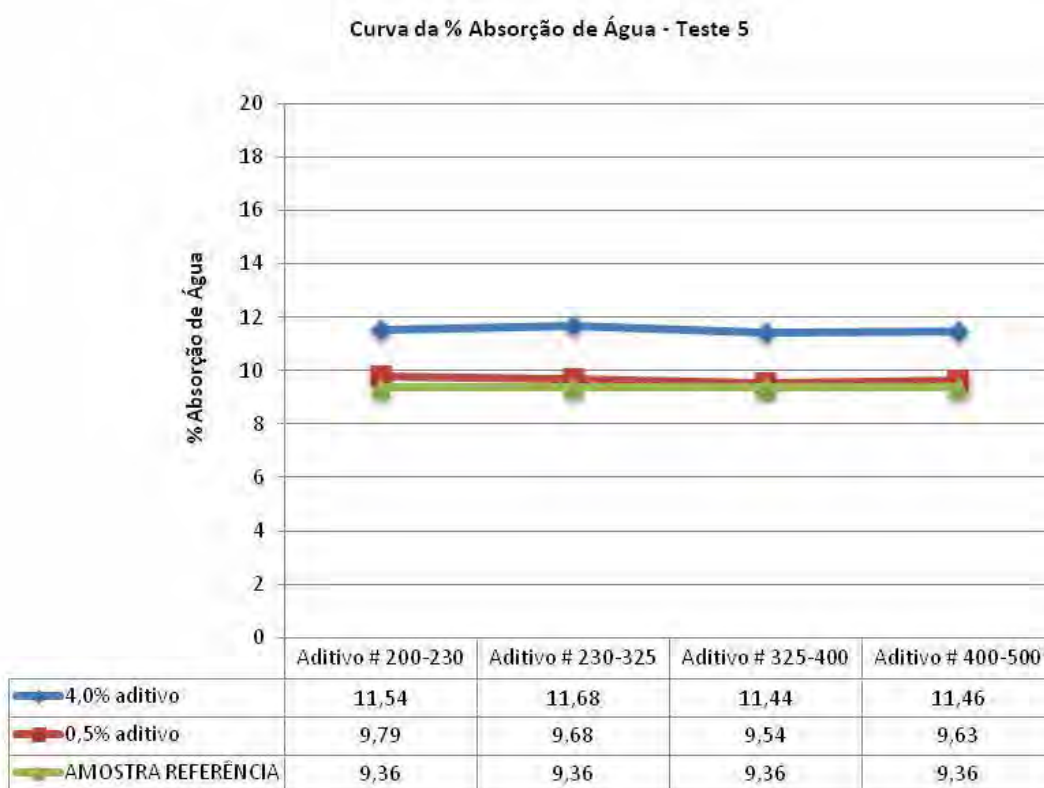


Figura 63 – Curva da porcentagem de absorção de água da massa aditivada com calcita cristalina de veio queimada em forno industrial á temperatura máxima de 1.114 °C no ciclo de 23 minutos. Teste 5.

A partir da análise da retração linear (Figura 64) observamos que a retração linear com 0,5% de aditivo não é significativa, mesmo reduzindo a sua granulometria. Quando é elevado o teor de calcita observamos que ocorre uma redução na retração linear mesmo em granulometrias mais finas. Isto ocorre porque a decomposição da calcita forma fase porosa, reduzindo a área de contato entre os grãos, provocando uma redução na reatividade entre os grânulos, reduzindo a formação de fluxo líquido e, portanto, retração linear. É importante salientar que a retração linear é potencializada principalmente pela ação da gravidade quando ocorre a formação de fluxo líquido.

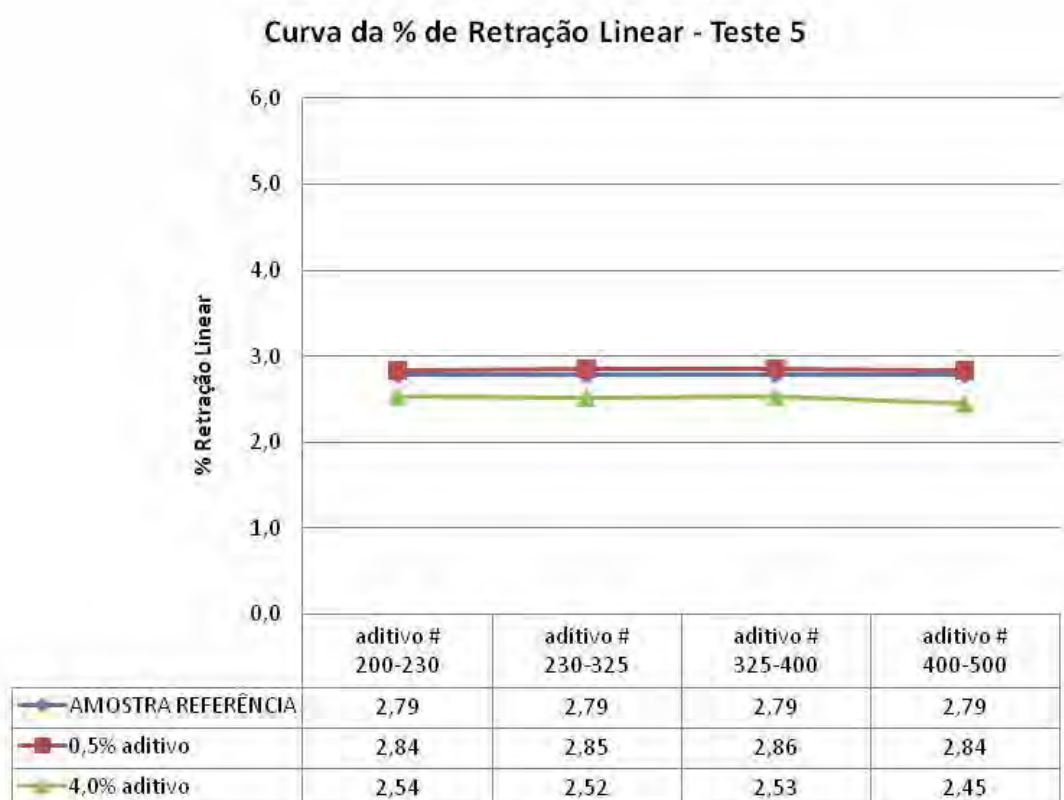


Figura 64 – Curva da porcentagem de retração linear da massa aditivada com calcita cristalina de veio queimada em forno industrial á temperatura máxima de 1.116 °C no ciclo de 23 minutos. Teste 5.

A partir da análise da curva representativa da quantidade de furos produzidos ao adicionarmos calcita cristalina (Figura 65) nota-se que há semelhança com teste 3, pois ao reduzirmos a granulometria e a porcentagem de calcita cristalina a quantidade de furos que afloram no esmalte diminuem consideravelmente. Podemos afirmar que da mesma forma há aleatoriedade na

distribuição dos furos. Quando o grânulo de calcário se aloja mais próximo da superfície da peça provocará fatalmente o aparecimento de um furo na camada de esmalte durante o aquecimento, principalmente se o grânulo possuir dimensões superiores à malha 325 ABNT. Todavia, ocorre redução na quantidade de furos ao reduzirmos a granulometria abaixo da malha 400 ABNT, isso ocorre porque ao reduzirmos a granulometria, diminuimos também a pressão que CO_2 exerce na camada de engobe e do esmalte que estão acondicionados na superfície da peça, além de facilitar uma maior dissolução do CaO no meio vítreo ou em reações de formação de silicatos.

Nota-se a presença de pequenas depressões idênticas as que aparecem no teste 3, da mesma forma, estas depressões são provocadas por contaminações de carbonatos com granulometria inferior a malha 325 ABNT e superior as # 400 – 500 ABNT.

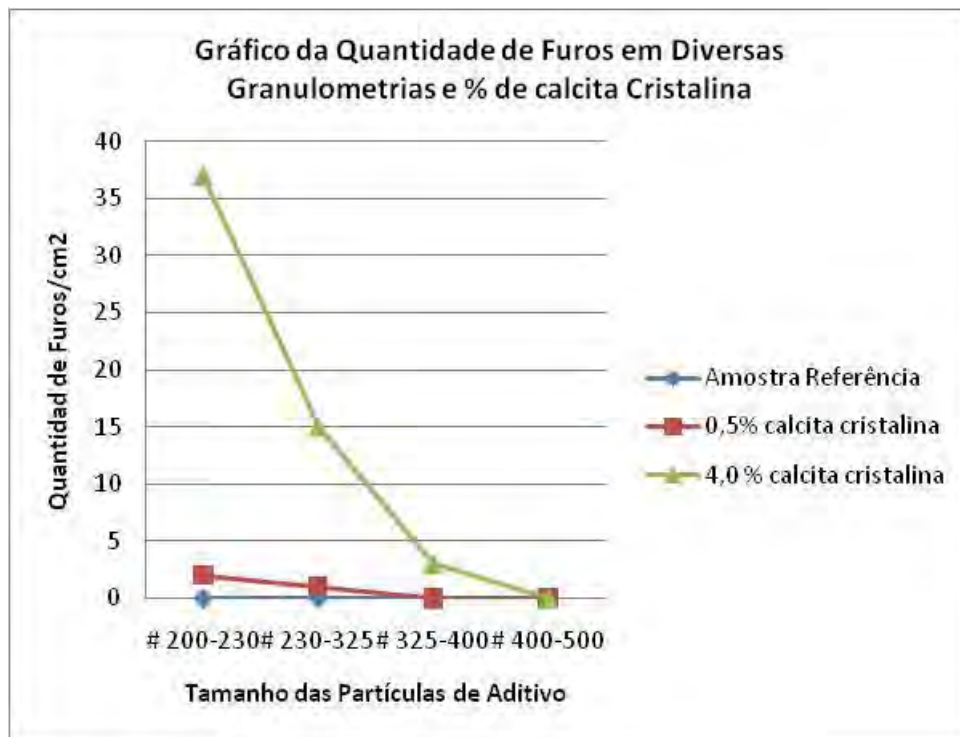


Figura 65 – Curva da quantidade de furos ocorridos nas amostras compostas por massa utilizada nas indústrias cerâmicas da região de Santa Gertrudes aditivadas com calcita cristalina nas porcentagens de 0,5 %,e 4,0%, nas granulometrias referentes ao intervalo das malhas 200-230, 230-325, 325-400 e 400-500 ABNT.

É importante salientar que os testes demonstraram comportamento um pouco diferenciado em relação aos valores da absorção de água, mas todos os testes apresentam uma tendência de elevação da absorção quando é elevado o teor de carbonato. As variações ocorrem porque mesmo mantendo a mesma composição de massa referência, há variação na composição do aditivo e também pequena variação na curva de queima com temperaturas de 1.116 °C e 1.114 °C em ciclos de 26 a 22 minutos.

O aditivo utilizado nos teste 2 e 3 possui um maior teor de quartzo livre e também traços de outros minerais comparado ao aditivo utilizado nos testes 4 e 5. A curva de queima utilizada no teste 2 e 3 é mais energética e possui um ciclo maior de queima do que a curva utilizada no teste 4 e 5, resultando assim em uma menor absorção de água.

Os testes foram realizados em dias diferentes, por isso temos a influência das variações que os fornos industriais produzem naturalmente, pois em fornos industriais há uma maior diferenciação de atmosfera e uma influência das externalidades tais como: umidade relativa do ar, temperatura ambiente, falha de forno, densidade de carga e etc.

8 - CONCLUSÕES

Este estudo concluí que as argilas carbonáticas da Mina Morro Alto são constituídas por quantidades elevadas de carbonatos como calcita e dolomita além da presença de quartzo, analcima, albita, hematita e óxido de ferro. Pela análise das características cerâmicas dessas argilas obtidas através de testes de absorção de água, resistência mecânica, perda ao fogo e estudos microscópicos, nota-se que estes resultados são compatíveis com os padrões de exigências para seu uso como matéria-prima para a fabricação de revestimentos porosos (absorção de água de >10%).

Conforme pode ser observado nos resultados das análises, estas argilas atendem as exigências técnicas para fabricação de revestimentos porosos segundo a Norma Brasileira “NBR 13818.” Isto significa que a Mina Morro Alto pode ser novamente explorada a partir do desenvolvimento de produtos porosos desde que sejam realizados testes semi-industriais e análise completa da viabilidade econômica (custos de extração e produção e mercado) desses produtos.

Conclui-se também que os defeitos provocados pelos carbonatos na indústria de pisos e revestimentos cerâmicos estão diretamente relacionados à granulometria do contaminante e sua porcentagem nas massas. O principal defeito provocado pela presença de carbonatos nas massas cerâmicas é o furo no esmalte. Este defeito deve-se principalmente porque o carbonato, durante o aquecimento na etapa da queima, produz reações de decomposições que liberam grande quantidade de gás carbônico de forma concentrada e pontual, aumentando assim a pressão interna na peça. Os gases produzidos movimentam-se pelos poros comunicantes separando a camada de esmalte provocando furos e depressões na superfície das peças cerâmicas.

Quanto mais grossas (acima da malha 40 ABNT) forem as massas cerâmicas contaminadas por carbonato, maior será a ocorrência de furos. As “erupções”, trincas superficiais e lascas causadas pela hidratação do calcário ocorrerão dependendo do teor de carbonato presente, ou seja, quanto maior o teor, maior será a ocorrência dos defeitos. Estes defeitos poderão ocorrer logo após a queima, a médio e também em longo prazo. Quando as erupções ou trincas ocorrem geralmente após o assentamento, caracteriza-se sua ocorrência como defeito oculto,

ou seja, defeitos que aparecem em pavimentos cerâmicos que surgem após sua aplicação e não são detectáveis antes de sua aplicação.

A quantidade de furos produzidos nos pavimentos cerâmicos dependerá do tipo, teor de carbonato e de sua granulometria. O carbonático dolomítico é menos agressivo do que o calcário calcítico. Comprova-se que mesmo realizando a moagem do material entre as malhas 325 e 400 ABNT, ainda poderá ocorrer o aparecimento de depressões no esmalte se forem encontradas porcentagens elevadas de carbonato, pois em altas porcentagens ocorre o aumento da concentração dos gases nos poros que se comunicam com a parte superior do pavimento, sendo que estes migram em grandes proporções para a camada do engobe e do esmalte.

As malhas utilizadas nas indústrias (geralmente a # 40 e # 50 ABNT) não são eficazes, apenas atenuam a problemática. A total eliminação da ocorrência dos furos só poderá ser realizada quando a moagem for realizada abaixo da malha 400 ABNT e quando a massa atingir, no máximo, 6 % para os processos produtivos que utilizarem os mesmos parâmetros desta pesquisa (2% carbonato presente na massa base e 4 % adicionado). Cabe ressaltar que o carbonato presente na massa base utilizada na pesquisa (dolomita e calcita) forma cristais pequenos, normalmente menores que 100 μm , e ricos em minúsculas inclusões de illita, quartzo, albita, hematita, etc. Este aspecto facilita a reação de consumo do CaO, gerando fases silicáticas e minimizando a potencialidade de geração de defeitos, mesmo em ciclos de queima muito rápidos, como foi o caso desta pesquisa.

É importante salientar que as variáveis do processo produtivo tais como: ciclo de queima, pressão de prensagem, camada de esmalte e engobe, ponto de amolecimento do esmalte e engobe, entre outras, podem influenciar na ocorrência de furos no processo produtivo podendo potencializar o defeito ou até mesmo reduzi-lo a um nível aceitável, dependendo da condição de trabalho.

O dimensionamento das curvas de queima no processo produtivo influencia diretamente no aparecimento de furos provocados por calcários, pois curvas que apresentarem ciclos rápidos e poucos energéticos poderão fatalmente provocar o surgimento de furos, depressões e também erupções tardias na camada dos esmaltes. É necessário que haja tempo e energia suficientes para que o CaO e o MgO reajam com os demais constituintes da massa gerando fases cristalinas

silicáticas estáveis ou maior quantidade de vidro. Isto é possível através da regulagem das rampas de pré aquecimento e das rampas de queima.

Os carbonatos presentes nas massas cerâmicas também provocam aumento da absorção de água e queda na resistência mecânica das peças cerâmicas. As normas técnicas vigentes (NBR 13818) classificam os produtos pela % de absorção de água. O pólo cerâmico de Santa Gertrudes produz pisos com absorção de água maior ou igual a 6% e menor ou igual a 10%. Isto quer dizer que quanto maior a porcentagem de carbonatos nas massas cerâmicas maior será custo para a realização do processo de queima, pois este necessitará utilizar níveis energéticos maiores e ciclos de queima mais longos para alcançar as exigências técnicas da norma em vigor, provocando assim um aumento de custo na etapa de sinterização.

A forma mais racional de evitar problemas e prejuízos por causa dos defeitos provocados pela ação dos carbonatos não deve estar focada em regulagens de processo, pois a presença desses contaminantes provoca aumento de custo como consumo de combustível e também perda de produtividade com o surgimento de defeitos aparentes e, posteriormente, de defeitos ocultos. Todavia se utilizarmos uma extração racional da matéria-prima, aplicando metodologia de extração seletiva do minério, pesquisa e treinamento da mão-de-obra, é possível estabelecer parâmetros de qualidade que garantam a homogeneidade e pureza das matérias-primas selecionadas e, por fim, reduzir os custos de produção e melhoria da qualidade e produtividade da indústria cerâmica de pisos e revestimentos cerâmicos.

9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT; **Associação Brasileira de Normas Técnicas** - 1997. NBR 13816: 1997 Placas Cerâmicas para revestimentos – Terminologia, Rio de Janeiro.

ABNT; **Associação Brasileira de Normas Técnicas** - 1997. NBR 13817: 1997 Placas Cerâmicas para revestimentos – Classificação, Rio de Janeiro.

ABNT; **Associação Brasileira de Normas Técnicas** - 1997. NBR 13818: 1997 Placas Cerâmicas para revestimentos – Especificação e Métodos de Ensaio, Rio de Janeiro

ALMEIDA, F.F.M.; BARBOSA, O. **Geologia das quadrículas de Piracicaba e Rio Claro, Estado de São Paulo: Boletim DNPM**, Rio de Janeiro, n.143, p.1-96, 1953.

AMORÓS J. L.; BELTRÁN P.V.; BLASCO A. F.; ENRIQUE J. E. N.; ESCARDINO A. B.; NEGRE F. M.; **Defeitos de Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerâmicos**, Generalitat Valenciana. Valencia – 1991. p 75 – 98.

ANFACER – Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento - **Anuário Cerâmico Brasileiro** - 2009.

BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C; GARCIA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerâmicas**. Asociación de Investigación de las Industrias Cerâmicas – AICE & Instituto de Tecnología Cerâmica-ITC. Castellón – 1997. p .156.

BARBA A. et. al – **Materias Primas para La fabricación de soportes de baldosas cerâmicas**. 2ed. Castellón, Espanha: Instituto de Tecnología cerâmica – ITC AICE; Castanèda, 2002. p 292.

BARBOSA, O.; GOMES, F. A. **Pesquisa de Petróleo na Bacia do rio Corumbataí, Estado de São Paulo**, Boletim DNPM, Rio de Janeiro, n.171, p.1-40, 1958.

BERNARDES, I. J.I.; **A Granulação de Materiais**. Industrial Cerâmica. - Volume 11
Número 3 maio/junho - 2006

BIFFI, G. **Il grés porcelanato: manuale di fabbricazione e tecniche di impiego**.
Faenza, Italia: Faenza, 1997. 312p.

CHRISTOFOLETTI, S.R. **Estudo mineralógico, químico e textural das Rochas sedimentares da Formação Corumbataí “Jazida Cruzeiro”, e suas implicações nos produtos e processos cerâmicos**. Dissertação (Mestrado em Geologia Regional), Instituto de Geociências e Ciências Exatas/Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 1999.120f

CHRISTOFOLETTI, S.R. et. al. **Os Principais Contaminantes Minerais das Rochas Sedimentares da Formação Corumbataí e sua Influência na Matéria Prima Cerâmica**. Industrial Cerâmica. - Volume 8 Número 2 - 2003.

COSTA, M. N. S. et. al. **Características Químicas Mineralógicas e cerâmicas das Argilas da Mina Granusso, Cordeirópolis – SP**. Industrial Cerâmica. - Volume 12 Número 1/2 - 2007.

COUTINHO, T. A. C. J. **Estudo da Reologia das Argilas da Mina Granunssio no Município de Santa Gertrudes/SP, Visando a Formulação de Massas Cerâmicas para a Fabricação de Pisos e Revestimentos Cerâmicos pelo Processo Via Úmida**. Dissertação (Mestrado em Geologia Regional), Instituto de Geociências e Ciências Exatas/Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 2005. 37-83f

DANA, J. D. C. **Manual de Mineralogia**. Rio de Janeiro. Ed. Ao livro técnico S. ^a
1970. p. 492-523.

FERRARI, k. R. et.al.; **Determinação das Emissões de Fluoreto Durante a Queima de Amostras de Massas Cerâmicas**. Cerâmica Industrial. - Volume 8 Número 5/6 - 2003.

FIGUEREDO, P. M. et.al.; **O Método dos Cinco Passos: Uma Forma Racional de se Buscar a Adequação Ambiental na Indústria Cerâmica.** Cerâmica Industrial. Associação Brasileira de Cerâmica - Volume 8 Número 2 - 2003.

FULFARO, V. J. et al. **Compartimentação e evolução da Bacia do Paraná .** Revista Brasileira de Geociências, v. 12, n°. 4, p .590-610, 1982.

GAMA. JR, E. **A sedimentação do Grupo Passa Dois (exclusive Formação Irati); um modelo geomórfico.** Revista. Brasileira de Geociências. São Paulo, v. 9, n.1, p. 1-16 , nov. 1979.

GOMES C. S. F.; **Argilas – O que são e para que servem,**– Fundação Calouste Gulbekian . Vermoim - Maia – 1988.

GRIMSHAW R. W. ; **The Chemistry and Physics Of Clays.** Ernest Benn Limited. 1971. p 828-830.

LAMDIM, P.M.B. ; **O Grupo Passa Dois na Bacia do Rio Corumbataí.** DNPM-DGM. Boletim 252. São Paulo. 1970.

LOLLI, L.; NASSETTI, G. E MARINO, L.F.B.; **A preparação a Seco de Massas Cerâmicas.** Industrial Cerâmica. Associação Brasileira de Cerâmica - Volume 5 Número 6 Março/Abril - 2000.

MASSON, M. R. et. al; **Mapeamento e caracterização Geológica/Tecnológica da Formação Corumbataí com Vistas ao seu Emprego na Indústria de Revestimentos Cerâmicos Parte I – Geologia e correlação entre minas e jazidas estudadas.** Cerâmica Industrial. Número 5, Vol 6 novembro/dezembro 2000.

MARTIN, F.L.; **Processos Produtivos em Revestimentos Cerâmicos: Variáveis de Processos e Possíveis Causas de Defeitos.** Cerâmica Industrial. Associação Brasileira de Cerâmica - Volume 9 Número 5/6 setembros/Dezembro - 2004.

MELCHIADES F.G et. al.; **Alternativas para Reduzir (ou eliminar) os furos no Esmalte Causados por Partículas de Calcário em Revestimentos Fabricados por Via Seca.** Cerâmica Industrial. Vol 6 (1) janeiro/fevereiro 2001.

MENDES, J. C. A Formação Corumbataí na região do Rio Corumbataí , estratigrafia e descrição dos lamelibrânquios. **Boletim. FFCL. Geologia**, São Paulo, n. 145, p. 1-19. il, 1952.

MEZZALIRA, S. Novas ocorrências de camadas marinhas permocarboníferas no Estado de São Paulo. **Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia**, São Paulo, v.5 n.1: p. 61-69, 1957.

MEZZALIRA, S. Grupo Estrada Nova. **Boletim do Instituto Geográfico Geologia**, São Paulo,v.41, p. 63-84, 1964.

MOTTA, J.F.M. et.al.; **As Matérias-Primas Cerâmicas Partel: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos.** Cerâmica Industrial, Volume 6, Número 2, março/abril 2001.

MOTTA, J.F.M. et.al.; **Características do pólo cerâmico de revestimentos cerâmicos de Santa Gertrudes – SP, com ênfase na produção de argilas.** Cerâmica Industrial, São Paulo, v.9,n. 1, p. 7 -13, jan./ fev. 2004.

MONTORZI, M.; REGINELLI, M.; ROVINI, A.; SETTEMBRE D.; SILIGARDI, C.; LUGLI, C. **Reactivities of carbonates with illite and kaolinite monoporous bodies**, Ceramic Word, Modena, year 16, n 69, p.110-120, october/december. 2006.

MORENO, M. T.; ZANARDO, A.; ROCHA, R. R.: **Caracterização e Potencial de Utilização Argilas contendo Analcima da Formação Corumbataí – Bacia do Paraná (BRASIL)**, Qualicer 2006 – FAPESP (03/01123-7), São Paulo, p 293- 297.

NORTON F. H.; **Introdução à Tecnologia Cerâmica.** São Paulo, Edusp, Editora Edgard Blücher;1973, p 324.

OLIVEIRA I.; STUDARD A.; PILLEGGI R.; PANDOLFELLI V.; **Disperção e Empacotamento de Partículas**, Fazendo Arte Editorial. São Paulo - 2000.

PACHECO, J. A. **Relatório elucidativo do esboço geológico da região compreendida entre o meridiano 4 Rio Itararé e os paralelos 23 34 e 24 38.** In: Exploração da região compreendida pelas folhas topográficas de Sorocaba, Itapetininga, Bury, Sete Barras, Capão Bonito, Ribeirão Branco e Itararé. São Paulo: Comissão Geológica. p. 9-12, 1927.

PADOA, L. ; **La Cottura dei Prodotti Ceramic.** Ed Faenza Editrice. Faenza - 1979. p 65.

PARTINGTON. J. R. **Quimica General e Inorganica para Estudantes Universitários.** Madri Dossat. 1962. p 1028 – 1030.

PETRI, S.; COIMBRA, A. M. **Estruturas Sedimentares das Formações Irati e Estrada Nova (Permiano) e sua contribuição para elucidação dos seus paleoambientes geradores.** In: 5º CONGRESSO. LATINO AMERICANO. DE GEOLOGIA. Tomo II. Buenos Aires, Argentina, p. 353-371, 1982.

RAMOS, N. A.; FORMOSO, M. L. L. **Argilominerais das rochas sedimentares da Bacia do Paraná.** Rio de Janeiro: (Petrobrás /CENPS, Publicação n 9), 1993.

RAVAGLIOLI, A. **Reologia Cerâmica Applicata.** Bolonha: Edito by Faenza Editrice S.p.A. 1989.

REBMANN M. S.; **Efeito da Adição de Carbonatos em Corpos Cerâmicos;** Universidade Federal do Mato Grosso do Sul – UFMS, Dpto Física – CCET CP: 549; Campo Grande MS. 1996.

RONH, R.; LAVINA., E. L. **Cronoestratigrafia do Grupo Passa Dois.** In: SIMPÓSIO SOBRE CRONOESTRATIGRAFIA DA BACIA DO PARANÁ, Rio Claro, 1993.

ROVERI, C. D. et. al.. **Redução das Perdas Causadas por “Pingos de Fornos” na Fabricação de Revestimentos Cerâmicos.** Cerâmica Industrial. Volume 6 Numero 4 Julho/Agosto - 2001.

SANCHEZ, E.; GARCIA J., GINÉS F. E NEGRE F.; **Aspectos a serem Melhorados nas Características e Homogeneidade de Argilas Vermelhas Empregadas na Fabricação de Placas Cerâmicas.** Cerâmica Industrial Rev. Publicação Bimestral da A.B.C. Volume 1 Numero 3 Julho/Agosto - 1996.

SEIBEL S.; MEYER J.; MAGGI C.; **Globalização e Desafios para a Indústrias, Italiana. Espanhola e Brasileira de Revestimentos Cerâmicos** - Industrial Cerâmica. Associação Brasileira de Cerâmica - Volume 6 Numero 6 Nov/Dezembro - 2001.

SCHNEIDER, R. L.; MUHLMANN, H. E.; MEDEIROS, R. A.; DAEMON, R. F.; SOARES, P. C. **Elementos estruturais da parte nordeste da Bacia do Paraná: classificação e gênese.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, Anais. Porto Alegre: SBG, 1974. V. 4, p.107-121.

SIMÕES, M.G.; FITTIPALDI, F.C. **Fósseis da Região de Rio Claro.** Rio Claro: Arquivo do Município, 77p., 1992.

SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B. **Aspectos Regionais da estratigrafia da Bacia do Paraná no flanco nordeste.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 27, Aracaju, 1973. Anais. Aracaju, SBG v.1, p. 243-256, 1973.

SOUZA, P. E. L. et al **Pólos Cerâmicos de Mogi-Guaçu e Santa Gertrudes :Características das indústrias de Revestimentos e das matérias primas locais utilizadas.** In: 41°CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA.(São Paulo), 1997.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia das Argilas.** SP. 2 ed. Edgard Bllucher 1989.

ZACHARIAS, O. **A Nova ISO 9004:2009.** Boletim ABNT. 14 out. 2009.

ZALAN, P. V., et .al. **A Divisão Tripartite do Siluriano da Bacia do Paraná.** Revista. Brasileira de Geociências, vol. 7, n. 3,1987.

ZANARDO, A. **Pesquisa geológica e de matérias-primas cerâmicas do centro nordeste do estado de São Paulo e vizinhanças**. 2003. 283f. Tese (Livre-docência em Petrologia) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.

ZANARDO, A. et. al. **Característica mineralógicas y texturales de la materia prima utilizada por via seca em el polo ceramic de Santa Gertrudes – Brasil**. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 9., Castellón, Espanha. Anais. Castellón: Lougui Impresión, 2006, v. Pos, p 183 – 186.

ANEXO

Procedimentos - Teste 1

O Teste 1 foi realizado utilizando o seguinte método:

- 1º - Coleta da amostra na jazida;
- 2º - Britagem e moagem das amostras;
- 3º - Homogeneização e peneiramento # 35
- 4º - Umidificação (9,5% umidade) e descanso 24hs;
- 5º - Prensagem dos corpos de prova (MEA 2,00 g/cm³);
- 6º - Medição (cumprimento x largura x espessura), peso;
- 7º - Secagem de corpos de prova;
- 8º - Análise dimensional (cumprimento x largura x espessura), peso;
- 9º - Queima dos corpos de provas;

CICLOS DE QUEIMA																	
800 °C			900 °C			1000 °C			1050 °C			1100 °C			1150 °C		
600	2	30	600	2	30	600	2	30	600	2	30	600	2	30	600	2	30
800	2	10	900	2	10	1000	2	10	1050	2	10	1000	2	10	1000	2	10
500	2	-30	500	2	-30	500	2	-30	500	2	-30	1100	2	10	1150	2	10
												500	2	-30	500	2	-30

Quadro 4 – curvas de queima realizadas em forno mufla no laboratório cerâmico UNESP – Rio Claro

10º - Análise dimensional (cumprimento x largura x espessura), peso;

11º - Ensaios Físicos

- a) Absorção de água;
- b) Porosidade Aparente
- c) Teste de Ruptura à flexão;
- d) Retração Linear;
- e) Perda ao fogo;

12º - Análise Química; As determinações foram realizadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X, empregando amostras fundidas em matriz de borato. Depto de Petrologia e Metalogenia IGCE - Unesp – Rio Claro.

13º - Análise Mineralógica (DRX); Ensaios Realizados no Depto de Petrologia e Metalogenia IGCE - Unesp – Rio Claro.

14º - Análise Microscópica; Laboratório de Microscopia Óptica Depto. De Petrologia e Metalogenia IGCE – Unesp – Rio Claro.

Procedimentos - Teste 2

O objetivo do Teste 2 é adicionar porcentagens de calcário incrustado em diversas granulometrias em uma massa utilizada em uma indústria de pisos e revestimentos cerâmicos da região de Santa Gertrudes e avaliar os aspectos físicos, químico e microscópicos das amostras testadas. O calcário utilizado nos testes foi coletado em uma jazida da região de Santa Gertrudes. O material foi retirado de uma fissura na camada inferior da jazida. O mesmo se encontrava cristalino.

O Teste 2 foi realizado utilizando a seguinte metodologia:

1º - Coleta de massa moída e peneirada, sendo esta utilizada na fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos das indústrias cerâmicas da região de Santa Gertrudes;

2º - Coleta de amostra do calcário em uma jazida da região de Santa Gertrudes;

3º - Secagem e moagem das amostras de calcário;

4º - Separação granulométrica do calcário nas seguintes malhas (ABNT): >40#, 40# – 80# e 80# -200#

5º - Dosagem de calcário na massa coletada. Os valores dosados foram os seguintes: 5%, 10%, 15% e 30 % nas seguintes granulometrias: >40#, 40# – 80# e 80# -200#.

6º - Umidificação 9,0 % e descanso 24 hs;

7º - Prensagem corpos de prova – MEA 2,00 g/cm³;

8º - Dimensional e pesagem dos corpos de prova;

9º - Secagem;

10º - Esmaltação por aerografia:

- esmalte 3350
- densidade do esmalte = 1,50 g/cm³
- engobe = 3340
- densidade do engobe = 1,56 g/cm³
- ponto de amolecimento = 750 °C

- dilatação = α 63

11º - Queima

- Ciclo – 26 min.
- Temperatura de queima na rampa inferior – 1.116 °C
- Temperatura de queima na rampa superior – 1.110 °C

10º - Análise dimensional (cumprimento x largura x espessura), peso;

11º - Ensaio Físicos

- a) Absorção de água;
- b) Porosidade Aparente
- c) Teste de Ruptura à flexão;
- d) Retração Linear;
- e) Perda ao fogo;

12º - Análise Química; As determinações foram realizadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios - X, empregando amostras fundidas em matriz de borato. Depto de Petrologia e Metalogenia IGCE - Unesp – Rio Claro.

13º - Análise Mineralógica (DRX); Ensaio Realizados no Depto de Petrologia e Metalogenia IGCE - Unesp – Rio Claro

14º - Análise Microscópica; Laboratório de Microscopia Óptica Depto. De Petrologia e Metalogenia IGCE – Unesp – Rio Claro.

15º – Análise Química da massa;

16º – Análise Química do Calcário (contaminante).

Procedimento - Teste 3

O objetivo do Teste 3 é adicionar porcentagens de calcário incrustado (o mesmo utilizado no teste 2) em granulometrias mais finas do que realizadas no teste II e avaliar os aspectos físicos e microscópicos das amostras testadas.

O método utilizado no teste 3 é semelhante ao teste 2, modificando apenas a granulometria do calcário utilizado e a porcentagem de calcário adicionado na massa.

As Porcentagens de calcário adicionado na massa coletada foram: 0,5%, 1,0%, 2,0% e 4,0 % nas seguintes granulometrias: 200# - 230# , 230# - 325#, 325# - 400#, 400# - 500# ABNT.

Procedimento - Teste 4

O Teste 4 tem por finalidade observar e avaliar o efeito que o calcário dolomítico produz quando adicionado a massa cerâmica composta por argilas da formação Corumbataí. Foram adicionados 0,5% e 4% nas seguintes malhas ABNT: #200-230, #230-325, #325-400 e #400-500.

O Teste 2 foi realizado utilizando o seguinte método:

- 1º - Coleta de massa moída e peneirada, sendo esta utilizada na fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos das indústrias cerâmicas da região de Santa Gertrudes;
- 2º - Coleta de amostra do calcário dolomítico em uma jazida da região de Santa Gertrudes;
- 3º - Secagem e moagem das amostras de calcário;
- 4º - Separação granulométrica do calcário nas seguintes malhas (ABNT): #200-230, #230-325, #325-400 e #400-500 ABNT.
- 5º - Dosagem de calcário na massa coletada. Os valores dosados foram os seguintes: 0,5% e 4 % nas seguintes granulometrias
- 6º - Umidificação 9,0 % e descanso 24 hs;
- 7º - Prensagem corpos de prova – MEA 2,00 g/cm³;
- 8º - Dimensional e pesagem dos corpos de prova;
- 9º - Secagem;
- 10º - Esmaltação por aerografia:
 - esmalte 3350
 - densidade do esmalte = 1,50 g/cm³
 - engobe = 3340
 - densidade do engobe = 1,56 g/cm³
 - ponto de amolecimento = 750 °C
 - dilatação = α 63

11º - Queima

- Ciclo – 23 min.
- Temperatura de queima na rampa inferior – 1.114 °C
- Temperatura de queima na rampa superior – 1.110 °C

10º - Análise dimensional (cumprimento x largura x espessura), peso;

11º - Ensaio Físicos

- Absorção de água;

12º - Análise Química; As determinações foram realizadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios - X, empregando amostras fundidas em matriz de borato. Depto de Petrologia e Metalogenia IGCE - Unesp – Rio Claro.

13º - Análise Mineralógica (DRX); Ensaio Realizados no Depto de Petrologia e Metalogenia IGCE - Unesp – Rio Claro.

14º - Análise Microscópica; Laboratório de Microscopia Óptica Depto. De Petrologia e Metalogenia IGCE – Unesp – Rio Claro.

15º – Análise Química da massa;

16º – Análise Química do Calcário Dolomítico (aditivo).

17 – Análise de ATD/ATG do Calcário Dolomítico – LDCM Criciúma.

Procedimento - Teste 5

O Teste 5 tem como finalidade observar e avaliar o efeito que a calcita cristalina produz quando adicionada a massa cerâmica composta por argilas da formação Corumbataí. Foram adicionados 0,5% e 4% nas seguintes malhas ABNT: #200-230, #230-325, #325-400 e #400-500 ABNT.

O método de conformação de corpos de prova e demais detalhes de execução do teste é igual ao teste 4.

MÉTODOS DE ENSAIO – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Método de Quarteamento

1. Homogeneizar a amostra;
2. Amontoar a amostra formando um cone;
3. Achatar o monte e dividi-lo em 4 partes iguais;
4. Separar 2 partes opostas, e juntar as outras duas;
5. Repetir as operações acima até obter a quantidade necessária a ser utilizada.

Ps.: 1 Kg de amostra após o quarteamento é suficiente para a realização dos ensaios.

Após Quarteamento:

1. Acomodar a amostra numa bandeja de alumínio.
2. Separar em paralelo, certa quantidade de amostra para a realização do ensaio de umidade.
3. Levar para estufa à 70 ° C x 24 horas.

Após Secagem moer ou triturar a argila utilizando:

- ◆ moinho de martelo;

Após Moagem:

- ◆ peneirar a argila em peneira malha 45 para prensagem.

Ensaio Laboratoriais - Ensaio Físicos

Determinação da Umidade - Método da Balança com Infravermelho

1. Pesar 10 g da amostra com precisão de 0,001 g (Mu).
2. Colocar a luz infravermelho sobre a amostra.
3. Acertar o regulador de temperatura no n° 4 e ligar a lâmpada.

4. Desligar a balança e após + ou - 10 min. ligar e verificar se o peso permanece constante. Se não permanecer, a amostra ainda contém água, e torna-se necessário deixar mais tempo.
5. Quando o peso permanecer constante, fazer a leitura da massa seca (Ms).
6. Desligar a lâmpada e a balança, e proceder a limpeza da mesma. Calcular

$$\% U = \frac{M_u - M_s}{M_u} \times 100$$

Onde:

%U= porcentagem de umidade

Mu= massa úmida

Ms= massa seca

Umedecimento da argila \approx 9,0 % de umidade.

Preparação dos Corpos de Prova

Preparação de corpos de prova por prensagem – total de cps = 15 por amostra, sendo :

- ✓ 5 corpos de prova destinados à resistência à flexão a verde;
- ✓ 5 corpos de prova destinados para cálculo de resistência a seco e cálculo de retração a seco.
- ✓ 5 corpos de prova para queima e cálculo da absorção de água, retração total de queima, porosidade, resistência a flexão após queima.

Cálculo da Densidade a 9,00% de Umidade

Média Aritimética da Densidade dos CPs = **2,00 g/cm³**

Desvio Padrão da Densidade = 0,004 g/cm³

Metodologia do Ensaio de Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)

Procedimento do Ensaio

1. Medir com o paquímetro a largura (**b**) e a espessura (**a**) nos corpos de prova (utilizar as medidas até então efetuadas).
2. Colocar os corpos de prova no deflectômetro. (equipamento para efetuar o ensaio de TRF)
3. Acertar a escala de leitura em:

7 kgf para corpos de prova verde/seco

15 kgf para corpos de prova seco/queimado

30 kgf para corpos de prova queimado

60 Kgf para corpos de prova queimado/vidrado

4. Zerar o equipamento, colocando o botão da velocidade em 0.
5. Acertar a velocidade de aplicação de carga de acordo com a característica dos corpos de prova no momento de ligar o equipamento:

velocidade 1: à verde/seco

velocidade 2: seco/queimado

velocidade 3: queimado

velocidade 4: queimado

6. Ligar o equipamento, até o corpos de prova romper. Desligar.
7. Fazer a leitura da carga de ruptura (kgf). Anotar. (**P**)
8. Anotar o valor da distância entre os cutelos de apoio (**L**)
9. Calcular a TRF em Kgf/cm^2 e MPa, através de:

corpos de prova quadrados ou retangulares

$$\text{TRF} = \frac{3 \times P \times L}{2 \times a^2 \times b}$$

Onde :

TRF: tensão de ruptura à flexão (Kgf/cm² ou Mpa)

P : carga de ruptura (kgf)

a : espessura (cm)

b : largura (cm)

OBS: a e b se medem no lugar do corte porque a parte das arestas pode ser mais grossas que no meio.

$$\text{TRF} = \text{Kgf/cm}^2 \times 0,098 = \text{MPa}$$

Método do Ensaio de Absorção d'Água e Porosidade Aparente

1. Secar os corpos de prova (pedaços) em estufa à 110 °C até massa constante.
2. Retirar, e colocar no dessecador.
3. Pesár os corpos de prova em balança elétrica ou hidrostática com precisão de 0,01g obtendo (Ms), imergir os corpos de prova num recipiente de alumínio ou vidro com água e que possa ser aquecido.
4. Aquecer em bico de mecker. Ferver durante 2 horas. (contar o tempo após o início da fervura).
5. Deixar esfriar até temperatura ambiente ou acelerar o resfriamento com água corrente.
6. Manter os corpos de prova sempre imersos em água.
7. Pesár os corpos de prova imerso obtendo (Mi), pelo método da balança hidrostática. Anotar.

8. Com um pano úmido, retirar o excesso de água da superfície dos corpos de prova e pesá-los separadamente (sempre pedaço por pedaço) obtendo (M_u), ou massa do corpos de prova saturada de água. Anotar.
9. Calcular a média aritmética da massa específica aparente, massa específica aparente, porosidade aparente e absorção d'água. Anotar.
10. Anotar todos os resultados médios na tabela de resultados dos ensaios preliminares.

Cálculos:

% Absorção d'água

$$\% \text{ Aa} = \frac{(M_u - M_s)}{M_s} \times 100$$

Porosidade Aparente

$$\% \text{ Pa} = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100$$

Onde:

%Aa= absorção de água

Mu= massa úmida

Ms= massa seca

%Pa= porosidade aparente

Mi= massa imersa

Metodologia do Ensaio de Retração

1. Medir comprimentos dos corpos de prova com o paquímetro.
2. Anotar como C_i o comprimento inicial.
3. Deixar os corpos de prova secar ao ar por 24 horas.
4. Calcular a média aritmética dos comprimentos.
5. Colocar os corpos de prova em estufa a 70°C por 24 horas.
6. Para evitar empeno dos corpos de prova, acomodá-los pela espessura.

7. Retirar da estufa, colocar os corpos de prova no dessecador até atingir a temperatura ambiente.
8. Medir e anotar Cf (comprimento final) da mesma forma descrita anteriormente e anotar os dados.
9. Calcular a média aritmética.
10. Calcular a retração após secagem, segundo a fórmula:

Cálculo:

$$\% \text{Rs} = \frac{\text{Ci} - \text{Cf}}{\text{Ci}} \times 100$$

Onde:

%Rs: porcentagem de retração.

Ci: Comprimento inicial (cm).

Cf: Comprimento final após secagem (cm).

APÊNDICE

TESTE 1

AMOSTRA 1 - absorção de água

	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
800 °C	1	22,88	19,55	17,03	0,22
	2	22,26	18,96	17,41	0,00
	3	23,72	20,21	17,37	0,02
	4	23,85	20,24	17,84	0,25
				17,41	0,12
900 °C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	5	22,41	19,26	16,36	0,09
	6	22,13	18,97	16,66	0,22
	7	21,91	18,92	15,80	0,16
	8	22,33	19,28	15,82	0,15
			16,16	0,16	
1000 °C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	9	22,22	19,51	13,89	0,28
	10	21,88	19,20	13,96	0,25
	11	21,49	18,54	15,91	0,62
	12	22,09	19,32	14,34	0,08
			14,52	0,31	
1025 °C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	1	24,04	21,15	13,66	0,51
	2	23,21	20,49	13,27	0,69
	3	23,86	21,00	13,62	0,53
	4	23,88	20,80	14,81	0,00
			13,84	0,43	
1050 °C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	1	24,44	22,17	10,24	0,15
	2	24,90	22,48	10,77	0,09
	3	25,62	23,09	10,96	0,18
	4	24,99	22,66	10,28	0,13
			10,56	0,11	
1075 °C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	6	21,98	20,91	5,12	0,18
	10	20,98	20,19	3,91	0,36
	8	21,14	20,22	4,55	0,08
	9	21,39	20,31	5,32	0,27
			4,72	0,22	
1100 °C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	13	18,78	18,73	0,27	0,20
	14	20,69	20,56	0,63	0,04
	15	19,15	19,04	0,58	0,06
	16	19,62	19,35	1,40	0,30
			0,72	0,15	
1150 °C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	1	19,15	19,09	0,31	0,08
	2	20,57	20,55	0,10	0,02
	3	20,64	20,64	0,00	0,06
	4	20,71	20,68	0,15	0,00
			0,14	0,04	

AMOSTRA 2 - absorção de água

	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
800 °C	1	21,97	19,01	15,57	0,47
	2	21,99	19,08	15,25	0,66
	3	21,87	18,77	16,52	0,07
	4	21,52	18,49	16,39	0,00
				15,93	0,30
900 °C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	6	20,96	18,25	14,85	0,07
	7	21,00	18,08	16,15	0,66
	10	21,43	18,35	16,78	0,94
	11	21,40	18,66	14,68	0,00
			15,62	0,42	
1000 °C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	12	20,75	18,11	14,58	0,28
	13	21,21	18,55	14,34	0,39
	14	20,95	18,06	16,00	0,36
	15	21,22	18,42	15,20	0,00
			15,03	0,26	
1025 °C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	1	26,39	23,21	13,70	0,44
	2	25,47	22,30	14,22	0,21
	3	25,04	21,95	14,08	0,27
	4	26,02	22,73	14,47	0,10
			14,69	0,00	
			14,23	0,21	
1050 °C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	1	25,06	22,65	10,64	0,80
	2	25,76	23,13	11,37	0,47
	3	24,47	22,10	10,72	0,76
	4	26,24	23,54	11,47	0,43
			12,42	0,00	
			11,33	0,49	
1075 °C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	6	23,70	22,49	5,38	0,43
	7	25,35	22,75	11,43	2,27
	8	23,99	22,53	6,48	0,06
	9	24,36	22,75	7,08	0,33
			7,34	0,62	
1100 °C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	16	18,67	18,55	0,65	0,06
	17	18,86	18,82	0,21	0,25
	18	18,60	18,55	0,27	0,23
	19	18,13	17,99	0,78	0,00
			0,48	0,13	
1150 °C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	2	21,63	21,61	0,09	0,00
	3	22,20	22,15	0,23	0,06
	4	20,88	20,86	0,10	0,00
	5	20,80	20,78	0,10	0,00
			0,13	0,01	

TESTE 1

AMOSTRA 3 - absorção de água

	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
800°C	1	18,86	15,35	22,87	1,26
	2	18,12	14,95	21,20	2,22
	3	18,66	15,25	22,36	1,55
	4	18,91	15,61	21,14	2,26
				21,89	1,82
900°C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	5	18,37	14,69	25,05	0,10
	6	18,43	14,95	23,28	0,69
	7	19,27	15,65	23,13	0,76
	8	19,01	15,34	23,92	0,40
				23,85	0,49
1000°C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	9	17,70	14,18	24,82	0,50
	10	18,09	14,53	24,50	0,65
	11	18,35	14,75	24,41	0,69
	12	18,62	14,85	25,39	0,25
					24,78
1025°C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	1	18,88	14,99	25,95	0,51
	2	20,95	16,61	26,13	0,43
	3	20,15	15,99	26,02	0,48
	4	19,97	15,61	27,93	0,38
	5	19,38	15,40	25,84	0,55
				26,37	0,47
1050°C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	1	25,81	20,31	27,08	2,31
	2	21,78	17,35	25,53	1,62
	3	23,13	18,40	25,71	1,70
	4	22,71	18,14	25,19	1,47
	5	22,57	18,04	25,11	1,43
				25,72	1,70
1075°C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	6	19,25	15,79	21,91	2,48
	7	19,08	15,51	23,02	1,98
	8	19,38	16,57	16,96	4,69
	9	19,77	16,22	21,89	2,49
	10	18,71	15,25	22,69	2,13
				21,29	2,76
1100°C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	1	20,38	15,99	27,45	12,08
	2	20,61	16,30	26,44	11,62
	4	20,51	16,22	26,45	11,63
	5	19,46	15,57	24,98	10,97
	6	19,56	15,71	24,51	10,76
					25,97
1150°C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP
	1	17,87	17,79	0,45	0,20
	2	18,30	18,23	0,38	0,17
	3	18,99	18,94	0,26	0,12
	4	18,98	18,94	0,21	0,09
					0,33

AMOSTRA 4 - absorção de água

	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP	
800°C	1	19,51	16,74	16,55	0,84	
	2	20,18	17,33	16,45	0,90	
	3	20,55	17,42	17,97	0,02	
	4	21,42	18,15	18,02	0,01	
				17,24	0,44	
900°C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP	
	5	20,03	17,03	17,62	0,52	
	6	21,53	18,03	19,41	0,28	
	7	21,33	18,14	17,59	0,53	
	8	21,70	18,39	18,00	0,35	
				18,15	0,42	
1000°C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP	
	9	20,74	17,49	18,58	1,14	
	10	20,54	17,17	19,63	1,60	
	11	20,57	17,27	19,11	1,37	
	12	20,94	17,63	18,77	1,22	
					19,02	1,33
1025°C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP	
	1	18,87	16,02	17,79	0,34	
	2	19,52	16,53	18,09	0,21	
	3	19,53	16,83	16,04	1,12	
	4	19,06	16,12	18,24	0,14	
	5	20,17	17,07	18,16	0,18	
				17,66	0,40	
1050°C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP	
	1	24,08	20,54	17,23	0,47	
	2	23,22	19,77	17,45	0,57	
	3	23,58	19,89	18,55	1,06	
	4	24,10	20,47	17,73	0,70	
	5	24,31	20,44	18,93	1,23	
				17,98	0,81	
1075°C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP	
	6	19,19	16,63	15,39	0,72	
	7	18,61	16,10	15,59	0,81	
	8	19,48	16,88	15,40	0,73	
	9	19,61	16,88	16,17	1,07	
	10	18,90	16,31	15,88	0,94	
				15,69	0,85	
1100°C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP	
	13	19,47	17,58	10,75	4,39	
	14	19,49	17,41	11,95	4,92	
	15	19,41	17,57	10,47	4,26	
	16	19,49	17,13	13,78	5,74	
					11,74	4,83
1150°C	AM	P U (g)	P S (g)	AA (%)	DP	
	1	18,36	18,27	0,49	0,22	
	2	18,32	18,21	0,60	0,27	
	3	18,73	18,61	0,64	0,29	
	4	19,34	19,16	0,94	0,42	
	5	18,83	18,65	0,97	0,43	
				0,73	0,33	

TESTE 1

Retração Total - amostra 1

	800 °C				
	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	1	72,00	71,68	0,44	0,02
	2	72,00	71,64	0,50	0,05
	3	72,00	71,68	0,44	0,02
	4	72,00	71,80	0,28	0,08
				0,42	0,04
900 °C	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	5	72,00	70,95	1,46	0,01
	6	72,00	70,96	1,44	0,00
	7	72,00	70,97	1,43	0,01
	8	72,00	70,97	1,43	0,01
			1,44	0,01	
1000 °C	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	9	72,00	70,4	2,18	0,05
	10	72,00	70,3	2,31	0,03
	11	72,00	70,4	2,25	0,01
	12	72,00	70,3	2,31	0,03
			2,26	0,03	
1025 °C	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	1	72,00	70,00	2,78	0,00
	2	72,00	70,00	2,78	0,00
	3	72,00	70,00	2,78	0,00
	4	72,00	70,00	2,78	0,00
			2,78	0,00	
1050 °C	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	1	72,00	69,27	3,79	0,05
	2	72,00	69,32	3,72	0,09
	3	72,00	69,10	4,03	0,09
	4	72,00	69,14	3,97	0,05
			3,88	0,07	
1075 °C	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	6	72,00	67,99	5,57	0,02
	7	72,00	68,00	5,56	0,01
	8	72,00	68,06	5,47	0,04
	9	72,00	68,01	5,54	0,00
			5,53	0,02	
1100 °C	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	13	72,00	66,53	7,60	0,35
	14	72,00	65,90	8,47	0,15
	15	72,00	65,96	8,39	0,10
	16	72,00	65,97	8,38	0,10
			8,21	0,18	
1150 °C	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	1	72,00	63,40	11,94	0,03
	2	72,00	63,38	11,97	0,01
	3	72,00	63,35	12,01	0,01
	4	72,00	63,32	12,06	0,03
			12,00	0,02	

Retração Total - amostra 2

	800°C				
	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	1	72,00	71,71	0,40	0,04
	2	72,00	71,67	0,46	0,01
	3	72,00	71,66	0,47	0,00
	4	72,00	71,66	0,47	0,00
				0,45	0,01
900°C	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	6	72,00	71,21	1,10	0,11
	7	72,00	71,15	1,18	0,16
	10	72,00	71,16	1,17	0,15
	11	72,00	71,35	0,90	0,00
			1,09	0,11	
1000°C	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	12	72,00	70,96	1,44	0,08
	13	72,00	70,91	1,51	0,04
	14	72,00	70,82	1,64	0,03
	15	72,00	70,86	1,58	0,00
			1,53	0,05	
1025°C	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	1	72,00	70,96	1,44	0,00
	2	72,00	70,96	1,44	0,00
	3	72,00	70,96	1,44	0,00
	4	72,00	70,96	1,44	0,00
			1,44	0,00	
1050°C	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	1	72,00	69,72	3,17	0,23
	2	72,00	69,98	2,81	0,02
	3	72,00	69,84	3,00	0,14
	4	72,00	70,01	2,76	0,00
			2,93	0,10	
1075°C	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	6	72,00	67,90	5,69	0,00
	7	72,00	67,90	5,69	0,00
	8	72,00	67,90	5,69	0,00
	9	72,00	67,90	5,69	0,00
			5,69	0,00	
1100°C	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	16	72,00	65,93	8,43	0,34
	17	72,00	66,60	7,50	0,87
	18	72,00	66,42	7,75	0,73
	19	72,00	65,51	9,01	0,00
			8,17	0,49	
1150°C	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	2	72,00	62,75	12,85	0,02
	3	72,00	62,70	12,92	0,02
	4	72,00	62,74	12,86	0,01
	5	72,00	62,73	12,88	0,00
			12,88	0,01	

TESTE 1

Retração Total - amostra 3

	800 °C				
	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	1	72,00	71,68	0,44	0,10
	2	72,00	71,64	0,50	0,13
	3	72,00	71,68	0,44	0,10
	4	72,00	71,80	0,28	0,00
				0,42	0,08
	900 °C				
	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	5	72,00	70,95	1,46	0,01
	6	72,00	70,96	1,44	0,00
	7	72,00	70,97	1,43	0,01
	8	72,00	70,97	1,43	0,01
				1,44	0,01
	1000 °C				
	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	9	72,00	70,40	2,18	0,05
	10	72,00	70,30	2,31	0,03
	11	72,00	70,40	2,25	0,01
	12	72,00	70,30	2,31	0,03
				2,26	0,03
	1025 °C				
	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	1	72,00	71,50	0,69	0,00
	2	72,00	71,50	0,69	0,00
	3	72,00	71,50	0,69	0,00
	4	72,00	71,50	0,69	0,00
				0,69	0,00
	1050 °C				
	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	1	72,00	71,90	0,14	0,05
	2	72,00	71,96	0,06	0,00
	3	72,00	71,98	0,03	0,02
	4	72,00	72,00	0,00	0,03
				0,06	0,02
	1075 °C				
	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	6	72,00	71,40	0,83	0,08
	7	72,00	71,00	1,39	0,24
	8	72,00	71,38	0,86	0,06
	9	72,00	71,44	0,78	0,11
				0,97	0,12
	1100 °C				
	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	9	72,00	68,13	5,38	0,10
	10	72,00	68,30	5,14	0,04
	11	72,00	68,22	5,25	0,02
	12	72,00	68,35	5,07	0,08
				5,21	0,06
	1150 °C				
	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	1	72,00	62,45	13,26	0,15
	2	72,00	62,63	13,01	0,10
	3	72,00	62,47	13,24	0,11
	4	72,00	62,98	12,53	0,30
				13,01	0,20

Retração Total - amostra 4

	800 °C				
	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	1	72,00	71,870	0,18	0,01
	2	72,00	71,85	0,21	0,00
	3	72,00	71,86	0,19	0,01
	4	72,00	71,81	0,26	0,02
				0,21	0,01
	900 °C				
	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	5	72,00	71,69	0,43	0,01
	6	72,00	71,71	0,40	0,00
	7	72,00	71,71	0,40	0,00
	8	72,00	71,73	0,37	0,01
				0,40	0,01
	1000 °C				
	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	9	72,00	71,73	0,37	0,05
	10	72,00	71,64	0,50	0,00
	11	72,00	71,67	0,46	0,02
	12	72,00	71,68	0,44	0,02
				0,44	0,02
	1025 °C				
	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	1	72,00	71,68	0,44	0,00
	2	72,00	71,68	0,44	0,00
	3	72,00	71,68	0,44	0,00
	4	72,00	71,68	0,44	0,00
				0,44	0,00
	1050 °C				
	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	1	72,00	71,41	0,82	0,02
	2	72,00	71,38	0,86	0,00
	3	72,00	71,32	0,94	0,03
	4	72,00	71,26	1,03	0,06
				0,91	0,03
	1075 °C				
	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	6	72,00	70,98	1,42	0,00
	7	72,00	70,98	1,42	0,00
	8	72,00	70,98	1,42	0,00
	9	72,00	70,98	1,42	0,00
				1,42	0,00
	1100 °C				
	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	9	72,00	68,76	4,50	0,24
	10	72,00	69,22	3,86	0,00
	11	72,00	69,00	4,17	0,12
	12	72,00	68,74	4,53	0,25
				4,26	0,15
	1150 °C				
	AM	CV(mm)	CQ(mm)	R L (%)	DP
	1	72,00	66,73	7,32	0,00
	2	72,00	66,64	7,44	0,05
	3	72,00	66,63	7,46	0,05
	4	72,00	66,59	7,51	0,07
				7,43	0,04

TESTE 1

Perda ao Fogo - amostra 1

QUEIMA 800°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
1	19,55	20,46	4,45	0,02
2	18,96	19,84	4,44	0,02
3	20,21	21,14	4,40	0,00
4	20,24	21,15	4,30	0,04
			4,40	0,02
QUEIMA 900°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
5	19,26	20,47	5,91	0,00
6	18,97	20,16	5,90	0,00
7	18,92	20,1	5,87	0,02
8	19,28	20,5	5,95	0,02
			5,91	0,01
QUEIMA 1000°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
AM	19,51	20,63	5,43	0,01
10	19,2	20,3	5,42	0,02
11	18,54	19,62	5,50	0,02
12	19,32	20,44	5,48	0,01
			5,46	0,02
QUEIMA 1025°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
1	21,15	22,61	6,46	0,08
2	20,49	21,85	6,22	0,02
3	21,00	22,39	6,21	0,03
4	20,80	22,18	6,22	0,03
			6,28	0,04
QUEIMA 1050°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
1	22,17	23,58	5,98	0,00
2	22,48	23,92	6,02	0,02
3	23,09	24,55	5,95	0,01
4	22,66	24,09	5,94	0,02
			5,97	0,01
QUEIMA 1075°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
6	20,91	22,32	6,32	0,03
7	20,08	21,46	6,43	0,02
8	20,22	21,61	6,43	0,03
9	20,31	21,68	6,32	0,02
			6,37	0,03
QUEIMA 1100°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
13	18,73	19,93	6,02	0,03
14	20,56	21,85	5,90	0,02
15	19,04	20,24	5,93	0,01
16	19,35	20,57	5,93	0,01
			5,95	0,02
QUEIMA 1150°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
1	19,09	20,39	6,38	0,14
2	20,55	21,86	5,99	0,03
3	20,64	21,92	5,84	0,10
4	20,68	22,00	6,00	0,02
			6,05	0,07

Perda ao Fogo - amostra 2

QUEIMA 800°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
1	19,01	19,81	4,04	0,03
2	19,08	19,84	3,83	0,07
3	18,77	19,57	4,09	0,05
4	18,49	19,25	3,95	0,01
			3,98	0,04
QUEIMA 900°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
6	18,25	19,28	5,34	0,03
7	18,08	19,1	5,34	0,03
10	18,35	19,39	5,36	0,04
11	18,66	19,65	5,04	0,10
			5,27	0,05
QUEIMA 1000°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
12	18,11	19,01	4,73	0,02
13	18,55	19,48	4,77	0,00
14	18,06	18,96	4,75	0,01
15	18,42	19,36	4,86	0,03
			4,78	0,02
QUEIMA 1025°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
1	23,21	24,75	6,22	0,25
2	22,3	23,6	5,51	0,07
3	21,95	23,22	5,47	0,09
4	22,73	24,04	5,45	0,10
			5,66	0,13
QUEIMA 1050°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
1	22,65	23,85	5,03	0,02
2	23,13	24,4	5,20	0,06
3	22,1	23,27	5,03	0,02
4	23,54	24,78	5,00	0,03
			5,07	0,03
QUEIMA 1075°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
6	22,49	23,89	5,86	0,04
7	22,75	24,13	5,72	0,03
8	22,53	23,92	5,81	0,02
9	22,75	24,13	5,72	0,03
			5,78	0,03
QUEIMA 1100°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
13	18,55	19,54	5,07	0,01
14	18,82	19,83	5,09	0,00
15	18,55	19,54	5,07	0,01
16	17,99	18,96	5,12	0,01
			5,09	0,01
QUEIMA 1150°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
1	21,61	22,79	5,18	0,02
2	22,15	23,39	5,30	0,04
3	20,86	22	5,18	0,02
4	20,78	21,92	5,20	0,01
			5,22	0,02

TESTE 1

Perda ao Fogo - amostra 3

QUEIMA 800°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
1	15,35	16,61	7,59	0,90
2	14,95	15,77	5,20	0,17
3	15,25	16,00	4,69	0,40
4	15,61	16,4	4,82	0,34
			5,57	0,45
QUEIMA 900°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
5	14,69	15,99	8,13	0,01
6	14,95	16,31	8,34	0,08
7	15,65	17,04	8,16	0,00
8	15,34	16,67	7,98	0,08
			8,15	0,04
QUEIMA 1000°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
9	14,18	15,79	10,20	0,07
10	14,53	16,20	10,31	0,02
11	14,75	16,46	10,39	0,01
12	14,85	16,60	10,54	0,08
			10,36	0,05
QUEIMA 1025°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
1	16,9	18,88	10,49	0,13
2	18,76	20,95	10,45	0,14
3	18,06	20,15	10,37	0,18
4	17,62	19,97	11,77	0,45
			10,77	0,22
QUEIMA 1050°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
1	20,31	23,02	11,77	0,04
2	17,35	19,64	11,66	0,01
3	18,40	20,82	11,62	0,03
4	18,14	20,54	11,68	0,00
			11,69	0,02
QUEIMA 1075°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
6	17,69	19,25	8,10	0,24
7	17,60	19,08	7,76	0,08
8	17,92	19,38	7,53	0,02
9	18,41	19,77	6,88	0,31
			7,57	0,16
QUEIMA 1100°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
13	14,57	16,47	11,54	0,03
14	16,65	18,84	11,62	0,01
15	14,50	16,41	11,64	0,01
16	14,88	16,84	11,64	0,01
			11,61	0,02
QUEIMA 1150°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
1	17,79	20,19	11,89	0,00
2	18,23	20,70	11,93	0,02
3	18,94	21,48	11,82	0,02
4	18,94	21,49	11,87	0,01
			11,88	0,01

Perda ao Fogo - amostra 4

QUEIMA 800°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
1	16,74	17,58	4,78	0,03
2	17,33	18,2	4,78	0,03
3	17,42	18,27	4,65	0,03
4	18,15	19,03	4,62	0,04
			4,71	0,03
QUEIMA 900°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
5	17,03	18,29	6,89	0,07
6	18,03	19,61	8,06	0,46
7	18,14	19,73	8,06	0,46
8	18,09	19,07	5,14	0,85
			7,04	0,46
QUEIMA 1000°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
9	17,49	18,86	7,26	0,00
10	17,17	18,50	7,19	0,03
11	17,27	18,62	7,25	0,00
12	17,63	19,02	7,31	0,02
			7,25	0,01
QUEIMA 1025°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
1	16,02	17,40	7,93	0,30
2	16,53	17,44	5,22	0,91
3	16,83	18,28	7,93	0,30
4	16,12	17,51	7,94	0,31
			7,25	0,46
QUEIMA 1050°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
1	20,54	22,20	7,48	0,01
2	19,77	21,35	7,40	0,04
3	19,89	21,55	7,70	0,10
4	20,47	22,10	7,38	0,05
			7,49	0,05
QUEIMA 1075°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
6	16,63	18,02	7,71	0,10
7	16,10	17,52	8,11	0,27
8	16,88	18,2	7,25	0,11
9	16,88	18,13	6,89	0,27
			7,49	0,19
QUEIMA 1100°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
13	17,58	19,03	7,62	0,06
14	17,41	18,81	7,44	0,02
15	17,57	18,98	7,43	0,03
16	17,13	18,51	7,46	0,01
			7,49	0,03
QUEIMA 1150°C				
AM	PQ. (g)	PS (g)	PF (%)	DP
1	18,27	19,77	7,59	0,00
2	18,21	19,70	7,56	0,01
3	18,61	20,13	7,55	0,02
4	19,16	20,75	7,66	0,03
			7,59	0,02