

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**Instituto de Geociências e Ciências Exatas**  
***Campus de Rio Claro***

**PLACAS CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO DE BAIXA  
ABSORÇÃO DE ÁGUA E ESTABILIDADE DIMENSIONAL  
CONFECCIONADAS POR MOAGEM A SECO USANDO O  
MATERIAL DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ**

**Ana Candida de Almeida Prado**

**Orientador:** Prof. Dr. Antenor Zanardo

**Co-orientadora:** Dra. Ana Paula Margarido Menegazzo

Tese de Doutorado elaborada junto ao Curso  
de Pós-graduação em Geologia Regional –  
Área Geologia Regional para obtenção do  
título de Doutor em Geologia Regional

Rio Claro

2007

620.11 Prado, Ana Candida de Almeida  
P896p Placas cerâmicas para revestimento de baixa absorção de  
água e estabilidade dimensional confeccionados por moagem  
a seco usando o material da Formação Corumbataí /  
Ana Candida de Almeida Prado. - Rio Claro: [s.n.], 2007  
203 f. : il., figs., gráfs., mapas, fots.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Orientador: Antenor Zanardo

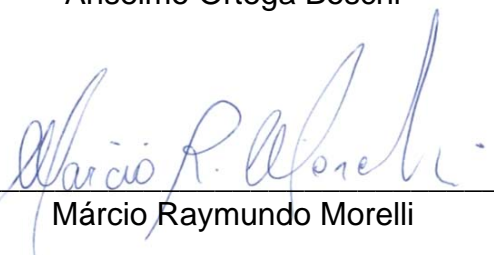
Co-orientadora: Ana Paula Margarido Menegazzo

1.Ciência dos materiais. 2. Pólo cerâmico de Santa  
Gertrudes. 3. Grés. 4. Porcelanato. 5. Deformação  
piroplástica. 6. Diagrama de gresificação. I. Título

**COMISSÃO EXAMINADORA**

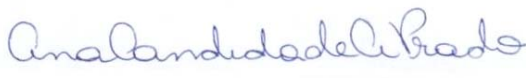
  
Antenor Zanardo

  
Anselmo Ortega Boschi

  
Márcio Raymundo Morelli

  
José Francisco Marciano Motta

  
Maria Margarita Torres Moreno

  
Aluna: Ana Candida de Almeida Prado

Rio Claro, 4 de maio de 2007

Resultado: Aprovada com Distinção

*DEDICO ESTE TRABALHO A TODOS  
MEUS AMIGOS QUERIDOS*

## *AGRADECIMENTOS*

Considero as pessoas que agradecerei como meus amigos e as tratarei pelos seus primeiros nomes ou, às vezes, por seus apelidos.

Meu muito obrigada ao Antenor e à Ana Paula, meus orientadores, por compartilharem comigo seus conhecimentos, pelas incontáveis discussões, correções, direcionamentos e, é claro, pelos ótimos bate-papos que tivemos.

Sou também muito grata à Margarita, apesar de não ser minha orientadora no papel, ela me ensinou ciência, técnicas experimentais e espírito prático durante toda minha estada em Rio Claro.

O Anselmo e o Chico no exame de qualificação foram esplêndidos, simplesmente, eles me nortearam. Eles me auxiliaram até a defesa da tese, ocasião em que eles, a Margarita e o Márcio sugeriram benfeitorias para esse trabalho. Sou muito grata a todos.

No apoio técnico, contei com a ajuda de várias pessoas. Mas, o Leandro foi especial, ele me auxiliou na execução de quase todos os ensaios físicos, por isso, "obrigadão". Outros técnicos também me ajudaram: o Walter, com os ensaios de densidade real e distribuição granulométrica; o Júnior, com a confecção das lâminas delgadas para observação em microscópico; o Vladimir, com as análises químicas e algumas difrações. Muito obrigada pelo cuidado, carinho e alegria que vocês fizeram os procedimentos experimentais.

Algumas das matérias-primas estudadas foram doadas, por esse motivo, agradeço às empresas Cerâmica Batistella, Alcoa, Tecmill e Triunfo - Rocha Forte e, às respectivas pessoas que me cederam tais matérias-primas, Valdinei, Ana Paula, Antônio Carlos e Rogers. Muito obrigada também às minerações Cruzeiro, Granusso e Cavinato que permitiram a coleta de amostras.

Agradeço às agências de fomento CNPq e CAPES pela concessão da bolsa de doutorado e à FAPESP pelo auxílio financeiro.

As discussões com os amigos do grupo de Qualidade em Cerâmica sempre foram produtivas, portanto, obrigada Carol, Liliane, Humbertinho, Rogers, Gislaine, Sérgio, Damaris, Tercílio...

Obrigada meus amigos e amigas da pós-graduação Mirna, Mayra, Anna Paula, Ivaldo, Leila, Claudinha, Cezinha, Julião, Gomes, Magnólia, Simone, Jean, Maurício, Humbertinho, Paulinho, Jacque, Clayton, Angélica, Carol, Rogers, Sílvio, Irani, Pantaneiro, Tito, Príncipe, Quiabo, Alessandra, Sardinha, Fran... por diversas vezes me ensinarem geologia e, por outras mais, me divertirem.

Nos últimos dias, alguns desses amigos ficaram mais próximos e suportaram meu mau-humor, cozinham e corrigiram os títulos das figuras e os erros de português para mim. Portanto, "obrigadão" Mayra, Ivaldo, Humbertinho, Lili e Mirna.

Obrigada a todos meus amigos pelo carinho e incentivo.

Agradeço à dona Fátima que cuidou tão bem da minha casa.

Por último, mas não menos importante, agradeço à minha querida família, especialmente, à minha mãe adorada, pela força, carinho e torcida durante todos esses anos.

## RESUMO

A maioria das indústrias do Pólo de Santa Gertrudes utiliza as rochas sedimentares da Formação Corumbataí como única matéria-prima para a fabricação de placas cerâmicas para revestimento com absorção de água entre 6,0 e 10,0%. Os minerais geralmente encontrados nessas rochas são illita, albita, quartzo, hematita e, em níveis localizados, carbonatos. A produção de placas de baixa porosidade é complicada principalmente devido aos problemas de instabilidade dimensional causados pela deformação pirolástica. A illita, hematita e carbonatos aumentam a susceptibilidade a esse fenômeno. Este trabalho estudou minuciosamente as características de alguns litotipos da formação e analisou detalhadamente a influência da adição de outras matérias-primas sobre um litotipo rico em feldspato. A adição de diabásio, alumina e feldspato potássico não aumenta a estabilidade dimensional. A adição de caulim reduz a susceptibilidade à deformação pirolástica. A composição formada pelo litotipo feldspático, caulim, feldspato e quartzo mostrou-se mais estável dimensionalmente, porém as peças dessa mistura ficaram fracas. A massa composta pelo litotipo feldspático, diabásio e caulim é menos suscetível à deformação pirolástica. A influência da granulação e da compactação foi testada em algumas amostras. Massas com distribuição granulométrica próximas às praticadas no Pólo são mais suscetíveis à deformação pirolástica. E uma maior compactação não necessariamente implica em uma maior estabilidade dimensional.

Palavras-chaves: Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, Grés, Porcelanato, Deformação Pirolástica, Diagrama de Gresificação

## **ABSTRACT**

The majority of Santa Gertrudes Pole's factories use the sedimentary rocks from Corumbataí Formation as the unique raw material for the manufacture of ceramic tiles with the water absorption between 6,0 and 10,0%. The formation generally is composed by illite, albite, quartz, hematite and, in specific beds, by carbonates. The production of low porosity tiles is complicated mainly due to the larger occurrence of dimensional instability problems occasioned by pyroplastic deformation. Illite, hematite and carbonates increase susceptibility to these phenomena. This work studied the characteristics of some formation lithotypes and analyzed the influence of other raw materials over a feldspar rich lithotype. The addition of diabase, alumina and feldspar-K doesn't increase dimensional stability. Kaolin's addition decreases the susceptibility to pyroplastic deformation. The mass composed of feldspar rich lithotype, kaolin, feldspar and quartz generated more dimensional stability, but the tiles were weaker. The blending composed of feldspar rich lithotype, diabase and kaolin is less susceptible to pyroplastic deformation. The influence of particle size distribution and pressing density was experimented in some samples. Blendings with particle size distribution next to those practiced in the Pole are more susceptible to pyroplastic deformation. A larger pressing density not necessarily implies a greater dimensional stability.

Key words: Santa Gertrudes Pole's, Stoneware, Porcelain Stoneware, Pyroplastic Deformation, Vitrification Diagram.

## ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

	Página
Figura 1. Mapa de localização das minas, beneficiadoras e indústrias do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, em destaque minas onde as amostras foram coletadas.....	23
Figura 2. Diagrama de gresificação de diferentes composições de massas.....	34
Figura 3. Viscosidade da fase líquida calculada em função da temperatura e da composição química do feldspato.....	39
Figura 4. Distribuição granulométrica acumulativa dos grânulos modificando o sistema de moagem e o processo de umidificação.....	54
Figura 5. Aspecto das amostras oriundas da mina Granusso.....	65
Figura 6. Amostras da mina Cruzeiro.....	66
Figura 7. Exemplo da curva de queima empregada.....	68
Figura 8. Distribuição granulométrica da amostra Granusso Variegado por tempo de moagem a seco.....	72
Figura 9. Variação da AA e RLT com a temperatura de queima das amostras moídas a seco e queimadas no forno elétrico.....	74
Figura 10. Variação da resistência à flexão com a temperatura de queima das amostras moídas a seco e queimadas no forno elétrico.....	74
Figura 11. Densidade de prensagem das amostras moídas a seco, formato 5x15 cm.....	75
Figura 12. Absorção de água e retração linear de queima das amostras de formato 5x15 cm queimadas no forno a rolos.....	76
Figura 13. Resistência à flexão das amostras de formato 5x15 cm queimadas no forno a rolos.....	76
Figura 14. Foto mostrando a deformação pirolástica que ocorreu com um corpo-de-prova da amostra CRC queimada a 1140°C por 45 minutos.....	77
Figura 15. Vista geral de bancadas pertencentes à Formação Corumbataí da mina Cruzeiro com indicação das bancadas 3 e 4 que formam a amostra C...	82
Figura 16. Diabásio da Formação Serra Geral na mineração Cavinato.....	83
Figura 17. Queima dos corpos-de-prova para a análise de coração negro.....	90
Figura 18. Esquema utilizado para medir o índice de piroplastidade.....	92
Figura 19. Influência da pressão e umidade de prensagem na densidade a verde de CV.....	94
Figura 20. Propriedades da argila CV após a queima a 1070°C com diferentes umidades de prensagem e densidades a verde.....	95
Figura 21. Fotomicrografias do litotipo Cruzeiro Variegado.....	97
Figura 22. Curva da distribuição granulométrica de CV moída por 8 horas em moinho de bolas.....	98
Figura 23. Diagrama de gresificação das amostras C, CV e Porc.....	101
Figura 24. Variação da resistência à flexão com a temperatura de queima de CV, C e Porc.....	101



Figura 25. Variação das porosidades total e fechada com a temperatura de queima de CV, C e Porc.....	102
Figura 26. Fotomicrografias das amostras Cruzeiro (C) e Cruzeiro Variegado (CV) queimadas.....	106
Figura 27. Fotomicrografias das amostras Porcelanato de base vermelha e Porcelanato de base branca (Porc).....	107
Figura 28. Diagramas de gresificação das amostras CV, Porc e CV com adição de caulim.....	111
Figura 29. Variações das resistências à flexão com a temperatura das amostras com adição de caulim, CV e Porc.....	111
Figura 30. Variação das porosidades fechada e total com a temperatura de queima das amostras adicionadas com caulim e da massa de porcelanato.....	112
Figura 31. Fotomicrografias das amostras com adição de dois teores de caulim e queimadas em diferentes temperaturas.....	114
Figura 32. Diagrama de gresificação das amostras Porc, CV e CV com adição de feldspato potássico.....	116
Figura 33. Variação da resistência à flexão com a temperatura das amostras Porc, CV e CV com adição de feldspato potássico. ....	116
Figura 34. Fotomicrografias da amostra Cruzeiro Variegado com 20% de feldspato queimada em diferentes temperaturas.....	119
Figura 35. Diagrama de gresificação das amostras Porc, CV e CV com diabásio.....	122
Figura 36. Variação da resistência à flexão com a temperatura de Porc, CV e CV com diabásio.....	122
Figura 37. Fotomicrografias de CV com adição de 25% de diabásio queimada.....	124
Figura 38. Diagrama de gresificação das amostras CV, Porc e CV com alumina.....	126
Figura 39. Variação do módulo de resistência à flexão com a temperatura CV com alumina, CV e Porc.....	126
Figura 40. Fotomicrografias da amostra Cruzeiro Variegado com 10% de alumina queimada em duas temperaturas.....	127
Figura 41. Diagrama de gresificação das amostras MA, CV e Porc.....	130
Figura 42. Variações das resistências à flexão com a temperatura de CV, MA e Porc.....	131
Figura 43. Fotomicrografias da amostra MA queimada.....	132
Figura 44. Diagrama de gresificação das amostras MA e MA2.....	134
Figura 45. Variações das resistências à flexão com a temperatura de MA e MA2.....	134
Figura 46. Variação das porosidades total e fechada de CV, MA, MA2 e Porc.	135
Figura 47. Fotomicrografias da amostra MA após a homogeneização em diferentes temperaturas de queima.....	135
Figura 48. Diagrama de gresificação das amostras CV, MB e Porc.....	137
Figura 49. Variações das resistências à flexão com a temperatura de CV, MB e Porc.....	137
Figura 50. Fotomicrografias da amostra MB queimada em duas temperaturas	139
Figura 51. Secções transversais de peças submetidas ao teste de coração negro.....	141
Figura 52. Variação do índice de piroplastidade com a absorção de água das amostras CV, CV mais 23% de caulim, CV mais 30% de caulim, MB e Porc....	143

Figura 53. Variação do índice de piroplastidade com a temperatura de queima das amostras CV, CV mais 23% de caulim, CV mais 30% de caulim, MB e Porc.....	143
Figura 54. Curvas das distribuições granulométricas de CV moída em moinho cruzeta e em moinho de bolas por 8 horas.....	148
Figura 55. Diagramas de gresificação da amostra CV em duas distribuições granulométricas.....	150
Figura 56. Variação da resistência à flexão com a temperatura da amostra CV em duas distribuições granulométricas.....	150
Figura 57. Variação das porosidades com a temperatura da amostra CV em duas distribuições granulométricas.....	151
Figura 58. Diagramas de gresificação da amostra MB em duas distribuições granulométricas.....	152
Figura 59. Variação das porosidades com a temperatura da amostra MB em duas distribuições granulométricas.....	153
Figura 60. Variação da resistência à flexão com a temperatura da amostra MB em duas distribuições granulométricas.....	153
Figura 61. Diagramas de gresificação de CV + 30% de caulim em duas distribuições granulométricas.....	154
Figura 62. Variação da porosidade com a temperatura de CV + 30% de caulim em duas distribuições granulométricas.....	155
Figura 63. Variação da resistência à flexão com a temperatura de CV + 30% de caulim em duas distribuições granulométricas.....	155
Figura 64. Diagramas de gresificação da composição 70% argila CV mais 30% de caulim variando a compactação a seco.....	159
Figura 65. Variação da resistência à flexão com a temperatura da composição 70% argila CV mais 30% de caulim em diferentes compactações a seco.....	159
Figura 66. Diagramas de gresificação da massa MB variando a compactação a seco.....	160
Figura 67. Variação do módulo de resistência à flexão com a temperatura de queima da massa MB em diferentes compactações a seco.....	161
Figura 68. Fotos de secção de corpos-de-prova mais compactados que foram submetidos ao ensaio de tendência ao aparecimento de coração negro.....	162
Figura 69. Difração de raios X da fração fina da amostra Granusso Variegada.....	175
Figura 70. Difração de raios X da fração fina da amostra Granusso Roxo Maciço.....	175
Figura 71. Difração de raios X da amostra Cruzeiro Rocha.....	176
Figura 72. Difração de raios X da amostra Cruzeiro Ornato.....	176
Figura 73. Difração de raios X da fração fina da amostra Cruzeiro Variegada...	177
Figura 74. Difração de raios X da fração fina da bancada 3 da mina Cruzeiro..	177
Figura 75. Difração de raios X da fração fina da bancada 4 da mina Cruzeiro..	178
Figura 76. Difração de raios X da massa industrial de porcelanato.....	191
Figura 77. Difração de raios X do caulim.....	191
Figura 78. Difração de raios X do feldspato MG.....	192
Figura 79. Difração de raios X do feldspato K.....	192
Figura 80. Difração de raios X do diabásio.....	193
Figura 81. Difração de raios X da alumina.....	193
Figura 82. Difração de raios X do quartzo.....	194

Figura 83. Difração de raios X da amostra representativa de um perfil de 27 metros da mina Cruzeiro após a queima a 1070°C.....	196
Figura 84. Difração de raios X da amostra Cruzeiro Variegada após a queima a 1070°C.....	196
Figura 85. Difração de raios X das amostras compostas por Cruzeiro Variegada e por caulim após a queima na temperatura de máxima densificação.....	197
Figura 86. Difração de raios X das amostras compostas por Cruzeiro Variegada e por feldspato MG após a queima na temperatura de máxima densificação.....	197
Figura 87. Difração de raios X da amostra composta por Cruzeiro Variegada e por diabásio após a queima na temperatura de máxima densificação.....	198
Figura 88. Difração de raios X da amostra composta por Cruzeiro Variegada e por alumina após a queima na temperatura de máxima densificação.....	198
Figura 89. Difração de raios X da amostra MA após a queima na temperatura de máxima densificação.....	199
Figura 90. Difração de raios X da amostra MB após a queima na temperatura de máxima densificação.....	199
Figura 91. Curvas das distribuições granulométricas de CV moída por 8 horas em moinho de bolas e do caulim.....	201
Figura 92. Curvas das distribuições granulométricas de CV moída por 8 horas em moinho de bolas e da alumina. ....	202
Figura 93. Curvas das distribuições granulométricas de CV moída por 8 horas em moinho de bolas e da massa MA.....	202
Figura 94. Curvas das distribuições granulométricas de CV moída por 8 horas em moinho de bolas e da massa MB.....	203

## ÍNDICE DE QUADROS

	Página
Quadro 1. Classificação de placas cerâmicas segundo sua absorção de água e método de fabricação.....	25
Quadro 2. Confronto de alguns requisitos tecnológicos previstos nas normas ABNT–NBR 13818/1997 e 15463/2007 para placas cerâmicas BIb, BIIb e porcelanatos.....	26
Quadro 3. Compilação das propriedades de 3 argilas espanholas.....	48
Quadro 4. Densidades reais de alguns minerais.....	99

## ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Análise química de exemplos de massas de porcelanato, porcelanato vermelho, grés e de argilas de diferentes pontos estratigráficos da Formação Corumbataí.....	32
Tabela 2. Composição mineralógica de exemplos de massas de porcelanato, porcelanato vermelho, grés e média de argilas de diferentes pontos estratigráficos da Formação Corumbataí.....	32
Tabela 3. Distribuição granulométrica após a moagem a úmido e a seco de uma massa de grés.....	51
Tabela 4. Distribuição granulométrica típica após a moagem a seco tradicional de material da Formação Corumbataí usada por uma indústria do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.....	52
Tabela 5. Análise química das amostras pertencentes à Formação Corumbataí.....	70
Tabela 6. Mineralogia das amostras pertencentes à Formação Corumbataí...	71
Tabela 7. Análise química de Porc, C e CV.....	96
Tabela 8. Porcentual do tamanho das partículas resultantes após a moagem a seco em moinho de bolas por 8 horas.....	97
Tabela 9. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura de CV, C e Porc.....	100
Tabela 10. Análise química do caulim e das amostras contendo caulim e CV.	108
Tabela 11. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura de CV, CV com adição de caulim e Porc.....	110
Tabela 12. Análise química do feldspato e análises químicas das amostras com adição de feldspato.....	115
Tabela 13. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura de CV com feldspato, CV e Porc.....	117
Tabela 14. Análise química do diabásio e análise química da amostra com adição de diabásio.....	120
Tabela 15. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura de CV, CV com 25% de diabásio e Porc.....	121
Tabela 16. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura de CV + 10% de alumina, CV e Porc.....	125
Tabela 17. Análise química do Fd-K, quartzo e de MA.....	128
Tabela 18. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura de CV, MA e Porc.....	131
Tabela 19. Análise química de MB.....	136
Tabela 20. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura de CV, MB e Porc.....	138
Tabela 21. Distribuição granulométrica das amostras mais grossas e a distribuição granulométrica de uma massa usada na fabricação de pisos B11b da região de Santa Gertrudes.....	148
Tabela 22. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura quando de CV em duas distribuições granulométricas.....	151

Tabela 23. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura de MB em duas distribuições granulométricas.....	152
Tabela 24. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura de CV + 30% de caulim em diferentes compacidades.....	158
Tabela 25. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura de MB em diferentes compacidades.....	161
Tabela 26. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de CRC, CO, CV, GRM e GV prensadas em formato 2 x 7 cm e queimadas no forno elétrico.....	180
Tabela 27. Características físicas de CRC, CO, CV, GRM e GV queimadas no forno a rolos.....	181
Tabela 28. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos antes da queima de todas as amostras.....	182
Tabela 29. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de Porcelanato queimada em diversas temperaturas.....	182
Tabela 30. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de CV queimada em diversas temperaturas.....	183
Tabela 31. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de CV grossa.....	183
Tabela 32. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de C.....	183
Tabela 33. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos das amostras adicionadas com caulim.....	184
Tabela 34. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de CV com adição de 30% de caulim com compacidade igual a 0,66.....	185
Tabela 35. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de CV com adição de 30% de caulim com compacidade igual a 0,72.....	185
Tabela 36. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de CV moída grossa com adição de 30% de caulim.....	185
Tabela 37. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos das amostras adicionadas com feldspato.....	186
Tabela 38. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de CV aditivado com diabásio.....	186
Tabela 39. Média dos parâmetros físicos da amostra com adição de alumina.....	187
Tabela 40. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos da mistura MA.....	187
Tabela 41. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos da mistura MA2.....	187
Tabela 42. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos da mistura MB.....	188
Tabela 43. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de MB com compacidade igual a 0,66.....	188
Tabela 44. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de MB com compacidade igual a 0,71.....	189
Tabela 45. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de MB grossa.....	189
Tabela 46. Comparação do porcentual do tamanho equivalente das partículas das amostras determinado por peneiramento a úmido.....	201

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA = absorção de água

ab = albita

ag = aglomerados

Al = alumina

B1b = placa cerâmica prensada com absorção de água entre 0,5 e 3,0%

B11b = placa cerâmica prensada com absorção de água entre 6,0 e 10,0%

C = amostra representativa das bancadas 3 e 4 da mina Cruzeiro

Cau = caulim

$c_i$  = comprimento do corpo-de-prova após a prensagem

$c_{molde}$  = comprimento do molde de prensagem

CO = amostra Cruzeiro Ornato

Comp = compactidade

$c_q$  = comprimento do corpo-de-prova após a queima

CRC = amostra Cruzeiro Rocha

CR = carga de ruptura

$c_s$  = comprimento do corpo-de-prova após a secagem em estufa a 110°C/24 horas

CV = amostra Cruzeiro Variiegado

CV grossa = amostra Cruzeiro Variiegado com granulometria grossa

CV grossa + 30% de caulim = formulação composta por 70% de CV grossa e 30% de caulim

DA = densidade aparente

Db = diabásio

DP = desvio padrão

DR = densidade real

$e_{min}$  = espessura mínima do corpo-de-prova

F = força de ruptura

fd = feldspato

Fd-K = feldspato fundamentalmente potássico usado na mistura MA

Fd-MG = feldspato proveniente de Minas Gerais usado como aditivo

GRM = amostra Granusso Roxo Maciço

GV = amostra Granusso Variiegado

h = espessura da peça

IP = índice de piroplasticidade

L = distância entre as barras de apoio

MA = massa composta por 52% de argila CV, 23% de feldspato Fd-K, 23% de caulim e 2% de quartzo

MA2 = massa MA após a desaglomeração

MB = massa composta por 57% de argila CV, 23% de caulim e 20% de diabásio

MB grossa = massa MB com granulometria grossa

md = minerais detríticos

Méd = média

$m_i$  = massa do corpo-de-prova totalmente imerso em água

min = minutos

$m_q$  = massa do corpo-de-prova queimado

MRF = módulo de resistência à flexão

$m_s$  = massa do corpo-de-prova seco

$m_u$  = massa do corpo-de-prova úmido

op = minerais opacos

p = poros

PA = porosidade aberta

PC = polarizadores cruzados

PF = perda ao fogo

Pf = porosidade fechada

Porc = massa industrial de porcelanato

PP = polarizadores paralelos

Pt = porosidade total

px = piroxênios

Qz ou qz = quartzo

RL = retração linear

RLQ = retração linear de queima

RLS = retração linear de secagem

RLT = retração linear total

S = flecha da deformação devida à deflexão do corpo no ensaio de piroplasticidade

S = superfície

## SUMÁRIO

	Página
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>2. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....</b>	<b>22</b>
<b>3. OBJETIVO.....</b>	<b>24</b>
<b>4. PLACAS CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO.....</b>	<b>25</b>
4.1 GRÉS (Bib).....	27
4.2 PORCELANATO .....	28
4.3 PISOS DE MÉDIA A ALTA ABSORÇÃO DE ÁGUA (BIIb).....	29
4.3.1 Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.....	29
4.3.1.1 <i>Histórico</i> .....	29
4.3.1.2 <i>Panorama Atual</i> .....	30
4.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS MASSAS DE GRÉS, PORCELANATO E O MATERIAL DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ.....	31
4.5 DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA.....	36
4.6 MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS.....	41
4.6.1 Formação Corumbataí.....	41
4.6.2 Feldspato e Quartzo.....	43
4.6.3 Diabásio.....	45
4.6.4 Caulim.....	47
4.7 PROCESSO DE FABRICAÇÃO CERÂMICA.....	48
4.7.1 Pré-beneficiamento - Secagem, Britagem, Sazonamento, Dosagem de Matérias-primas.....	49
4.7.2 Moagem.....	49
4.7.2.1 <i>Moagem a Úmido</i> .....	50
4.7.2.2 <i>Moagem a Seco</i> .....	51
4.7.3 Prensagem.....	54
4.7.4 Secagem.....	58
4.7.5 Decoração.....	58
4.7.6 Queima.....	59
4.7.7 Polimento.....	61
<b>5. TESTES PRELIMINARES: CARACTERIZAÇÃO DE ALGUNS LITOTIPOS DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ.....</b>	<b>63</b>
5.1 MATERIAIS E MÉTODOS USADOS NA CARACTERIZAÇÃO DE ALGUNS LITOTIPOS DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ.....	64
5.1.1 Caracterização Química e Mineralógica de Litotipos da Formação Corumbataí.....	67
5.1.2 Caracterização Física de Alguns Litotipos da Formação Corumbataí.....	67
5.2 RESULTADOS E DICUSSÕES DA CARACTERIZAÇÃO DE ALGUNS LITOTIPOS DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ.....	70
5.2.1 Caracterização Química e Mineralógica.....	70
5.2.2 Testes Físicos.....	71
5.2.2.1 <i>Corpos-de-prova de formato 2 x 7 cm</i> .....	73
5.2.2.2 <i>Corpos-de-prova de formato 5 x15 cm</i> .....	75



<b>6. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DE MASSAS CERÂMICAS VERMELHAS PREDOMINANTEMENTE ILLÍTICAS NA SINTERIZAÇÃO.....</b>	<b>80</b>
<b>6.1 MÉTODOS PARA MEDIR A INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E UMIDADE DE PRENSAGEM NA COMPACIDADE E CARACTERÍSTICAS APÓS A QUEIMA DO LITOTIPO CRUZEIRO VARIEGADO.....</b>	<b>81</b>
<b>6.2 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS USADOS NA COMPARAÇÃO DO LITOTIPO CRUZEIRO VARIEGADO COM OUTRAS FORMULAÇÕES.....</b>	<b>82</b>
<b>6.2.1 Procedimentos para a Caracterização Química e Mineralógica dos Aditivos e da Massa de Porcelanato.....</b>	<b>84</b>
<b>6.2.2 Procedimentos para a Comparação das Características das Amostras: Cruzeiro Variegado, Perfil da Mina Cruzeiro e Massa de Porcelanato.....</b>	<b>84</b>
<b>6.2.3 Procedimentos para a Comparação das Características de Cruzeiro Variegado, Composições desta com Aditivos e a Massa de Porcelanato.....</b>	<b>86</b>
<i>6.2.3.1 Métodos Usados na Adição de Caulim.....</i>	<i>86</i>
<i>6.2.3.2 Métodos Usados na Adição de Feldspato.....</i>	<i>87</i>
<i>6.2.3.3 Métodos Usados na Adição de Diabásio.....</i>	<i>87</i>
<i>6.2.3.4 Métodos Usados na Adição de Alumina.....</i>	<i>88</i>
<b>6.2.4 Procedimentos para a Comparação das Características das Amostras Cruzeiro Variegado, Misturas e a Massa Industrial de Porcelanato.....</b>	<b>88</b>
<i>6.2.4.1 Métodos para a análise da massa MA.....</i>	<i>88</i>
<i>6.2.4.2 Métodos para a análise da massa MB.....</i>	<i>89</i>
<b>6.2.5 Métodos para Determinar a Tendência ao Aparecimento de Coração Negro.....</b>	<b>89</b>
<b>6.2.6 Procedimentos para a Análise da Composição e Microestrutura após a Queima.....</b>	<b>90</b>
<b>6.2.7 Procedimentos para Determinação do Índice de Piroplasticidade.....</b>	<b>91</b>
<b>6.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E UMIDADE DE PRENSAGEM NA COMPACIDADE E CARACTERÍSTICAS APÓS A QUEIMA DO LITOTIPO CRUZEIRO VARIEGADO.....</b>	<b>93</b>
<b>6.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES DO COMPORTAMENTO DE UMA MASSA DE PORCELANATO, O NÍVEL CRUZEIRO VARIEGADO E UMA AMOSTRA CORRESPONDENTE A 27m DA MINA CRUZEIRO.....</b>	<b>95</b>
<b>6.4.1 Composição após a Queima.....</b>	<b>104</b>
<b>6.4.2 Microestrutura após a Queima.....</b>	<b>104</b>
<b>6.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES MOSTRANDO A INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS.....</b>	<b>108</b>
<b>6.5.1 Adição de Caulim.....</b>	<b>108</b>
<i>6.5.1.1 Composição das amostras aditivadas com caulim após a queima.....</i>	<i>112</i>
<i>6.5.1.2 Microestrutura das amostras aditivadas com caulim após a queima.....</i>	<i>113</i>
<b>6.5.2 Adição de Feldspato.....</b>	<b>115</b>
<i>6.5.2.1 Composição das amostras aditivadas com feldspato após a queima.....</i>	<i>118</i>

6.5.2.2 <i>Microestrutura das amostras aditivadas com feldspato após a queima</i> .....	118
<b>6.5.3 Adição de Diabásio</b> .....	<b>120</b>
6.5.3.1 <i>Composição das amostras aditivadas com diabásio após a queima</i> .....	123
6.5.3.2 <i>Microestrutura das amostras aditivadas com diabásio após a queima</i> .....	123
<b>6.5.4 Adição de Alumina</b> .....	<b>124</b>
6.5.4.1 <i>Composição das amostras aditivadas com alumina após a queima</i> .....	127
6.5.4.2 <i>Microestrutura das amostras aditivadas com alumina após a queima</i> .....	127
<b>6.5.5 Misturas</b> .....	<b>128</b>
6.5.5.1. <i>MA: 52% de CV, 23% de caulim, 23% de feldspato e 2% de quartzo</i> .....	<b>128</b>
6.5.5.1.1 <i>Composição após queima de MA</i> .....	131
6.5.5.1.2 <i>Microestrutura após queima de MA</i> .....	132
6.5.5.2. <i>MB: 57% de CV, 20% de diabásio e 23% de caulim</i> .....	<b>136</b>
6.5.5.2.1 <i>Composição após queima de MB</i> .....	138
6.5.5.2.2 <i>Microestrutura após queima de MB</i> .....	138
<b>6.6 CORAÇÃO NEGRO</b> .....	<b>140</b>
<b>6.7 ÍNDICE DE PIROPLASTIDADE</b> .....	<b>142</b>
<b>7. INFLUÊNCIA DE ALGUNS PARÂMETROS FÍSICOS SOBRE O COMPORTAMENTO DURANTE A QUEIMA</b> .....	<b>146</b>
<b>7.1 INFLUÊNCIA DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA</b> .....	<b>146</b>
7.1.1 <b>Métodos para Avaliar a Influência da Distribuição Granulométrica</b> .....	<b>147</b>
7.1.2 <b>Resultados da Variação da Distribuição Granulométrica</b> .....	<b>147</b>
<b>7.2 INFLUÊNCIA DA COMPACIDADE</b> .....	<b>156</b>
7.2.1 <b>Métodos para Avaliar a Influência da Compacidade</b> .....	<b>156</b>
7.2.2 <b>Resultados da Variação da Compacidade</b> .....	<b>157</b>
<b>8. CONCLUSÃO</b> .....	<b>163</b>
<b>9. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>165</b>
<b>APÊNDICE A - Difração das amostras da Formação Corumbataí</b> .....	<b>174</b>
<b>APÊNDICE B – Resultados dos ensaios físicos</b> .....	<b>179</b>
<b>APÊNDICE C - Difração dos aditivos e da massa de porcelanato</b> .....	<b>190</b>
<b>APÊNDICE D - Difração dos corpos cerâmicos após a queima</b> ..	<b>195</b>
<b>APÊNDICE E – Distribuições granulométricas das amostras</b> .....	<b>200</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os principais fabricantes mundiais de placas cerâmicas para revestimento são em ordem decrescente: China, Espanha, Itália, Brasil e Índia (ASPACER, 2007b). A produção brasileira aumenta todos os anos (ASPACER, 2007b) e tende a superar a produção italiana e espanhola. As placas cerâmicas para revestimento são classificadas quanto ao processo de conformação e quanto à porosidade aberta, medida em termos de absorção de água (AA). Os produtos de baixa porosidade são conhecidos como grés, quando a AA varia entre 0,5 e 3,0% e, como porcelanato, quando a AA deste produto é inferior a 0,5%. Em termos do tipo de produto, a produção do porcelanato é a que mais cresce mundialmente, principalmente na Itália. A Itália produziu 360 milhões de m<sup>2</sup> deste tipo de revestimento no ano de 2004, o que corresponde a mais de 61% da produção total (ASSOPIASTRELLE, 2005). No Brasil, a produção de porcelanato subiu de 11,5 milhões de m<sup>2</sup> em 2003 para 28 milhões de m<sup>2</sup> em 2005, o que é equivalente a 5% da produção nacional de placas cerâmicas para revestimento (ANFACER, 2005; ANFACER, 2005 apud CONSTANTINO; SILVEIRA DA ROSA; CORRÊA, 2006). Já a produção brasileira de grés foi de 40 milhões de m<sup>2</sup> em 2005, o que corresponde a 7% do total (ANFACER, 2005 apud CONSTANTINO; SILVEIRA DA ROSA; CORRÊA, 2006).

A massa para a produção de placas cerâmicas para revestimento é composta por uma mistura de matérias-primas, sendo as principais: quartzo, feldspato e argila ou por um argilito/siltito que já contenha naturalmente essa mistura de minerais,

como é o caso dos fabricantes de produtos Bllb (placas prensadas com absorção de água entre 6 e 10%) da região de Santa Gertrudes.

O Arranjo Produtivo Local (APL) da região de Santa Gertrudes é responsável por aproximadamente 50% das placas de revestimento fabricadas no Brasil. As empresas cerâmicas desse arranjo surgiram na região no começo do século XX e fabricavam telhas e tijolos. Passaram por transformações tecnológicas profundas e, atualmente, a grande maioria das unidades fabris produzem placas do tipo Bllb por moagem via seca (MOTTA et al., 2004). A matéria-prima principal, quase que exclusiva, das placas é as rochas sedimentares da Formação Corumbataí, que aflora nesta mesma região.

A produção brasileira está em plena expansão, porém o consumo do mercado interno está estabilizado. A produção do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes tem apresentado um crescimento extraordinário, aumentou cerca de 9% comparando os períodos de janeiro a setembro dos anos de 2005 e de 2006 (ASPACER, 2007a). Apesar também do incremento do consumo interno e da exportação informado pela mesma estatística (ASPACER, 2007a), o volume de vendas não é suficiente para escoar toda a produção. Portanto, há um volume excedente nas fábricas. Os ceramistas do pólo estão preocupados. Uma das saídas para diminuir o excesso é diversificar e melhorar seus produtos em busca de novos mercados. Algumas unidades fabris da região iniciaram recentemente a produção de porcelanato, outras fábricas instalarão e/ou adaptarão plantas para a fabricação de porcelanato esmaltado ainda no ano de 2007.

Vários cuidados na produção de placas de baixa porosidade são necessários. O controle das características da matéria-prima e do processo tem que ser rigoroso, o que torna o custo de fabricação desses produtos mais oneroso. O custo da massa do porcelanato esmaltado é aproximadamente de 226 reais por tonelada, podendo chegar até 600 reais para o porcelanato não esmaltado, enquanto o preço da massa de monoqueima por via seca é de 25 a 28 reais e a de monoqueima vermelha de via úmida é de 40 a 50 reais – dados do primeiro semestre de 2004 levantados por Motta (2004).

A composição de massas de porcelanato e grés deve proporcionar uma estabilidade dimensional durante uma faixa de temperatura de queima. Massas de porcelanato também devem conter matérias-primas com o mínimo de óxidos corantes, como o ferro e o titânio. Porém, pesquisas desenvolvidas (PRADO, 2003;

PEÑALVER et al., 2001) mostraram a possibilidade da utilização de argilas de queima vermelha na produção de placas cerâmicas para revestimento com absorção de água menor que 0,5% e com agradável efeito estético. Mas, Prado (2003) se deparou com o problema da super-queima, as peças incharam e/ou deformaram quando foram queimadas 20°C acima da máxima temperatura de densificação.

Em vistas dessa conjunção de fatores, este trabalho propõe estudar o comportamento das rochas sedimentares da Formação Corumbataí na produção de grés e de porcelanato. Estudos aprofundados sobre o comportamento das rochas da Formação Corumbataí em função de sua composição, sua distribuição granulométrica e seu ciclo de queima agregam conhecimentos sobre estas matérias-primas e o processo produtivo cerâmico. Tais conhecimentos serão disponibilizados para as indústrias do estado de São Paulo, as quais poderão produzir produtos de alta qualidade, com uma maior simplicidade na preparação das massas e com ciclos de queima reduzidos, o que tornaria os preços muito inferiores aos atuais, acessíveis às classes de rendas mais baixas e altamente competitivas para os mercados interno e externo.

Argila tem duas definições. Uma delas é referente ao tamanho de partículas, onde, argila é um material constituído de partículas com menos de 4µm de diâmetro (alguns autores consideram menores que 2 µm). A outra definição é quanto sua composição mineralógica, as argilas ou argilo-minerais são filossicatos hidratados de alumínio e/ou magnésio, sendo que alguns tipos contêm em sua estrutura outros elementos químicos, como o potássio, ferro... (WINGE et al., 2007; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABC), 2007).

Porém, de maneira geral, principalmente no meio cerâmico, argila é um material composto essencialmente por argilo-minerais e que pode conter outros minerais como o quartzo, o feldspato e hematita, além de outras impurezas, como a matéria orgânica (ABC, 2007) de granulação fina. A principal propriedade da argila é desenvolver plasticidade em contato com água. O termo argila será utilizado diversas vezes ao longo desta tese com o sentido deste último significado.

A tese se divide em oito capítulos: (1) esse primeiro capítulo introdutório; (2) localização da área de coleta de amostras representantes de litotipos da Formação Corumbataí; (3) objetivo da tese; (4) revisão bibliográfica dos conceitos abordados na pesquisa; (5) procedimento experimental, resultados e discussão da caracterização dos litotipos amostrados; (6) procedimento experimental, resultados e

discussão mostrando a influência da composição de massas cerâmicas vermelhas predominantemente illíticas sobre a sinterização; (7) procedimento experimental, resultados e discussão da repercussão da variação de alguns parâmetros físicos sobre o comportamento durante a queima; (8) conclusão. Ainda há a lista de referências citadas ao longo do texto e quatro apêndices que agrupam a grande maioria dos resultados da tese de uma forma concisa.

## 2. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A principal fonte de matéria-prima desta pesquisa é a Formação Corumbataí. A Formação Corumbataí faz parte da grande Bacia do Paraná e aflora na Depressão Periférica Paulista, ao norte do rio Tietê. As rochas dessa formação já são largamente explotadas e os principais consumidores destas são as indústrias do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.

As minerações e as indústrias se concentram nas proximidades das cidades de Santa Gertrudes, Cordeirópolis, Rio Claro, Araras, Piracicaba e Limeira. Primeiramente, cinco amostras foram coletadas para serem estudadas neste trabalho, sendo três da mina Cruzeiro (Limeira–SP) e duas da mina Granusso (Santa Gertrudes–SP). Posteriormente, uma dessas amostras foi escolhida para compor misturas com outras matérias-primas não oriundas da Formação Corumbataí. A figura 1 traz a distribuição de jazidas e fábricas de placas cerâmicas para revestimento nesta região, destacando as minas onde foram coletadas as amostras.

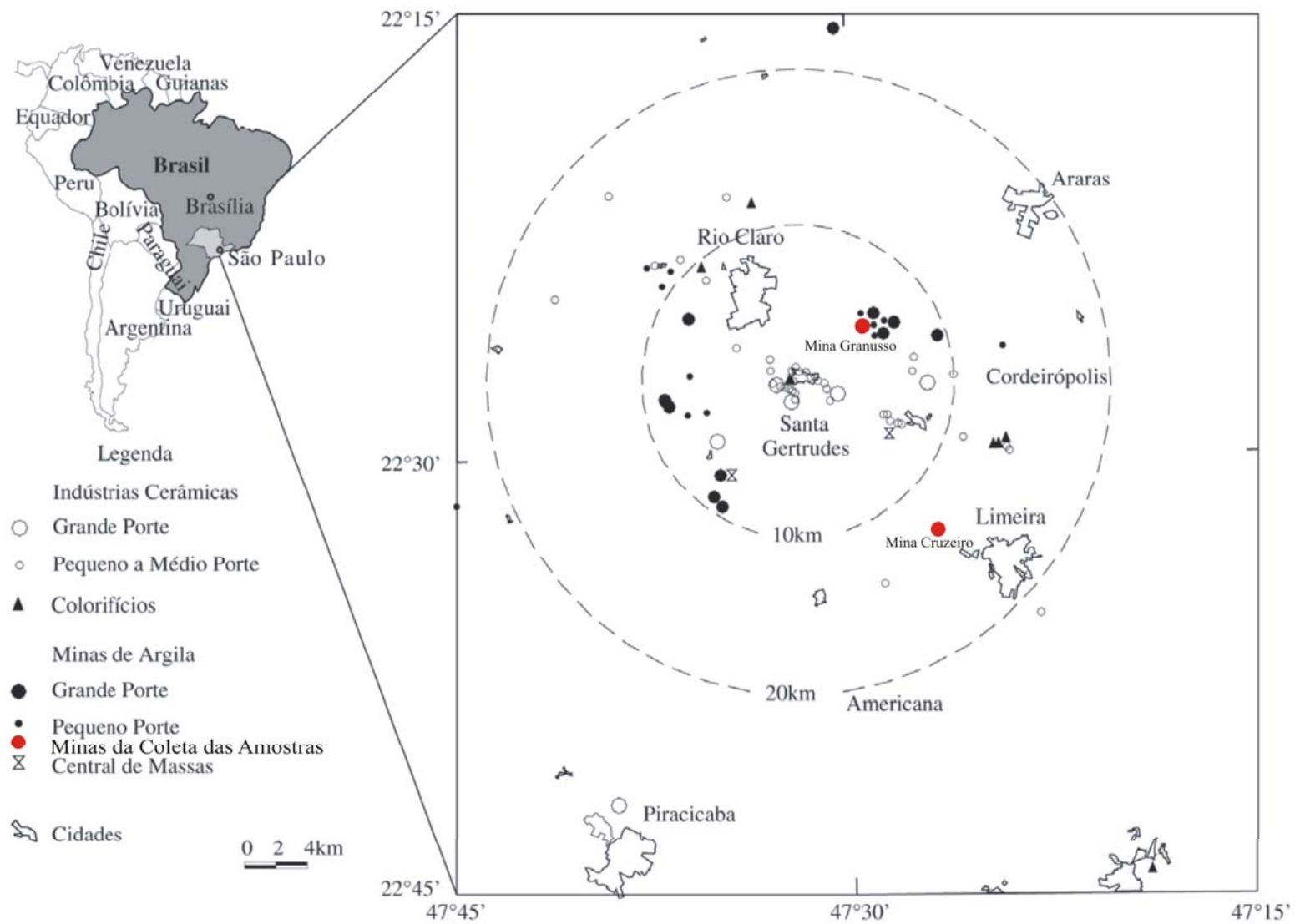


Figura 1. Mapa de localização das minas, beneficiadoras e indústrias do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, em destaque minas onde as amostras foram coletadas (MOTTA et al., 2004).



### **3. OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho foi **ESTUDAR AS INFLUÊNCIAS DA COMPOSIÇÃO DE MASSA E DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO SOBRE A CONFECÇÃO DE PLACAS CERÂMICAS DE BAIXA ABSORÇÃO DE ÁGUA USANDO COMO MATÉRIA-PRIMA PRINCIPAL ARGILITOS/SILTITOS DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ MOÍDOS A SECO - ENFOCANDO A ESTABILIDADE DIMENSIONAL DESSAS PLACAS.**

Neste sentido, esta pesquisa fez uma ampla investigação sobre as características da Formação Corumbataí e de outras matérias-primas cerâmicas, estudou como estas características afetam a produção e a estabilidade dimensional de revestimentos de baixa porosidade e avaliou alguns fatores do processo que afetam as propriedades das placas cerâmicas, analisando minuciosamente, em todos os casos, as reações físico-químicas que ocorreram durante o processo.

#### 4. PLACAS CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO

As placas cerâmicas para revestimento são classificadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) quanto ao seu processo de fabricação e sua absorção de água conforme mostra o quadro 1.

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

Absorção de Água % (AA)	Métodos de fabricação		
	Extrudado (A)	Prensado (B)	Outros (C)
AA ≤ 0,5 %	AI	Bla	CI
0,5 < AA ≤ 3,0%		BIIb	
3,0 < AA ≤ 6,0%	AIIa	BIIa	CIIa
6,0 < AA ≤ 10,0%	AIIb	BIIb	CIIb
AA > 10,0%	AIII	BIII	CIII

Em 19 de fevereiro de 2007, a ABNT publicou a norma 15463 intitulada Placas cerâmicas para revestimento – porcelanato. A nova norma subdividiu esse tipo de produto, antigamente classificado como Bla, em dois grupos: o porcelanato esmaltado e o não esmaltado também conhecido como técnico. Alguns dos requisitos técnicos desta norma estão relatados no quadro 2. O Brasil foi o país pioneiro na confecção de uma norma específica para produtos da tipologia porcelanato e irá liderar o processo que sugerirá a inserção dos novos requisitos na norma internacional que especifica as características de placas cerâmicas para revestimento. A norma internacional já está em processo de revisão.

Quadro 2. Confronto de alguns requisitos tecnológicos previstos nas normas ABNT–NBR 13818/1997 e 15463/2007 (ABNT, 1997b; ABNT, 2007) para placas cerâmicas BIb, BIIb e porcelanatos.

REQUISITOS TECNOLÓGICOS	Porcelanato Técnico	Porcelanato Esmaltado	BIb	BIIb
Absorção de água, média (%)	≤ 0,1	≤ 0,5	0,5 < AA ≤ 3%	6 < AA ≤ 10%
Absorção de água, valor máximo individual (%)	0,2	0,6	3,3	11
Desvio de r em relação a W <sup>1</sup> (%), superfície (S) do produto ≤ 90cm <sup>2</sup>	-	-	± 1,2	± 1,2
Desvio de r em relação a W <sup>1</sup> (%), S ≤ 50cm <sup>2</sup>	Não se aplica	Não se aplica		
Desvio de r em relação a R <sup>2</sup> (%), S ≤ 90cm <sup>2</sup>	-	-	± 0,75	± 0,75
Desvio de r em relação a R <sup>2</sup> (%), S ≤ 50cm <sup>2</sup>	± 0,75	± 0,75		
Carga de ruptura (N), espessura ≥ 7,5mm	Não se aplica <sup>4</sup> ≥ 1800 <sup>5</sup>	Não se aplica <sup>4</sup> ≥ 1500 <sup>5</sup>	≥ 1100	≥ 800
Carga de ruptura (N), espessura < 7,5mm	≥ 1000 <sup>4</sup> ≥ 900 <sup>5</sup>	≥ 1000 <sup>4</sup> ≥ 900 <sup>5</sup>	≥ 700	≥ 500
Módulo de Resistência à Flexão (MPa), média	≥ 45 <sup>4</sup> ≥ 45 <sup>5</sup>	≥ 45 <sup>4</sup> ≥ 37 <sup>5</sup>	≥ 30	≥ 18
Módulo de Resistência à Flexão (MPa), valor mínimo	42 <sup>4</sup> 42 <sup>5</sup>	42 <sup>4</sup> 35 <sup>5</sup>	27	16
Resistência à abrasão profunda, não esmaltado (mm <sup>3</sup> )	≤ 140	Não se aplica	≤ 175	≤ 540
Resistência à abrasão superficial, esmaltado (PEI)	Não se aplica	Por acordo	A declarar	A declarar
Resistência ao congelamento	Por acordo	Por acordo	Por acordo	Por acordo
Resistência ao manchamento, esmaltado	Não se aplica	≥ classe 3	≥ classe 3	≥ classe 3
Resistência ao manchamento, não esmaltado	≥ classe 3	Não se aplica	A declarar	A declarar
Cádmio e chumbo solúveis	Por acordo	Por acordo	Por acordo	Por acordo
Resistência a agentes químicos de uso domésticos e para tratamento de piscinas	A declarar	A declarar	≥ GB ou ≥ UB	≥ GB ou ≥ UB
Resistência a ácidos e álcalis de baixa concentração	A declarar	A declarar	A declarar	A declarar
Resistência a ácidos e álcalis de alta concentração	Por acordo	Por acordo	A declarar	A declarar

<sup>1</sup> r é a dimensão real individual de cada placa e W é a dimensão especificada pelo fabricante, portanto, este é desvio da dimensão real de uma placa com relação à dimensão prevista para a fabricação;

<sup>2</sup> R é o tamanho médio de 10 placas, então o desvio de r em relação a R é a dispersão dimensional das placas individuais com relação à média do lote;

<sup>3</sup> e é a espessura da placa e e<sub>w</sub> é a espessura especificada pelo fabricante;

<sup>4</sup> área do produto ≤ 50cm<sup>2</sup>

<sup>5</sup> área do produto > 50 cm<sup>2</sup>

O porcelanato esmaltado é classificado segundo a ABNT (2007) como um produto com AA ≤ 0,5 % e o porcelanato técnico deve apresentar AA ≤ 0,1 %. A classe BIb (0,5 < AA ≤ 3,0%) é denominada grés. Já, na região de Santa Gertrudes a grande maioria das indústrias fabrica placas do grupo BIIb (6,0 < AA ≤ 10,0%).

O quadro 2 também apresenta os requisitos técnicos conforme a norma ABNT 13818/1997 para os produtos do tipo BIIb e grés.

A classificação maior ou igual 3 da resistência ao manchamento significa que as manchas de ação penetrante (verde cromo), de ação oxidante (iodo) e de formação de película (óleo de oliva) devem ser removidas da placa esmaltada ao lavá-las com:

- um produto de limpeza forte (sabão abrasivo com pH entre 9 e 10 e escova rotativa por 2 min) – classe 3 - ou;
- um produto de limpeza fraco em água corrente (detergente com pH neutro e esponja macia)- classe 4 - ou;
- água quente por 5 minutos – classe 5.

A placa cerâmica após o ataque químico de agentes de uso doméstico e de agentes para tratamento de piscinas não deve apresentar efeitos visíveis – classificação A - ou, no máximo, se não esmaltada (unglazed – U) ser atacada somente na lateral em que foi cortada e, se esmaltada (glazed - G), pode até mudar seu aspecto acentuadamente sem a perda total ou parcial de sua superfície – classificação B.

#### **4.1 GRÉS (Bib)**

Grés designa o revestimento cerâmico de baixa absorção de água –  $0,5 < AA \leq 3,0\%$ . Sua massa, falando em termos populares, pode ser branca ou vermelha. Esta diferença na cor da massa é devida à quantidade de óxidos colorantes, dentre os quais se destaca o ferro.

Usualmente, a moagem empregada para a fabricação desse tipo de produto é a úmido. Após a moagem, segue os processos tradicionais de secagem e granulação por spray-drier, prensagem e monoqueima. Esse tipo de processo proporciona uma maior estabilidade dimensional do produto acabado. A estabilidade é requerida, pois as temperaturas de queima empregadas em sua fabricação são comparativamente altas e altas temperaturas geram maiores problemas dimensionais.

Grande parte da produção espanhola é composta por produtos classificados como grés. As fontes principais de matéria-prima da indústria espanhola de revestimentos de base vermelha estão localizadas na região de Valência (Villar del Arzobispo-Higueruelas), Castellón (San Juan de Moró) e Teruel (Galve) (BARBA et al., 2002). Além destas argilas vermelhas, a massa é complementada com pequenas adições de reciclado cru e/ou queimado da própria produção, areia, etc.

(ESCARDINO; ENRIQUE; RAMOS, 1976 apud SÁNCHEZ et al., 1996; ENRIQUE; AMORÓS, 1981 apud SÁNCHEZ et al., 1996; BASTIDA; BELTRÁN, 1986 apud SÁNCHEZ et al., 1996; BELTRÁN et al., 1988 apud SÁNCHEZ et al., 1996; SÁNCHEZ et al., 1990 apud SÁNCHEZ et al., 1996).

De uma forma geral, as argilas advindas das três regiões espanholas são compostas por quartzo (35-42%), illita (21-26%), caulinita (18-22%), compostos de ferro e titânio (7%) e feldspato (2-8%), seu principal contaminante é o carbonato (3-4%). Porém, para a fabricação do grés, a quantidade máxima de carbonatos na massa é 3% em peso (BARBA et al., 2002).

## **4.2 PORCELANATO**

A indústria de placas de revestimento já passou por diversas revoluções tecnológicas, a última é o avanço da produção do porcelanato. Países líderes de fabricação de revestimento, como a Itália e a Espanha, aumentam anualmente a produção de porcelanato.

Porcelanato esmaltado e porcelanato técnico são os termos que designam placas cerâmicas para revestimento 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 física e química. Sua estética é muito apreciada pelo mercado consumidor.

Uma composição característica deste tipo de produto contém 27 - 32% de argilas tipo illita-montmorillonita, 12 - 18% de caulim, 42 - 48% de feldspato, 5 - 10% de quartzo e 0 - 3% de talco. Estes valores, logicamente, dependem da pureza destas matérias-primas (BIFFI, 1997).

Há vários tipos de decorações e efeitos possíveis de se obter nos porcelanatos. Para isso, adicionam-se à própria massa, corantes, pigmentos e outros componentes ou ainda aplica-se uma camada de esmalte sobre o biscoito (esmaltação).

As matérias-primas usuais do porcelanato devem ser livres de óxidos colorantes. Entretanto, estas matérias-primas são mais escassas e nem sempre

suas minas se localizam perto do local das indústrias cerâmicas, o que aumenta o custo dessas. Estudos (PRADO, 2003; PEÑALVER et al., 2001) demonstraram a viabilidade do uso de argilas de queima vermelha na produção de pisos com AA inferior a 0,5%.

### **4.3 PISOS DE MÉDIA A ALTA ABSORÇÃO DE ÁGUA (BIIB)**

Esse tipo de revestimento possui uma absorção de água que varia entre 6 e 10%. Fundamentalmente, seu processo de fabricação consiste em moagem, que pode ser a úmido ou a seco, prensagem e queima. Esse é o principal produto fabricado do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes e os próximos subitens detalharão mais o pólo, esse tipo de produto e a matéria-prima.

#### **4.3.1 Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes**

O Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes é o principal produtor brasileiro de placas cerâmicas para revestimento. A produção brasileira de revestimentos em 2005 foi 568 milhões de m<sup>2</sup> (o Brasil é o quarto produtor mundial) e no Pólo de Santa Gertrudes neste mesmo ano foi de um pouco mais de 295 milhões de m<sup>2</sup> (ASPACER, 2006), ou seja, mais da metade da produção nacional.

##### **4.3.1.1 Histórico**

A região de Santa Gertrudes entrou no ramo cerâmico no início do século XX, quando começou a manufatura de tijolos e telhas. Na segunda metade

deste século, passou a produzir tubos e pisos cerâmicos não esmaltados, existindo a variedade vitrificada, o que gerou um grande retorno financeiro. Então, ocorreram investimentos e inovações tecnológicas e, a partir da década de 80, o Pólo fabrica placas cerâmicas através da moagem a seco, prensagem, esmaltação e monoqueima rápida. Desde então, há um contínuo aumento de produção e preocupação com a atualização tecnológica (MOTTA et al., 2004).

#### 4.3.1.2 Panorama Atual

Segundo Motta et al. (2004), no início de 2004, o pólo era formado por:

- 42 indústrias que fabricam placas cerâmicas do tipo Bllb por moagem via seca;
- 2 fábricas que produzem Bllb por moagem a úmido;
- 3 indústrias de peças especiais, como faixas e tozetos (moagem a úmido);
- 2 plantas que produzem artesanalmente placas extrudadas tipo cotto;
- 1 fábrica que produz, de forma intermitente, porcelanato por moagem a seco;
- Várias unidades de produtos decorativos (vasos) e estruturais (tijolos, blocos, lajes, telhas).

As 42 unidades fabris que produzem placas Bllb por moagem a seco utilizam exclusivamente como matéria-prima rochas sedimentares da Formação Corumbataí. As fábricas com moagem a úmido usam uma mistura de filito, talco, caulim, argilas plásticas, etc. E as que extrudam cotto, tijolos e telhas utilizam materiais da Formação Corumbataí e da Formação Tatuí (MOTTA et al., 2004). O único produtor de porcelanato da região em 2004 utilizava uma massa pronta produzida por um colorífico.

Em 2006, uma fábrica na região iniciou sua produção de porcelanato esmaltado de massa vermelha. Atualmente, muitas fábricas do Pólo têm projetos de implementar plantas industriais para a fabricação do porcelanato.

As indústrias e as minas que extraem as argilas da Formação Corumbataí se concentram principalmente em torno de três cidades: Santa Gertrudes, Rio Claro e Cordeirópolis. Há cerca de 20 minas no pólo que extraem 400.000 toneladas de

argila por mês. Parte da argila extraída abastece outras indústrias não pertencentes a este pólo. As reservas oficiais são de 160 milhões de toneladas, mas, na realidade, este número é maior (MOTTA et al., 2004).

As minerações preferem as porções estratigráficas basais da Formação Corumbataí, onde se encontram rochas maciças, laminadas, às vezes bandadas, ou variegadas de granulação mais fina. Porém, quase a totalidade da formação é aproveitada, com exceção às rochas muito intemperizadas ou muito contaminadas por veios de sílica e/ou carbonato, concentrações biogênicas, intrusões basálticas e intercalações de fácies eminentemente siltosas a arenosas (ZANARDO, 2003).

As minas tiveram que se adequar às novas regras da legislação mineral e ambiental. Fazem pesquisa mineral, quantificação da reserva, caracterização do minério, plano de aproveitamento econômico, plano de lavra, etc. Porém, estas não fazem da maneira mais adequada e, para minimizar as variações das propriedades da matéria-prima, extraem e misturam grandes quantidades de argila, o que nem sempre dá certo (MOTTA et al., 2004).

#### ***4.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS MASSAS DE GRÉS, PORCELANATO E O MATERIAL DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ***

Os fatores que interferem na densificação de massas cerâmicas são (ESCARDINO; AMORÓS; ENRIQUE, 1981): (1) composição química e mineralógica da massa; (2) distribuição granulométrica; (3) compactação a verde; (4) variáveis na curva de queima.

Na descrição acima, dos diferentes tipos de produtos de pisos cerâmicos, já foi brevemente relatado a composição característica de cada um desses produtos. A diferença das composições químicas e mineralógicas é melhor visualizada nas tabelas 1 e 2, respectivamente, onde se comparam as faixas percentuais destas através de exemplos de massas de porcelanato (BIFFI, 1997), matérias-primas usadas na fabricação de porcelanato vermelho (PEÑALVER et al., 2001), massas de grés espanholas (BARBA et al., 2002) e argilas de minas que exploram o topo e a base da Formação Corumbataí (ROVERI et al., 2006).



Peças de porcelanato com AA de 0,1% foram fabricadas a partir de argilas espanholas que apresentam cerca de 6% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Três argilas foram usadas para compor a massa. A composição química da massa está na tabela 1 e as composições mineralógicas destas matérias-primas estão descritas na tabela 2 (PEÑALVER et al., 2001). A temperatura de queima para obter produtos com baixíssima AA foi cerca de 30-35°C inferior à massa branca de porcelanato tradicional.

Segundo Barba et al. (2002), três regiões, Moró, Villar e Galve, são fontes de matéria-prima para compor a massa de produtos tipo grés na Espanha, sendo que a argila Moró perfaz 65 - 70% em peso dessa massa. Os autores relatam as composições químicas e mineralógicas destas argilas, os valores máximos e mínimos estão descritos nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Análise química de exemplos de massas de porcelanato, porcelanato vermelho, grés e de argilas de diferentes pontos estratigráficos da Formação Corumbataí, valores em porcentagem (BIFFI, 1997; PEÑALVER et al., 2001; BARBA et al., 2002; ROVERI et al., 2006).

Massa	Óxidos dos Elementos Químicos Maiores (%)								
	PF	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$
Porcelanato		68 - 71	17 - 20	Até 1		0,5 - 1		4 - 6	
Porcelanato Vermelho		66,1	19,7	6,3	0,9	1	1,1	0,5	3,5
Grés	4,6 - 6,3	59,4 - 60,2	19,2 - 23	6 - 7,7	0,6 - 1,1	0,6 - 1,8	0,8 - 1,2	0,2 - 0,4	3,4 - 5
Base da Fm. Corumbataí	2 - 3	67 - 69	14 - 14,5	5 - 5,5	0,6	0,5 - 1,2	1,6 - 1,9	2,7 - 3,1	~ 3,3
Topo da Fm. Corumbataí	5 - 9	60 - 66	11 - 13	3 - 4,5	0,4 - 0,6	2,6 - 8,8	2,7 - 3,5	2,4 - 2,9	2 - 3,4

Tabela 2. Composição mineralógica de exemplos de massas de porcelanato, porcelanato vermelho, grés e média de argilas de diferentes pontos estratigráficos da Formação Corumbataí (BIFFI, 1997; PEÑALVER et al., 2001; BARBA et al., 2002).

Mineral	Porcelanato	Porcelanato Vermelho	Grés	Base da Fm. Corumbataí	Topo da Fm. Corumbataí
Caulinita	12-18%	11-28%	18-20%	-	raro
Illita	27-32%	27-39%	22-26%	50-70%	35-55%
Montmorillonita		-	-	Até 5%	Até 5%
Clorita	-	-	0-1%	Até 5%	Até 5%
Feldspatos	42-48%	indícios	5%	Até 40%	Até 25%
Quartzo	5-10%	36-42%	38-42%	Até 20%	Até 25%
Carbonatos	-	0-3%	Até 3%	pouco	Até 15%
Compostos de Fe e Ti	-	5,5-6,5%	7%	Até 5%	Até 5%
Talco	0-3%	-	-	-	-
Interestratificados regulares/irregulares				Até 20%	Até 15%

O material da Formação (Fm.) Corumbataí apresenta heterogeneidade, principalmente na direção vertical, onde, em uma visão regional, se observam diferenças entre o material de jazidas que exploram o topo estratigráfico da formação e de jazidas que exploram a base. Um trabalho já foi escrito sobre essas diferenças (ROVERI et al., 2006), onde se mostrou exemplos de análises químicas de litotipos que estão localizados na base e no topo da formação.

A Formação Corumbataí é formada, em ordem decrescente de conteúdo, por illita, feldspatos alcalinos, quartzo, hematita, carbonatos (calcita e dolomita), clorita, filosilicatos interestratificados, montmorillonita, caulinita nos níveis superficiais mais alterados, zeólitas (especialmente analcima) em alguns níveis ou vênulas e fosfato de cálcio (apatita) na forma de nódulos e concentrado em níveis fossilíferos. Estes minerais são identificados através de difração de raios X, bem como, por estudos microscópicos. Outros minerais presentes em menor quantidade e muito dispersos podem ser identificados através de análise petrográfica, a exemplo da biotita, muscovita, clorita detrítica, zircão, turmalina, estaurolita, granada, restos fósseis, óxidos/hidróxidos de ferro, titânio, manganês (detríticos e neoformados), hidróxidos de ferro amorfos, geração de montmorillonita ao longo dos planos de estratificação, etc. (ZANARDO, 2003).

Portanto, as massas usadas para fabricar cada tipo de produto (porcelanato, BIb, BIIb) têm certas composições e estas geralmente variam dentro de certos limites. Isto porque as interações dos componentes das massas diferem e geram produtos com características próprias.

O diagrama de gresificação é a representação gráfica da variação da absorção de água e da retração linear com a temperatura de queima. É uma ferramenta eficaz para definir zonas de temperatura e massas para fabricar determinado tipo de placa cerâmica. A figura 2 compara diferentes tipos de massas. Massas de queima vermelha densificam-se em temperaturas inferiores às de massas brancas e há uma inversão na curva da retração linear, ou seja, a partir de certo ponto, a retração de massas vermelhas começa a diminuir (na realidade, as peças incham). Massa de grés branco espanhola é mais fundente do que a massa de porcelanato. A maior refratariedade das massas brancas é devido ao mais alto teor de quartzo e caulinita (GARCÍA et al, 1998).

A vitrificação da cerâmica ocorre em duas fases. A primeira consiste na redução da porosidade aberta até valor nulo, assim sendo, a peça retrai. Dois efeitos

contrapostos ocorrem na segunda fase: os poros fechados tendem a diminuir de tamanho e desaparecer graças à sinterização via fase líquida e, ao mesmo tempo, aumentam de tamanho por causa da expansão dos gases inclusos nestes. Enquanto a tensão superficial da fase líquida é superior à pressão dos gases inclusos, a retração da peça aumenta (isto ocorre até a chamada temperatura de máxima densificação); em temperaturas superiores, a retração diminui e a porosidade aberta e a absorção de água não se alteram (KINGERY, 1976 apud ESCARDINO; AMORÓS; ENRIQUE, 1981; AMORÓS et al., 1990). Mas, se a temperatura de queima for excessivamente mais elevada que a máxima densificação, a AA pode aumentar, pois a viscosidade da fase líquida é tão baixa que permite a saída de parte dos gases inclusos, abrindo os poros (AMORÓS et al., 1990).

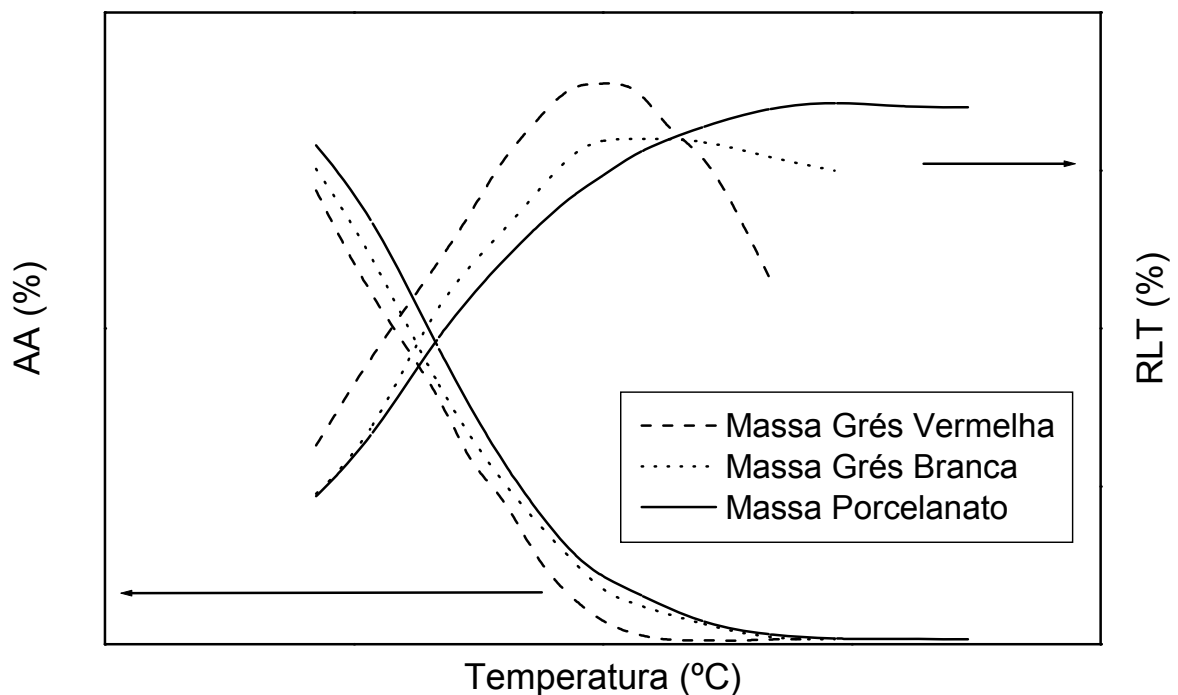


Figura 2. Diagrama de gresificação de diferentes composições de massas (baseado em GARCÍA et al., 1998; BARBA et al., 2002).

A partir do ponto que a retração diminui, a peça incha e é caracterizada a super-queima. Em temperaturas ainda mais elevadas pode ocorrer a deformação piropiástica. A deformação piropiástica é devida à formação de um excesso de fase líquida durante a sinterização ou a uma baixa viscosidade dessa fase; o que pela própria força peso pode deformar a placa, gerando problemas de formato e dimensão das peças. Pisos com baixa absorção de água (grés ou porcelanato) são

mais afetados por este fenômeno, pois são queimados em temperaturas mais próximas ao ponto de inversão da inclinação da curva de retração (GARCÍA et al., 1998). Os problemas de instabilidade dimensional do porcelanato são resultados de uma incorreta prensagem e/ou queima (ESCARDINO; AMORÓS; ENRIQUE, 1981; AMORÓS, 1987 apud AMORÓS et al., 2004; BAGÁN, 1991 apud AMORÓS et al., 2004; ORTS, 1991 apud AMORÓS et al., 2004; AMORÓS et al., 1984 apud AMORÓS et al., 2004; BAGÁN et al., 1990 apud AMORÓS et al., 2004; AMORÓS et al., 1993 apud AMORÓS et al., 2004).

A inclinação das curvas de retração de grés branco é mais suave e sua deformação pirolástica é menor do que o grés vermelho (GARCÍA et al., 1998).

O intervalo de temperatura onde a porosidade aberta é nula e a retração não diminui é a faixa ideal de queima do porcelanato. Este intervalo deve ser maior que as variações de temperatura que comumente acontecem dentro do forno cerâmico. Este intervalo é bem diferente para a massa de queima branca e massa de queima vermelha. A viscosidade da fase líquida da massa branca não diminui radicalmente com o aumento da temperatura, o intervalo encontrado por Escardino, Amorós e Enrique (1981) foi de 40°C. O intervalo ótimo de queima da massa vermelha é muito menor, quase inexistente segundo os mesmos autores.

A fase líquida viscosa de massas de grés vermelho começa a se desenvolver em temperaturas de 900-1000°C (ESCARDINO et al., 1985).

A sinterização do porcelanato segundo Zanelli et al. (2004) pode ser dividida em 3 etapas: (1) até 1000°C, o principal mecanismo atuante na sinterização é a difusão superficial, a superfície específica das partículas diminui radicalmente, o tamanho da peça varia pouco, os argilo-minerais se decompõem, fase amorfa é formada e esta, posteriormente (acima de 1000°C), se transformará em mullita e/ou fase vítrea; o ponto eutético quartzo e feldspato é em torno de 990°C; (2) Entre 1100 e 1200°C, a sinterização ocorre via fase líquida, esta é a principal fase onde ocorre a densificação (fechamento dos poros), a dissolução do quartzo aumenta e as quantidades de mullita e fase vítrea se mantêm aproximadamente constantes; (3) Acima de 1200°C, a peça expande devido ao aumento da pressão interna dos gases inclusos nos poros que ultrapassa a tensão externa.

A taxa de vitrificação (preenchimento dos poros abertos) aumenta progressivamente até 1200°C, porém próximo a 1150°C atingi-se a máxima retração que fica constante por mais ou menos mais 40°C. Isto acontece, pois o quartzo e

feldspato formam um ponto eutético se transformando em fase líquida e esta fase possui uma densidade baixa. Então, há duas forças contrapostas: uma que aumenta o volume do corpo devido a menor densidade da fase líquida e, outra, que diminui esse volume por causa do preenchimento dos poros (ZANELLI et al., 2004).

#### **4.5 DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA**

A susceptibilidade à ocorrência da deformação piropoplástica depende principalmente da composição da massa cerâmica, uma vez que essa influi nos mecanismos de sinterização – temperatura de formação de fase líquida, quantidade de fase líquida, viscosidade dessa fase.

Há uma relação entre a viscosidade da fase líquida e a retração de queima dos porcelanatos, pois, quanto menor a viscosidade, maior é a retração. Zanelli et al. (2004) baseados em seus resultados acreditam que a viscosidade da fase líquida influi mais sobre a taxa de densificação do que a quantidade de fase líquida formada.

Minerais como illita, hematita e carbonatos aumentam a deformação piropoplástica (BROWNELL et al., 1976 apud ESCARDINO; AMORÓS; ENRIQUE, 1981; BALAGUER SALES et al., 1990). Estes minerais estão mais comumente presentes nas massas vermelhas, como demonstra a tabela 2.

A illita diminui a viscosidade da fase líquida (BROWNELL et al., 1976 apud ESCARDINO; AMORÓS; ENRIQUE, 1981; BALAGUER SALES et al., 1990). Fase líquida de baixa viscosidade gera, na prática, um intervalo de temperatura pequeno onde a cerâmica não expanda ou deforma e também apresenta baixa porosidade.

A illita se comporta de duas maneiras, tanto funciona como fundente (diminuindo a temperatura de queima para obter produtos gresificados e formando fase líquida rica em potássio) e como mineral formador de fase cristalina (FERRARI et al., 2005; ZANELLI et al., 2004). Este comportamento foi verificado em testes feitos com material predominantemente illítico da Hungria. Ferrari et al. (2005) identificaram illita (62-70% em peso), quartzo (21-27%), estratificado illita-esmectita (6-7%) e feldspato potássico (2-5%) neste material. Após a queima a 1180°C desse

material, havia fase amorfa, quartzo e feldspato potássico residuais e as seguintes fases neoformadas:  $\delta$ -alumina, mullita e plagioclásio, o que demonstra o comportamento híbrido da illita. Mas, quanto maior o conteúdo de illita, maior é a quantidade de fase amorfa e menores são as quantidades de quartzo residual e de mullita neoformada (FERRARI et al., 2005).

As reações de decomposição da illita são: a aproximadamente 130°C, a illita perde água adsorvida; entre os 400 e 550°C, a água estrutural é quase eliminada; entre 800 e 850°C há uma consolidação da estrutura da illita; acima de 850°C ocorre a formação de espinélio; posteriormente se forma a hematita e, acima de 950°C, o coríndon começa a cristalizar. Os primeiros traços de fusão durante o aquecimento da illita ocorrem a 1050°C, a quantidade de fase líquida aumenta continuamente até 1450°C quando não há mais nenhuma fase cristalina. Assim que a fusão começa, as três fases cristalinas (espinélio, hematita e coríndon) se dissolvem no fundido e reagem com a sílica para formar mullita. A quantidade de mullita aumenta até 1200°C, temperatura que este mineral começa a se dissolver no líquido (BARBA et al., 2002).

A hematita ( $2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) se decompõe em magnetita, wustita e oxigênio ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ , e  $\frac{1}{2}\text{O}_2$ ), aumentando a pressão dos gases inclusos nos poros e levando à deformação piropilástica (SANDROLINI, 1976 apud ESCARDINO; AMORÓS; ENRIQUE, 1981; AMORÓS et al, 1990). A decomposição da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) em formas reduzidas liberando  $\text{O}_2$  ocorre em 1100-1150°C (BARBA et al., 2002).

A presença de cálcio e magnésio na massa também reduz o intervalo de queima e aumenta a deformação piropilástica dos pisos, pois os elementos alcalinos-terrosos diminuem rapidamente a viscosidade da fase líquida. Matérias-primas que contenham mais de 3-5% de carbonato de cálcio não são propícias para a fabricação de grés. Além da influência negativa na queima, esta impureza gera defeitos pontuais se seu tamanho é superior a 100  $\mu\text{m}$  (SÁNCHEZ et al., 1996).

O talco, rico em magnésio, diminui a temperatura de sinterização de massas de porcelanatos e reduz a viscosidade da fase líquida. Tanto que, este mineral é recomendado para ser adicionado em massas porcelanatos super brancos. Nessas massas, parte das argilas ricas em illita é substituída por caulim e silicato de zircônio. Isto torna as massas mais refratárias, então, para reduzir a temperatura de máxima densificação para patamares iguais aos da massa padrão de porcelanato é adicionado até 2% de talco. A redução da temperatura de formação de fase líquida é

devida a um ponto eutético formado por talco e feldspato (GARCÍA-TEN; QUEREDA; SABURIT, 2002). Formulações com mais de 3% de talco são mais suscetíveis à deformação piropiástica (GARCÍA-TEN et al., 2001; GARCÍA-TEN; QUEREDA; SABURIT, 2002).

García-Ten, Quereda e Saburit (2002) calcularam o intervalo da máxima temperatura de queima, onde o produto está totalmente gresificado (máxima densificação) e não ocorre a super-queima e/ou a deformação piropiástica. O intervalo de uma massa de porcelanato padrão, porcelanato super branco e porcelanato com talco foi de aproximadamente 30°C. As densidades aparentes dos produtos se reduziram no máximo em 0,01g/cm<sup>3</sup> ao variar os 30°C calculado. A tensão superficial da fase líquida formada a partir de composições com talco é maior do que as que não contêm talco, isto leva a um pequeno aumento da densidade aparente das peças cerâmicas.

Espodumênio, aluminossilicato de lítio, também foi usado como fundente para compor uma massa de porcelanato super branco (GINÉS et al., 2004), o percentual foi de 2,5%.

O boro também possui alta capacidade de formar fase líquida, portanto ao adicioná-lo em porcentagens maiores de 1% como fundente em massas de porcelanato, a porosidade fechada após a queima aumentou (PAULA; ALBERS; BALDO, 2002)

A viscosidade da fase líquida varia conforme a composição do fundente e da temperatura. A figura 3 demonstra essas variações para diferentes tipos de feldspatos, o principal fundente da massa branca. A viscosidade da fase líquida formada por feldspatos ricos em potássio é maior do que a composta por uma mistura de sódio e potássio, que por sua vez, é ligeiramente superior a de fundentes majoritariamente sódicos a uma determinada temperatura (ZANELLI et al., 2004). Mas, segundo Barba et al. (2002), a mistura de ortoclásio e albita gera uma fase líquida menos viscosa do que a formada a partir de albita pura.

A redução progressiva da viscosidade da fase líquida com a temperatura é mais pronunciada em feldspatos com maiores teores de potássio. Pois, a própria fase líquida modifica sua composição química com o aumento da temperatura, afetando assim sua viscosidade. A variação da composição química da fase líquida formada quando o fundente é rico em K é relativamente alta (ZANELLI et al., 2004).

Como já foi dito, de uma maneira geral, a variação da AA e da retração linear (RL) com a máxima temperatura de queima é mais suave nas massas de queima branca do que nas de queima vermelha, se a densificação das duas for igual. Mas, a adição de matérias-primas adequadas, como argilas caulínicas, desgrassantes (quartzo, feldspato) à massa vermelha pode levar a uma variação da AA e da RL similar a da massa branca (ESCARDINO et al., 1993).

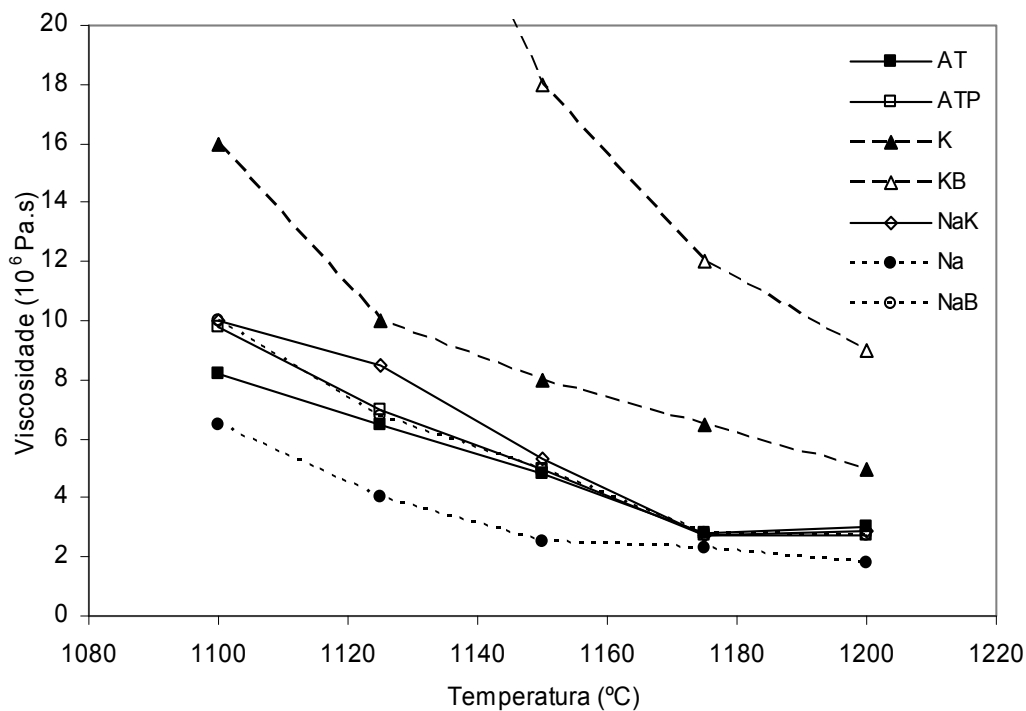


Figura 3. Viscosidade da fase líquida calculada em função da temperatura e da composição química do feldspato. AT e ATP são duas massas industriais de porcelanato, Na e NaB são composições cujo o feldspato é primordialmente sódico, K e KB são massas que contêm feldspatos primordialmente potássicos e NaK contém um mistura sódio e potássio (ZANELLI et al., 2004).

A fase líquida gerada na massa branca é rica em sílica e alumina e por isso sua viscosidade é maior e menor é sua piroplasticidade. Assim, matérias-primas acima citadas (argilas caulínicas, desgrassantes, etc.) que são ricas em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reduzem a susceptibilidade à deformação piropiástica da massa vermelha.

Ao mesmo tempo, em massas contendo caulinita ocorre a cristalização de mullita, essa fase mineral proporciona estrutura à cerâmica, reduzindo a deformação piropiástica.



Para uma mesma composição, outros fatores influenciam a deformação piropoplástica: distribuição granulométrica das partículas, a compactação do corpo a verde, as condições de queima.

As principais causas de diferenças dimensionais de revestimento cerâmico dependem do tipo de produto (AMORÓS et al., 2004):

- Para produtos monoporosos, a causa essencial é variação na temperatura durante a etapa de pré-aquecimento (800 e 950°C);
- Para produtos Blb ou Blla, seja de base branca ou base vermelha, a variação dimensional é causada tanto por diferenças da porosidade dos corpos verdes como por alterações da máxima temperatura de queima;
- Para porcelanatos, a compactação, que apresenta correlação direta com a densidade a verde - é a principal influência na retração linear.

Escardino et al. (1985) e Roveri et al (2000) concluíram que a deformação piropoplástica diminui com o aumento da densidade de prensagem de corpos com a mesma absorção de água, uma vez que estes corpos já apresentam menor porosidade por estarem mais compactados. Uma variação de 0,05g/cm<sup>3</sup> na densidade aparente a seco faz que a retração de queima aumente ou diminua 0,4-0,5% em peças de grés e 0,7-0,9% em porcelanatos (SÁNCHEZ et al., 1990).

A redução da temperatura de queima e do patamar de queima e o aumento da velocidade de aquecimento do forno diminuem a deformação, pois quanto maior o tempo e a temperatura, maior será a quantidade de fase líquida formada e/ou menor será sua viscosidade (ROVERI et al., 2000). Por outro lado, peças queimadas com tempo de patamar maior (menor temperatura máxima) deformam ligeiramente menos do que as queimadas mais rapidamente e em temperatura mais alta, sendo as AAs iguais nos dois casos (ESCARDINO et al., 1985).

Portanto, a fabricação de produtos de baixa porosidade por algumas indústrias do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes barrará a princípio na dificuldade de usar a matéria-prima da região de Rio Claro. Estudando o comportamento das argilas da região, utilizando como ferramenta diagramas de gresificação, se atentando à variabilidade composicional da Formação Corumbataí, entendendo os processos que ocorrem durante a sinterização, bem como pesquisando a mudança de comportamento destas através de adição de outras matérias-primas e algumas variáveis tecnológicas, poder-se-á sugerir alternativas para o uso do material da

região de Santa Gertrudes em massas de produtos de baixa absorção de água. A consolidação da tecnologia de produção destes tipos de placas (grés e porcelanato) a partir de argilas da Formação Corumbataí abrirá mercado para as indústrias Pólo sem encarecer muito sua massa. Desta forma, estas indústrias poderão agregar valor aos seus produtos.

## **4.6 MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS**

### **4.6.1 Formação Corumbataí**

A Formação Corumbataí faz parte da grande Bacia do Paraná. Sua deposição ocorreu no Permiano. Sobrepõe-se de forma concordante à Formação Irati, é sobreposta pelas Formações Pirambóia e Rio Claro de forma discordante e é recortada e interposta por intrusões de diabásio da Formação Serra Geral.

A formação apresenta uma espessura da ordem de 100 metros na região de Rio Claro. Da base para o topo identifica-se, segundo Roveri et al. (2006):

- um estrato descontínuo de siltito argiloso de coloração cinza esverdeada ou, por oxidação, creme ou avermelhada;
- siltito argiloso maciço vermelho a roxo-castanho;
- pacote laminado e finamente bandado formado por intercalações de siltitos e limo argilosos;
- camadas com intercalações maiores e mais freqüentes de siltitos arenosos;
- pacotes decimétricos a métricos de limo argiloso e argilitos intercalados com siltitos arenosos e raros bancos de carbonatos e coquinas, às vezes silicificados.

As seções apresentam um empilhamento grano - crescente ascendente (aumento da quantidade de fração areia da base para o topo), o que evidencia que a base da Formação Corumbataí foi formada por processos de decantação de maré de baixa energia (Assembléia Maciça), o centro por processo de maré de baixa energia em um nível mais raso com laminações incipientes (Assembléia Siltito

Laminado) e, o topo, por marés de alta energia (Assembléia Intercalada) (CHRISTOFOLETTI, 2003).

Em toda Formação Corumbataí aparecem níveis descontínuos milimétricos a decimétricos de bone bed e veios milimétricos a centimétricos de quartzo e carbonato.

Seus principais argilominerais são illita e esmectita, que segundo Souza et al. (1997) podem se degradar em caulinita por processos de lixiviação supérgena. Estudos mais recentes indicam a presença de clorita (ZANARDO et al., 2006). Provavelmente, muitos dos argilo-minerais da Formação Corumbataí identificados como caulinita em trabalhos mais antigos, na verdade, são cloritas.

As illitas normalmente apresentam dimensões máximas superiores a 10  $\mu\text{m}$ , chegam a constituir mais de 75% do volume de alguns níveis e menos de 10% em outros níveis de pequena espessura e representatividade, sendo que nos níveis basais o teor médio fica pouco acima de 50%. A albita ocorre como cimento e chega a ser a fase dominante em certos estratos. O tamanho do quartzo detrítico é no máximo de 130  $\mu\text{m}$ . Os clastos terrígenos, representados principalmente por quartzo, feldspatos, minerais opacos, muscovita, biotita e clorita, nos estratos mais arenosos, quando são mais freqüentes, sua quantidade chega a 25% do volume; e a proporção de quartzo/feldspato é de 5 partes de quartzo para 2 a 3 de feldspato (geralmente microclínio). Os carbonatos aparecem como cimento e veios. A hematita como concentrações de minúsculos cristais e como filetes. Os intraestratificados são formados por illita com clorita. A montmorillonita se forma através de processos de alteração supérgena e se concentram nas porções superiores da cava. A caulinita só é presente em materiais muito alterados por processos de lixiviação e é observada em poucas jazidas (ZANARDO, 2003).

Ocorrem variações de composição na horizontal e principalmente na vertical. A variação na vertical é evidenciada por laminações e bandamentos.

Prado (2003) usou, em escala laboratorial, argilas da Formação Corumbataí na produção de porcelanato. Após a queima destas a 1030°C, a pesquisadora identificou através de difração de raios X as seguintes fases cristalinas: quartzo, hematita e, na argila com maior conteúdo de feldspato, albita. Todos esses minerais são residuais da composição inicial das argilas. Prado (2003) concluiu que materiais da Formação Corumbataí que proporcionalmente contém maior conteúdo de

feldspato e, conseqüentemente, menor teor de illita são mais apropriados para a fabricação de porcelanato.

Em sua tese de doutorado, Christofolletti (2003) fez um modelo de classificação geológica e tecnológica das argilas da Formação Corumbataí. Estudou diversas minas da região de Rio Claro, onde coletou amostras que foram caracterizadas litológica, mineralógica, química e fisicamente. Esta caracterização foi usada para a escolha dos níveis que foram estudados nesta pesquisa.

Os aditivos agem de forma específica na massa dependendo de sua natureza. Atuam em diversas etapas durante a fabricação da placa cerâmica.

Ao aumentar o número de matérias-primas em uma massa cerâmica diminui-se o efeito negativo da variação composicional de cada matéria-prima sob a massa.

#### **4.6.2 Feldspato e Quartzo**

Desplastificantes são minerais que melhoram a compacidade da peça crua, o que posteriormente diminui a retração linear de queima (RLQ). Os desplastificantes, dependendo de sua distribuição granulométrica, também aumentam a permeabilidade da peça o que facilita secagem e as saídas de gases durante a queima. Os principais desplastificantes são quartzo, feldspato, carbonatos e talco.

Os feldspatos em baixas temperaturas de queima diminuem a retração linear e a absorção de água, pois ao atuarem como desplastificantes aumentam a compacidade da peça a verde. Também reduzem a perda ao fogo. As temperaturas de fusão teóricas do feldspato variam (1075-1180°C) dependendo da composição do feldspato, se a massa cerâmica for mais refratária, esta matéria-prima passa a ser o principal fundente. O feldspato contém elementos alcalinos (Na, K, Li...) ou alcalinos terrosos (Ca) e estes elementos interferem nas características da fase líquida formada durante a sinterização (BARBA et al., 2002).

O mesmo efeito do feldspato em baixas temperaturas é sentido ao adicionar quartzo à massa cerâmica, o motivo é o mesmo: maior compacidade e menor perda ao fogo. Mas, em temperaturas mais altas, o quartzo funciona como material inerte,

portanto, sua adição aumentará a AA, reduzirá a RL e a variação desses parâmetros físicos será menor em queimas em temperaturas elevadas (BARBA et al., 2002).

Parras et al. (1996) estudaram três argilas de xistos intemperizados do Ordoviciano, da província da Ciudad Real (Espanha central), com vistas em seu emprego em placas para grés vermelho e estabeleceu a influência de se adicionar outras três matérias às amostras argilosas, dentre elas, uma areia quartzosa e uma areia quartzo-feldspática. O ciclo de queima foi lento, velocidade de aquecimento de 200°C/h e tempo de patamar na máxima temperatura de 2 horas, esta variou entre 900 e 1250°C. A adição de 20% da areia quartzosa às argilas fez que com a massa ficasse mais refratária (50°C a mais). E a adição de areia quartzo-feldspática diminuiu a retração linear e manteve a AA menor que 0,5% na mesma temperatura de queima das argilas puras.

Em outro trabalho deste mesmo autor principal (PARRAS et al., 1995a apud PARRAS et al., 1996), estas mesmas matérias-primas foram processadas por monoqueima rápida (taxa de aquecimento de 20°C/min, tempo de patamar 6 min) e as características descritas anteriormente dos corpos queimados foram alcançadas em temperaturas de 1200-1250°C, ou seja, um pouco superiores em relação à queima lenta.

A principal rocha fonte de feldspato é o pegmatito, onde, geralmente, se encontram cristais de grande dimensão e alta pureza, porém várias outras rochas também são fontes de feldspato, como os granitos, os alaskitos, gnaisses pobres máficos e arcósios. No Brasil, as extrações de feldspatos se restringem a pequenos corpos de pegmatitos, sendo que nos últimos anos iniciou-se a obtenção de feldspato de granitos e granitóides. Esta baixa ocorrência e o alto consumo deste mineral pelas indústrias tornam o preço caro. A indústria cerâmica brasileira muitas vezes substitui os feldspatos por filitos e, também, procura por feldspatos em outras rochas, além do pegmatito. Motta et al. (1999) testaram a eficiência de um granito milonitizado da região de Piedade-SP como fonte de feldspato para ser utilizado na indústria de revestimento cerâmico, essa rocha é composta por quartzo, feldspato e sericita/muscovita e, principalmente, em rochas mais alteradas ocorre caulinita. Este material apresentou boa defloculação, ou seja, é possível incorporar esta matéria-prima em massas moídas a úmido e seu desempenho na placa cerâmica para revestimento também foi bom, sendo que os corpos-de-prova queimados apresentam colorações do branco ao marrom. Esse mesmo pesquisador, também

demonstrou a viabilidade de utilização de feldspato de ortognaisse alaskítico da região de Guaxupé (MG) e de arcósios da Formação Eleutério, região de Itapira (SP) (MOTTA, 2000).

O porcelanato é composto por uma matriz vítrea de natureza feldspática, contendo fases cristalinas dispersas. O quartzo é a fase cristalina majoritária, mais de 70% do quartzo inicial permanece não dissolvido no produto final devido aos rápidos ciclos de queima. Portanto, a quantidade e a característica do quartzo são os principais determinantes na microestrutura e nas propriedades mecânicas do porcelanato. O aumento da quantidade de quartzo leva a um aumento da microdureza. Mas, ao mesmo tempo em que o quartzo possui um efeito estruturante na cerâmica, o aumento de seu teor na composição leva decréscimo da homogeneidade microestrutural. Assim, a resistência ao desgaste é máxima em uma massa que contém aproximadamente 30% de quartzo. Maior percentual de quartzo também aumenta o tamanho e volume dos poros e as trincas, diminuindo, assim, o brilho da superfície (SÁNCHEZ et al., 2002a). No estudo desses pesquisadores não se observou correlação entre a dureza de Vickers e o tamanho de partícula do quartzo, porém, a resistência ao desgaste e o brilho diminuíram com o aumento do tamanho de partícula do quartzo, pois a interação entre a matriz vítrea e partículas de pequeno tamanho é maior. Tamanhos de grãos de quartzo maiores geram maior quantidade de trincas e poros (SÁNCHEZ et al., 2002a), as trincas se localizam no interior e ao redor das partículas de quartzo.

#### **4.6.3 Diabásio**

Por diabásio se entende material rochoso magmático com composição basáltica (baixo teor de  $\text{SiO}_2$  - 45 a 52%), seus principais minerais são plagioclásio e piroxênios. A diferença entre o diabásio e o basalto reside na natureza da colocação desses materiais, o primeiro intrusivo e o segundo extrusivo, fato que normalmente reflete na granulação de seus constituintes devido às diferenças no processo de cristalização. O diabásio possui granulação, normalmente, mais grossa do que os basaltos.

Não é comum a incorporação de diabásio em massas para a fabricação de placas cerâmicas para revestimento. Portanto, não há muitos estudos sobre a influência dessa matéria-prima na sinterização dos corpos cerâmicos, principalmente sob o aspecto de sua influência na sinterização. Porém, o comportamento do basalto durante a cristalização do magma já é conhecido.

A temperatura  $T_{\text{liquidus}}$  (temperatura onde todo o sólido se liquefaz) do magma basáltico é superior aos dos outros magmas mais ricos em sílica –  $T_{\text{liquidus}}$  do magma basáltico é em torno de 1000-1200°C (TEIXEIRA et al., 2000). E a viscosidade do magma basáltico é menor do que a dos outros.

Assim, ao incorporar diabásio à massa cerâmica, provavelmente, ele pode tanto atuar como um refratário ou como fundente. Pois, em massas de grés vermelho, o início da sinterização é em torno de 900-1000°C (Escardino et al., 1993), mas, o início da sinterização de massas ricas em caulinita e pobres em cálcio, magnésio e ferro ocorre em temperaturas mais altas. Mas, a viscosidade da fase líquida formada durante o processo de sinterização provavelmente diminuirá.

Um exemplo onde foi adicionado basalto a uma massa de piso com a função de atuar como fundente está descrita no trabalho de Naga, Salan e Abd Elaziz (1993). Os autores concluíram que é possível fabricar pisos com mínima quantidade de poros fechados a partir de massas compostas por 30% de basalto, 20% de uma argila refrataria silicosa e 50% de argilas ricas em montmorillonita. A faixa de temperatura de queima foi estreita.

Gaspar Jr. (2003) analisou a adição de novas matérias-primas às argilas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes. O autor coletou amostras para ser sua matéria-prima base na mina Sartori (Rio Claro – SP), fez uma massa composta pelos três níveis identificados nesta mina. A esta massa base adicionaram nas proporções de 5, 10 e 15% os seguintes materiais: um quartzo-filito, dois granitos do complexo Itu, um tipo de granito do Complexo Granitóide São Roque, um diabásio, um gnaiss e um quartzito do Complexo Itapira e uma argila da Formação Tatuí. Dentre essas misturas, destacam-se as aditivadas com diabásio e gnaiss. As amostras compostas pela massa base e por mais de 8% diabásio ou gnaiss geraram corpos-de-prova queimados a 1120°C com AA e módulo de resistência à flexão (MRF) adequados a placas cerâmicas do tipo B1a segundo a antiga classificação da ABNT (ABNT, 1997). Este percentual de 8%, provavelmente, foi estimado pelo autor.

O diabásio testado é a fração mais fina, gerada na moagem de um leucodiabásio da mineração Cavinato (Limeira-SP), fração esta que era descartada e atualmente é utilizada como implemento agrícola e na pavimentação de estrada. Este mesmo material também já foi utilizado em pesquisa sobre porcelanato (PRADO, 2003).

Prado (2003) adicionou às argilas da Formação Corumbataí 15, 25 e 35% de diabásio e de basalto. As massas compostas por argila e diabásio necessitam ser queimadas em temperaturas 20-40°C superiores às necessárias na queima das argilas puras, a absorção de água continua abaixo de 0,5% e os problemas de deformações das peças que ocorriam por causa da super-queima diminuíram.

#### **4.6.4 Caulim**

O diagrama de gresificação de uma caulinita apresentado por Barba et al. (2002, p.258) mostra que a AA e a RL variam com a temperatura até aproximadamente 1200°C, esses parâmetros ficam constantes até aproximadamente 1260°C. A viscosidade da fase formada a partir de argilas caulínicas não diminui tão bruscamente com o aumento da temperatura e o conteúdo dessa fase líquida também é menor do que os desenvolvidos a partir de argilas illíticas.

A caulinita sofre transformações com o aquecimento e forma uma nova fase mineralógica, a mullita. A mullita e o menor conteúdo de elementos químicos alcalinos proporcionam maior estabilidade à fase líquida (BARBA et al., 2002). Acima de 470°C a caulinita perde sua água estrutural e parcialmente sua cristalinidade formando uma fase amorfa e metaestável denominada metacaulim. A 980°C esta fase se transforma em espinélio, mullita ortorrômbica, aluminossilicato amorfo e sílica amorfa. A fase majoritária é espinélio (de 30 a 40%). Entre 1150 e 1250°C, o espinélio se transforma em mullita e, acima de 1250°C a mullita se cristaliza e cresce lentamente a partir da fase amorfa de aluminossilicato. A mullita formada a partir de espinélio é denominada mullita primária e não beneficia a resistência mecânica do produto final. Por outro lado, a mullita formada a partir da fase amorfa é conhecida



como mullita secundária e, seus cristais têm formato de agulha, o que reforça a resistência mecânica (BARBA et al., 2002).

Comparando três argilas espanholas de queima vermelha – quadro 3- (ESCARDINO; AMORÓS; ENRIQUE, 1981), a argila que continha mais caulinita foi que apresentou maior intervalo de queima. A retração linear desta argila, que é oriunda de Gavilanes, foi maior do que as outras argilas, pois seu conteúdo de quartzo era menor e apresentava uma maior quantidade de partículas finas.

Quadro 3. Compilação das propriedades de 3 argilas espanholas estudadas por Escardino, Amorós e Enrique (1981).

Propriedade	Região proveniente da argila		
	Moró	Villar	Gavilanes
% de partículas < 10µm	50%	70%	80%
Mineralogia	Quartzo, illita e um pouco de caulinita	Quartzo, illita e um pouco de caulinita	Caulinita, illita, quartzo e goethita
SiO <sub>2</sub>	60,5%	56,86%	53,15%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,90%	22,91%	26,81%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,89%	6,91%	7,32%
Cão	0,90%	0,62%	0,36%
MgO	0,56%	1,02%	0,22%
Na <sub>2</sub> O	0,12%	0,18%	0,96%
K <sub>2</sub> O	3,15%	4,31%	2,88%
TiO <sub>2</sub>	0,87%	0,76%	1,02%
RL	Baixa – 6%	Mediana – 6,2%	Maior – 6,8%
Temperatura com AA nula	A peça incha antes que a AA se anule, por causa da reação da hematita para magnetita	1140°C	1130°C
Intervalo de queima		Estreito	Mais amplo

#### 4.7 PROCESSO DE FABRICAÇÃO CERÂMICA

O processo de fabricação cerâmica é composto por diversas fases:

- preparação das matérias-primas – pré-beneficiamento e moagem;
- conformação e secagem das placas;
- queima ou queimas com ou sem esmalte;
- possíveis tratamentos adicionais;
- classificação e embalagem.

#### **4.7.1 Pré-beneficiamento – Secagem, Britagem, Sazonamento, Dosagem de Matérias-primas**

O material da Formação Corumbataí é explotado, através de desmonte por detonação e/ou retirado da mina por pás escavadeiras e caminhões, britado, espalhado em pátios para a secagem ao sol e armazenado em barracões. A extração da argila é feita com pouco controle dos diferentes litotipos das argilas. Algumas vezes é necessário o uso de secadores artificiais para reduzir a umidade das argilas para teores de aproximadamente 3%. O volume estocado nos barracões é grande. Dos barracões o material é levado para os moinhos. Muitas empresas cerâmicas de Santa Gertrudes possuem sua própria mina. As indústrias misturam no máximo três fontes de argila.

A extração das matérias-primas para a indústria de grés espanhola é diversa; depósitos de argila que são contínuos e de grande porte, como a argila Moró e Galve, são explotados por uma única empresa, outros depósitos que não são contínuos e nem uniformes são explotados por diversas minerações de pequeno porte e, para garantir uma maior uniformidade da matéria-prima, as indústrias de revestimento compram e misturam materiais de diversas minerações (BARBA et al, 2002).

As fontes das matérias-primas do porcelanato são de diferentes lugares. Os materiais chegam na fábrica onde é feito um controle de qualidade e são estocados. Na moagem a úmido contínua, as matérias-primas são pesadas nas proporções pré-definidas da composição da massa. A massa é misturada e estocada em silos que alimentam o moinho. A estocagem em silos é benéfica para a homogeneização e constância da composição da massa.

#### **4.7.2 Moagem**

A moagem é a etapa inicial dentro da fábrica no processo de fabricação de revestimento cerâmico. Basicamente, a moagem reduz os tamanhos das partículas e

homogeneíza os diversos materiais presentes na massa cerâmica. Quanto mais eficaz a moagem, menor será o tamanho das partículas e maior será a área de contato entre elas. Esta maior área de contato entre materiais diferentes e boa homogeneização favorece as reações durante a queima dos suportes cerâmicos. Há a moagem a úmido e a seco. A moagem a úmido é mais eficaz em reduzir o tamanho das partículas e em homogeneizar as diferentes matérias-primas do que a moagem a seco tradicional empregada no Pólo de Santa Gertrudes.

#### 4.7.2.1 Moagem a Úmido

Na moagem a úmido, diversas matérias-primas, água e defloculante são, nas devidas proporções, carregadas em um moinho de bolas e moídas em um gira moinho por um determinado tempo, até obter a distribuição granulométrica desejada. A viscosidade e a densidade da suspensão (barbotina), bem como o resíduo, isto é, partículas de tamanho superior a 45  $\mu\text{m}$ , devem ser controlados. A barbotina é vertida em tanques de agitação e, posteriormente, se diminui a umidade através de spray-drier até níveis de aproximadamente 6%.

Na produção do grés e do porcelanato, a massa geralmente é moída a úmido. O tamanho médio das partículas do porcelanato após a moagem é em torno de 15 a 20 $\mu\text{m}$  e, o resíduo de moagem, deve variar entre 0,5 a 1% (BIFFI, 1997). Amorós et al. (1988) estudaram o comportamento de uma massa de grés vermelho com a variação do processo de preparação dos grânulos. Os processos de preparo de grânulo foram: moagem a úmido-secagem por spray-drier, moagem a seco em moinho pendular-umidificação simples e moagem a seco em moinho pendular-umidificação por granulação. As distribuições granulométricas após cada processo de moagem são relatadas na tabela 3.

A principal diferença, encontrada por Amorós et al. (1988), entre a distribuição do tamanho de partículas das massas é a porcentagem de partículas mais grossas (> 200  $\mu\text{m}$ ), que é um pouco superior na massa moída a seco. As partículas mais grossas podem ocasionar defeitos pontuais no revestimento cerâmico (ASSICERAM, 1984 apud AMORÓS et al., 1988). Além da distribuição granulométrica, outras

propriedades do aglomerado mudam conforme o tipo de preparo, tais como forma, densidade, rugosidade superficial. Estas propriedades influem no preenchimento do molde de prensagem. O aglomerado atomizado apresentou maior fluidez em relação ao pó moído a seco e granulado, que, por sua vez, foi maior do que a fluidez do umidificado. A maior densidade aparente foi do granulado (AMORÓS et al., 1988).

Tabela 3. Distribuição granulométrica após a moagem a úmido e a seco de uma massa de grés (modificado de: AMORÓS et al., 1988).

<b>Diâmetro de partícula - <math>\Phi</math>(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Moagem a úmido (%)</b>	<b>Moagem a seco (%)</b>
$\Phi > 200$	< 0,01	0,10
$200 > \Phi > 125$	0,89	1,10
$125 > \Phi > 63$	6,60	7,20
$63 > \Phi > 40$	2,50	3,10
$\Phi < 40$	90,00	88,50

Entre os ceramistas do pólo cerâmico de Santa Gertrudes existia a idéia de que as argilas da Formação Corumbataí não defloculavam, devido aos resultados dos primeiros ensaios realizados nas indústrias, provavelmente porque utilizaram argilas do topo da Formação (material muito alterado), mas em estudos mais recentes, argilas menos alteradas deflocularam muito bem (THOMAZELLA et al., 2000; PRADO et al., 2006; COUTINHO JÚNIOR, 2005).

#### 4.7.2.2 Moagem a Seco

A maioria das fábricas do Pólo de Santa Gertrudes prepara sua massa através do processo de moagem via seca tradicional, que consiste em moagem primária em moinho martelo, moagem secundária em moinho pendular, peneiramento, umidificação e estocagem em silos (o volume estocado em silos é pequeno). Abaixo, na tabela 4, está descrito a distribuição granulométrica da argila após a etapa de moagem, esses dados foram fornecidos por uma indústria de revestimento cerâmico do Pólo (ROCHA, 2006).

Tabela 4. Distribuição granulométrica típica após a moagem a seco tradicional de material da Formação Corumbataí usada por uma indústria do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (ROCHA, 2006).

<b>Diâmetro equivalente de partícula - <math>\Phi</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Quantidade Retida (%)</b>
$\Phi > 500$	0
$500 > \Phi > 350$	0
$350 > \Phi > 250$	6,5
$250 > \Phi > 180$	10,7
$180 > \Phi > 150$	3,5
$150 > \Phi > 106$	12,6
$\Phi < 106$	66,7
Total	100,0

A distribuição granulométrica alcançada após a moagem a seco em moinho de martelo e pendular, processo tradicional em Santa Gertrudes, é muito diferente da distribuição granulométrica das massas de grés e, ainda mais das massas de porcelanatos.

Apesar de muitos autores (AMORÓS et al., 1988; 1990; AMORÓS ALBARO et al., 2000a) falarem sobre as vantagens do pó atomizado sobre o pó umidificado e até sobre o granulado, há outros sistemas de moagem a seco que são capazes de reduzir o tamanho das partículas a dimensões equivalentes às alcançadas na moagem a úmido.

Lolli et al. (2000) e a Associazione Costruttori Italiani Macchine Attrezzature per Ceramica (ACIMAC) [entre 1988 e 2002] descrevem um sistema muito eficaz de moagem a seco. Esse sistema consiste basicamente de um moinho vertical a rolos. O moinho é alimentado por um canal inclinado lateral onde passa por um sistema de ar quente capaz de secar matérias-primas com umidade de até 10%, o material é moído por dois grandes rolos e a separação granulométrica na saída se dá por “diferença de pressão criada no circuito do moinho” (LOLLI et al., 2000, p. 25). A produtividade do moinho depende da dureza das matérias-primas, para massas de monoqueima gresificadas brancas (porcelanato), varia de 6 a 9 toneladas por hora, onde o resíduo de moagem (partículas menores que  $45\mu\text{m}$ ) é de 3 a 5%, já para massas de monoqueima vermelha a produtividade é de até 25 toneladas por hora e o resíduo é de 9 a 12%. ACIMAC [entre 1988 e 2002] também relata que o moinho pendular é capaz de reduzir parcialmente o tamanho de partículas para valores similares ao da moagem a úmido.

O efeito da distribuição do tamanho de partícula do material da Formação Corumbataí sobre as propriedades antes e após a queima de placas cerâmicas ainda não foi estudado. É de se esperar que haja certa dificuldade em fabricar produtos de baixa porosidade com uma massa com as partículas de tamanhos equivalentes aos praticados atualmente pelas indústrias do Pólo de Santa Gertrudes devido a um preenchimento do molde deficiente, o que levará a uma baixa compacidade e uma menor interação entre as partículas após a queima. A implementação da moagem a úmido pelo Pólo ainda depende de estudos científicos sobre o comportamento reológico das argilas, bem como, da viabilidade financeira, uma vez que esse tipo de moagem aumenta os gastos de produção. Portanto, neste estudo se optou em reduzir o tamanho de partículas através da moagem a seco, porém, com uma distribuição granulométrica mais parecida com a massa de grés estudada por Amorós et al. em 1988 (ver tabela 3).

No caso dos produtos gresificados após a moagem a seco no moinho vertical a rolos é aplicado um sistema de re-umidificação, onde o material é umificado (12 - 14% de água), granulado e a umidade é reduzida para valores de 6 - 8%. No final do sistema de granulação o pó é resfriado até temperatura próxima ao ambiente, para evitar problemas de condensação nas etapas posteriores, este é peneirado: o material de granulação adequada é estocado em silos e os mais grossos são levados para o moinho e o granulador novamente. Na preparação de porcelanato pode-se usar o moinho vertical a rolos para pré cominuir as matérias-primas mais duras para posterior moagem no moinho contínuo (LOLLI et al., 2000; ACIMAC, [entre 1988 e 2002]). Esse sistema de re-granulação é indicado para produzir grânulos de morfologia parecida aos pós atomizados (INSTITUTO ITALIANO PARA O COMÉRCIO EXTERIOR (ICE); ACIMAC, 2001; ACIMAC, [entre 1988 e 2002]), como demonstra a figura 4.

As resistências mecânicas a seco de pós granulados e pós atomizados foram parecidas, quando a umidade de prensagem foi 6% e a pressão de 25 a 30 MPa (parâmetros usados na indústria). O tipo de preparo do aglomerado irá influir na resistência a seco quando a umidade do pó é menor que 6%, neste caso, a resistência do atomizado é mais elevada (AMORÓS et al., 1988).

A deformação piropiástica é menor à medida que se reduz a porcentagem e o tamanho dos poros mais grossos da peça crua. Este efeito é por causa da menor temperatura de queima necessária para obter peças com AA inferior a 3%, portanto,

a quantidade e a viscosidade da fase líquida é respectivamente menor e maior (AMORÓS et al., 1990).

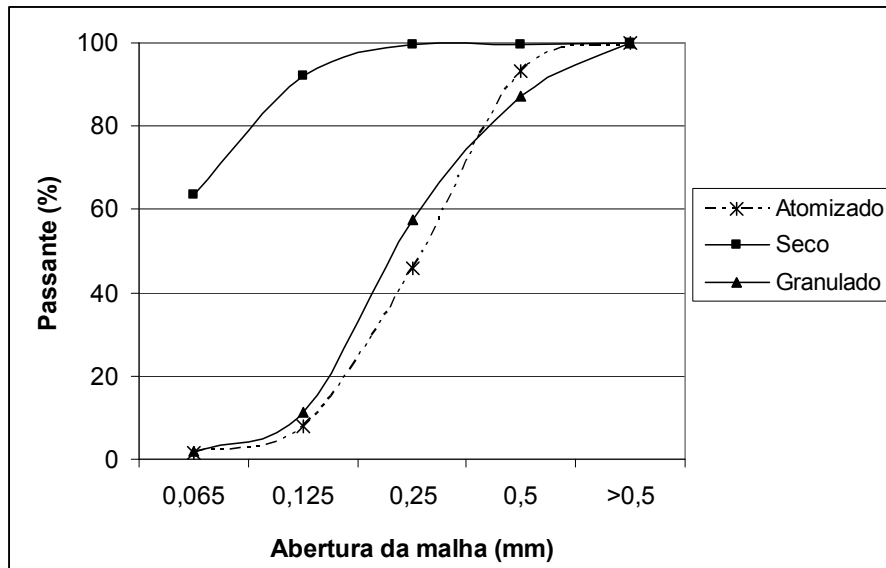


Figura 4. Distribuição granulométrica acumulativa dos grânulos modificando o sistema de moagem e o processo de umidificação (fonte: ICE; ACIMAC, 2001; ACIMAC [entre 1988 e 2002]).

### 4.7.3 Prensagem

A prensagem é um método de conformação, onde uma massa é moldada em uma peça uniforme com o formato desejado. Além disso, a prensagem reduz a porosidade da peça, proporcionando uma interação entre os grânulos ou aglomerados. Esta interação deve proporcionar uma resistência a verde e seco suficiente para suportar os esforços mecânicos sofridos antes da queima. A peça prensada também deve ter uma permeabilidade para a saída de gases que ocorrem durante o aquecimento. A microestrutura a verde também influi na microestrutura do produto final e, portanto, em suas propriedades (absorção de água, resistência...).

O carregamento do pó na prensa tem que ser homogêneo para evitar diferenças de densidade na própria peça, originando defeitos pontuais que atuam como concentradores de tensões, diminuindo sua resistência.

Há dois tipos de poros da peça a verde: os intragranulares (dentro dos grânulos) e os intergranulares (entre os grânulos). Na compactação durante a prensagem há um rearranjo dos grânulos, redução da porosidade intergranular e, posteriormente, redução da porosidade intragranular. A compactação do corpo cerâmico ocorre principalmente durante a redução da porosidade intergranular e o volume ocupado por este tipo de poro diminui exponencialmente com o aumento da pressão de prensagem (AMORÓS ALBARO, 2000b).

Diversos trabalhos (REBMANN; SALVETTI 2000; AMORÓS et al., 2004; 1983; BRUSA et al., 2000; BELTRÁN et al., 1996) versam sobre a influência da densidade a verde sobre as propriedades antes e após a queima de placas cerâmicas para revestimento. De uma forma geral, quanto maior for a densidade a verde, menor será sua AA e RLQ e maior será seu MRF num mesmo ciclo de queima, essas relações são lineares. A influência da densidade sobre a AA e o MRF é menos pronunciada em altas temperaturas de queima, ao contrário, a RLQ fica mais dependente em queimas a temperaturas mais elevadas (REBMANN; SALVETTI, 2000). Assim, o efeito da densidade a verde de porcelanatos sobre suas retrações lineares é muito importante (AMORÓS et al., 2004). Por outro lado, uma compactação exagerada pode levar ao aparecimento do defeito de coração negro (AMORÓS ALBARO et al., 1983; BRUSA et al., 2000), pois dificulta a saída de gases resultantes da oxidação da matéria orgânica.

A dependência das propriedades com a densidade é devida ao fato de que quanto mais compacto o corpo inicial, menor será a necessidade de fechamento dos poros durante a etapa de sinterização. Porém, há um limite de proporcionalidade entre a compactação e a porosidade fechada final após a queima. Existe um ponto ótimo para a compactação da massa. Massas prensadas com uma compactação abaixo desse ponto ótimo apresentarão um volume grande de poros. Após esse ponto apresentarão um volume de poros equivalente a uma massa compactada nesse ponto ótimo. E como já foi expresso, uma grande compactação a verde dificulta a saída de gases, baixa a permeabilidade durante a sinterização, o que contrabalança a maior compactação inicial (ARANTES et al., 2001).

A influência da densidade de prensagem de uma massa de grés vermelho sobre o diagrama de gresificação foi estudada por Escardino, Amorós e Navarro (1981). Os pesquisadores concluíram que uma maior densidade (maior compactação a cru) diminui a temperatura de máxima densificação, reduz os valores



de retração linear, diminui as inclinações das curvas de retração e absorção na zona de gresificação, porém, reduz a faixa de temperatura onde a porosidade é nula e a retração não sofre mudanças consideráveis.

Não era o objetivo principal de Sánchez et al. (1996), mas os pesquisadores compararam as características pós queima de uma massa industrial de porcelanato prensada sob duas pressões distintas. Do mesmo modo que na massa vermelha, a maior densidade aparente a seco levou à redução da temperatura de máxima densificação, da retração linear e da faixa de temperatura onde a porosidade aberta é praticamente nula e a retração não varia consideravelmente. As porosidades fechada e total também são menores em peças mais compactadas inicialmente.

Vários fatores influem na densidade, dois deles são a umidade e pressão de prensagem.

Ao aumentar a umidade de prensagem, a compactação aumenta até certo valor a partir do qual volta a diminuir. A relação entre a densidade aparente a seco e umidade é exponencial de segundo grau, que pode ser simplificada para uma relação linear crescente se a pressão e a umidade de prensagem forem menores que  $450 \text{ Kgf/cm}^2$  ( $44,1 \text{ MPa}$ ) e  $6,7\%$ , respectivamente (AMORÓS ALBARO et al., 1983). Um excesso de umidade diminui a fluidez do pó, pois a tensão superficial da água aumenta as forças de adesão nos pontos de contato entre os grânulos. O excesso de água também dificulta a saída dos gases, podendo gerar coração negro, além do que, o estampo da prensa suja mais. A redução da fluidez é mais grave em teores de umidade superiores a  $5 - 6\%$  (AMORÓS ALBARO, 2000a; BIFFI, 2000).

A densidade aparente a seco é linearmente proporcional ao logaritmo da pressão de prensagem. E, quanto maior a umidade do aglomerado, menor é a influência da pressão de prensagem sobre a densidade (AMORÓS ALBARO et al., 1983; AMORÓS et al., 1988).

Baixa pressão de compactação gerou maiores retrações lineares de secagem (AMORÓS ALBARO et al., 1982).

As pressões de confecção de porcelanato são em torno de  $350 - 450 \text{ Kgf/cm}^2$  ( $34,3 - 44,1 \text{ MPa}$ ), o que gera placas com densidades a verde de  $1,95$  a  $2,00 \text{ g/cm}^3$  (BIFFI, 1997). As melhores condições de operação dos testes realizados por Primio e Argñani (2005) para a fabricação de porcelanato esmaltado foram moagem a úmido até resíduo com abertura de  $63 \mu\text{m}$  entre  $0,8$  a  $1,2\%$ , umidade de prensagem de  $5\%$  e pressão de  $400 \text{ Kg/cm}^2$  ( $39,2 \text{ MPa}$ ).

A compactação também é influenciada pela distribuição granulométrica, formato, textura e dureza dos grânulos ou aglomerados, pois estas características definem a fluidez do pó e a densidade de preenchimento inicial do molde (AMORÓS et al., 1988; AMORÓS ALBARO et al., 1982; 1983; 2000a; BELTRÁN et al., 1996; ARANTES et al., 2001; GARCÍA et al., 1998; ESCARDINO et al., 1993).

Porém, não é simplesmente a densidade a verde que influi nas propriedades antes e após a queima e, sim, o volume de vazios. Como massas com composições diferentes têm densidades reais diferentes, deve-se levar em consideração a razão existente entre a densidade a verde (ou a densidade a seco) e a densidade real da massa para calcular a quantidade de vazios antes da queima. Essa razão é denominada compacidade.

O grupo de pesquisa em revestimento cerâmico LaRC considera a compacidade como a razão entre a densidade a seco e a densidade real. Segundo estes mesmos autores, essa razão deve estar entre 0,70 e 0,75 para as massas de queima vermelha moídas a seco (MELCHIADES, 2006).

A razão de 35% de material argiloso (argila illítica-caulínita) e 65% de material não plástico (feldspato) foi a mais eficiente em reduzir os riscos de laminação nos estudos Sánchez et al. (1998) – esta proporção é similar ao usado nas composições industriais.

Massas brancas de grés apresentam, em geral, menor grau de compactação e maior expansão após prensagem do que massas de grés vermelho quando a umidade e a pressão de prensagem são as mesmas. A menor compactação da massa branca aliada a sua menor superfície específica ou menor plasticidade de sua massa leva a uma resistência mecânica a seco mais baixa (ESCARDINO et al., 1993; GARCÍA et al., 1998). Contudo, a resistência mecânica dos porcelanatos de massa branca é tão ou mais alta do que a resistência do grés vermelho, pois a massa do primeiro contém argilas plásticas (GARCÍA et al., 1998).

#### **4.7.4 Secagem**

Geralmente, se usa secador vertical na secagem de placas cerâmicas. Há também o horizontal. A escolha por um ou por outro é feita considerando as vantagens e desvantagens do espaço físico dentro da fábrica, logística e consumo energético. Os ciclos são de 45 a 90 minutos em temperaturas de 130-140°C. Após a secagem, o biscoito apresenta uma umidade residual em torno de 1% e sua resistência mecânica a seco deve ser de 17 a 20 Kg/cm<sup>2</sup> (1,67 a 1,96 MPa) para suportar os esforços exigidos nos processos anteriores à queima (BIFFI, 1997).

#### **4.7.5 Decoração**

Como já foi mencionado, há os produtos esmaltados e os não esmaltados.

O processo de esmaltação das placas cerâmicas monoqueimadas em geral é semelhante independente do tipo de placa. Consiste na aplicação de uma camada de engobe e outra de esmalte com o efeito estético desejado. Por esmalte se entende uma mistura composta por 50 a 80% em frita, 5 a 10% em caulim e vários aditivos (SACMI, 1986). Segundo SACMI (1986), por causa da baixa porosidade do grés vermelho, o processo de esmaltação é problemático; geralmente, o processo é longo e usam-se lâmpadas a gás e raios infravermelhos entre uma aplicação e outra. Os tipos de esmalte e de aplicação são similares aos usados em cottoforte. Para o porcelanato de massa branca, algumas adaptações devem ser feitas: o vidrado deve possuir uma formulação mais parecida com a massa do porcelanato e um menor conteúdo de fritas (sem chumbo), pois a temperatura de queima do porcelanato é mais alta do que os da monoqueima tradicional (MENEGAZZO, 2001).

Peñalver et al. (2001) utilizaram esmaltes que já eram usados para decorar peças contendo argilas espanholas de queima vermelha na produção de grés (0,5 a 3% de AA) para produzir peças com AA de 0,1% a partir destas mesmas argilas.

Os coeficientes de dilatação de massas brancas são ligeiramente inferiores aos de massa vermelha (GARCÍA et al., 1998). Esmaltes aptos para aplicação sob a

massa com argilas da Formação Corumbataí em peças de baixa porosidade devem ser futuramente pesquisados.

As técnicas de decoração do porcelanato não esmaltados são mistura dos pós colorantes, sistema de duplo carregamento e aplicação de soluções de sais solúveis de íons cromóforos. A primeira técnica consiste na adição de óxidos metálicos ou pigmentos à barbotina no moinho ou nos tanques de estocagem. O sistema de duplo carregamento consiste em dois carregamentos de material no molde de prensagem: o primeiro carregamento corresponde a 75% da espessura da peça e é composto pela massa base do porcelanato; o segundo carregamento é formado por uma mistura dessa massa base com pós colorantes. A aplicação de soluções de sais de íons cromóforos pode ser feita pelo processo de aerógrafo ou por serigrafia (MENEGAZZO, 2001). A princípio, não seria possível aplicar a técnica de sais solúveis na decoração de peças de base vermelha, pois, a própria cor vermelha do biscoito encobriria o efeito dos sais.

#### **4.7.6 Queima**

Todas as etapas anteriores servem para que ao aplicar um determinado ciclo de queima se obtenha um produto com as características desejadas. Pode-se queimar o biscoito em temperaturas não muito altas, depois aplicar o esmalte e, novamente queimar a cerâmica, obtendo o produto – este processo é chamado de biqueima e é mais comumente usado em placas com alta porosidade. Tanto a grande maioria dos pisos fabricados em Santa Gertrudes, como o grés e o porcelanato são queimados em um único ciclo de queima. Geralmente, utilizam-se forno a rolos de grandes extensões (100 metros), onde há a fase de aquecimento, queima e resfriamento.

Também dependendo do produto e das matérias-primas se aplica um determinado ciclo de queima (velocidade de aquecimento, tempo e temperatura dos patamares, velocidade do resfriamento).

Em Santa Gertrudes, já há ciclos de queima com duração total de menos de 30 minutos (de frio a frio), as temperaturas máximas de queima são de aproximadamente 1120°C.

As temperaturas de queima dos porcelanatos tradicionais variam entre 1190 e 1220°C. Os ciclos de queima variam de 45 minutos, em peças de pequeno formato, até 90 minutos para peças de grande formato e espessura. E o tempo de patamar na máxima temperatura é de 5 a 7 minutos (MENEGAZZO, 2001).

A densificação do porcelanato se dá por sinterização via fase líquida. Com o aumento gradual da temperatura, primeiramente, os poros pequenos se fecham, a viscosidade da fase líquida diminui e sua quantidade aumenta, fazendo com que os poros maiores também se fechem progressivamente. A intercomunicação entre os poros é eliminada. Porém, ainda resta uma porosidade fechada. Acima da temperatura de máxima densificação, a viscosidade efetiva diminui muito e a pressão dos gases aprisionados se torna maior que a pressão capilar, o que faz que a placa expanda e deforme – super-queima (VILCHES, 2002).

Este mesmo processo pode ser aplicado para os outros tipos de placas cerâmicas, assim, com o aumento da temperatura: (1) a porosidade aberta diminui; (2) a intercomunicação dos poros é reduzida, o que faz que os poros que estavam ligados a superfície se tornem poros fechados – portanto há um aumento da porosidade fechada; (3) a porosidade aberta praticamente se anula; (4) pode haver uma pequena redução da porosidade fechada devido a redução do volume dos poros; (5) a porosidade fechada aumenta pois a pressão dos gases inclusos supera a tensão superficial da fase líquida; (6) se a temperatura for excessiva a porosidade aberta pode aumentar devido à baixíssima viscosidade da fase líquida que permite a saída de parte dos gases inclusos, abrindo os poros (AMORÓS et al., 1990; BELTRÁN et al., 1996; ARANTES et al., 2001).

Há uma diferença importante entre a queima de produtos com diferentes absorções de água. O grés e produtos da tipologia B11b são queimados em temperaturas inferiores a da minimização da porosidade aberta e o porcelanato é queimado na temperatura de minimização da porosidade aberta (quase eliminação), sendo que a pressão dos gases inclusos nos poros não deve superar a tensão superficial da fase líquida.

Idealmente, há uma faixa de temperaturas onde a placa apresente uma baixíssima porosidade sem expandir ou deformar.

Corpos-de-prova compostos somente por argilas da Formação Corumbataí obtiveram a máxima densificação à 1030°C (AA inferior a 0,5%). Quando se adicionou diabásio e basalto às argilas a temperatura de máxima densificação passou para 1050-1070°C. As amostras foram queimadas em forno elétrico com 3 minutos de patamar nestas temperaturas (PRADO, 2003).

É necessário aumentar a temperatura máxima de queima se a velocidade de aquecimento aumenta ou se o tempo de patamar nesta temperatura diminui para obter produtos com as mesmas características, contudo o intervalo ótimo de queima não se alterou no experimento de Escardino, Amorós e Enrique (1981) com a modificação da velocidade e do tempo. Este experimento testou 3 velocidades de aquecimento, desde muito lenta (70°C/hora) até rápida (3000°C/hora) e tempos de patamar atualmente considerados grandes (15 minutos) até excessivamente grandes (4 horas).

Diferenças de temperatura ocorrem entre a parte superior e a inferior do forno, o que ocasiona em retrações lineares diferentes dentro de uma mesma peça, defeito identificado como falta de planaridade da peça. Este tipo de defeito é mais grave em massas que apresentam alta variação da RL com a temperatura de queima, caso que ocorre se estas são moídas muito finas e/ou se são insuficientemente prensadas (ESCARDINO et al., 1985).

Se uma massa contém altos teores de matéria orgânica, é necessário aumentar o tempo na fase de aquecimento no forno (800-850°C) para evitar defeitos do tipo coração negro (ESCARDINO et al., 1993).

#### **4.7.7 Polimento**

Os porcelanatos não esmaltados podem ser polidos, da mesma forma que as rochas ornamentais naturais (mármore e granitos).

Primeiramente, a superfície das placas é retificada através de ferramentas diamantadas. Depois, o polimento é feito com materiais abrasivos super duros, como carbeto de silício, e/ou super abrasivos, como diamante, o tamanho dos grãos dos abrasivos diminuem gradualmente. Esses materiais abrasivos super duros são

necessários, pois o porcelanato apresenta alta dureza e baixa tenacidade (VILCHES, 2002). Na etapa inicial, a da retificação, grande quantidade de material é retirada e o mecanismo de desgaste é por fratura frágil. Progressivamente, na etapa de polimento, a quantidade de material desbastada diminui, o mecanismo passa para deformação plástica e o brilho aumenta (SÁNCHEZ et al., 2002b).

O polimento retira a camada superficial da cerâmica, revelando os poros fechados e outros defeitos internos. A abertura dos poros fechados é a grande causadora dos defeitos de manchamento. Quanto menor for a porosidade fechada da cerâmica menor será a tendência ao manchamento.

Biasini et al. (2002) não encontraram uma correlação entre a porosidade fechada e a resistência à abrasão profunda, sugerem que outros fatores, além da quantidade de poros, influem nessa propriedade, fatores como a composição de fases e a microestrutura, onde o tamanho e forma dos poros, defeitos estruturais e limite dos grãos também podem influenciar. Em relação à composição, Biasini et al. (2002) observaram uma pequena tendência de aumento da resistência à abrasão profunda com o aumento da quantidade de mullita e redução do teor de plagioclásio, porém, os resultados não foram conclusivos.

Segundo Paschoal et al. (2002), os fatores que afetam a resistência ao manchamento de porcelanatos polidos são: quantidade, tamanho e profundidade dos poros fechados, bem como a rugosidade da superfície interna dos poros e a distribuição da porosidade na superfície da peça. Os agentes de ação penetrante são os que ocasionam mais problemas de manchamento no porcelanato.

## **5. TESTES PRELIMINARES: CARACTERIZAÇÃO DE ALGUNS LITOTIPOS DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ**

O principal problema para obter um produto de baixa porosidade é a instabilidade dimensional da placa cerâmica, pois as temperaturas de queima são próximas da região onde ocorrem a super-queima e a deformação pirolástica. Para isso, é necessário estudar as variáveis que influem na produção desse tipo de revestimento. As variáveis estudadas foram formulação da massa, preparo da massa e condições de conformação da placa cerâmica - os testes foram em escala laboratorial.

Dentro de formulação da massa:

- Primeiramente, se estudou a composição da Formação Corumbataí verificando as diferenças composicionais dentro da formação e sua influência na produção de grés e porcelanato. Para tanto, se analisou cinco litotipos da formação – a fim de verificar as diferenças e semelhanças entre eles e selecionar litotipos mais adequados para a fabricação de placas cerâmicas com baixa absorção de água;
- Posteriormente, um dos litotipos estudados foi selecionado para comparar seu comportamento com a variação da temperatura de queima com os comportamentos de uma composição industrial de porcelanato, composições desse litotipo com outras matérias-primas e de um perfil da Formação Corumbataí com 27 metros de altura. Os materiais, procedimentos experimentais e resultados dessa investigação estão descritos no capítulo 6.



As influências da distribuição granulométrica das partículas e da compactidade antes da queima do corpo cerâmico também foram estudadas. Este estudo está relatado no capítulo 7.

Os materiais e métodos, bem como, os resultados com suas respectivas discussões do estudo preliminar de litotipos da Formação Corumbataí são descritos nos próximos subitens.

### **5.1 MATERIAIS E MÉTODOS USADOS NA CARACTERIZAÇÃO DE ALGUNS LITOTIPOS DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ**

A seguir se descreve os pontos e métodos de coleta de amostras da Formação Corumbataí. O próximo subitem, 5.1.1, descreve a caracterização química e mineralógica. O subitem 5.1.2 apresenta o procedimento experimental da caracterização física com cinco litotipos da Formação Corumbataí.

Duas amostras argilosas da formação da mina Granusso e três da Cruzeiro foram caracterizadas.

As amostras Roxo Maciço (GRM) e Variegado (GV) foram coletadas na mina Granusso; a primeira, Roxo Maciço, está na base da bancada, logo acima desta encontra-se o nível onde foi coletada a amostra GV. A figura 5 apresenta os pontos de coleta e a aparência destas amostras.

Uma indústria de revestimento do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes concedeu duas amostras advindas da mina Cruzeiro, uma usada em sua linha de produção, coletada após a moagem na fábrica, denominada Rocha (CRC) e, outra, Ornato (CO), que é utilizada por outra indústria como um dos componentes de sua massa – a moagem dessa indústria é via úmida. Também, foi coletado um nível Variegado (CV) na jazida Cruzeiro. A aparência e pontos de coleta da mina Cruzeiro é mostrada na figura 6.

(a)



(b)



(c)

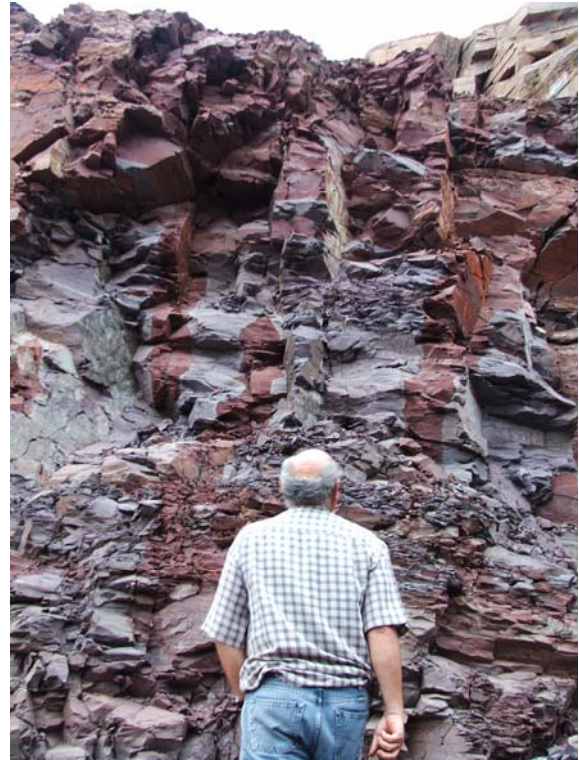


Figura 5. Aspecto das amostras oriundas da mina Granusso: (a) frente de lavra com aproximadamente 22 metros de profundidade indicando os níveis GRM e GV; (b) foto de detalhe da rocha de coloração roxa e estrutura maciça (GRM) localizada na base da mina; (c) detalhe do nível GV mostrando sua estrutura variegada e laminação fina localizada acima do nível GRM. A transição entre os dois níveis é gradual (GRM = Granusso Roxo Maciço; GV = Granusso Variegado).

(a)



(b)



(c)



(d)

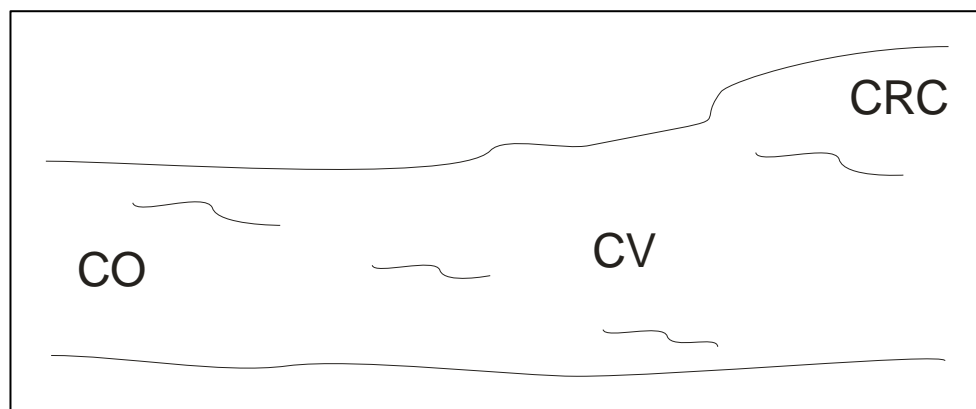


Figura 6. Amostras da mina Cruzeiro: (a) foto mostrando o litotipo CRC no topo da bancada (indicado pela seta azul); (b) litotipo CV; (c) litotipo CO; (d) esquema da localização das amostras, todas foram coletadas em uma mesma bancada da mina, distam uma da outra aproximadamente 40 metros, as amostras CO e CV estão localizadas em um mesmo nível de profundidade e CRC está a aproximadamente uns 3 metros acima destas (CRC = Cruzeiro Rocha; CV = Cruzeiro Variegado; CO = Cruzeiro Ornato).

### **5.1.1 Caracterização Química e Mineralógica de Litotipos da Formação Corumbataí**

Em laboratório foram feitas as análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios X para determinação dos elementos maiores de todas as amostras argilosas. O teor de carbono orgânico destas também foi determinado.

As argilas passaram por separação granulométrica através do processo de decantação. A parte mais fina foi separada e duas lâminas foram preparadas. Uma destas lâminas foi amostrada na forma natural e depois deixada em atmosfera de etileno-glicol por 24h e, a segunda aquecida a 500°C por 2 horas. As argilas foram analisadas mineralogicamente por difração de raios X.

### **5.1.2 Caracterização Física de Alguns Litotipos da Formação Corumbataí**

As argilas da Formação Corumbataí CO, CRC, CV, GRM e GV foram secas ao ar livre e, no laboratório, foram britadas e moídas inicialmente em moinho cruzeta e, posteriormente, moídas em moinho de bolas por via seca. A moagem perdurou por 8 horas. Um controle da distribuição granulométrica com o tempo de moagem foi feito.

Após a verificação da distribuição granulométrica, as amostras foram umidificadas com aproximadamente 12% de umidade, granuladas, secas até aproximadamente 8% de umidade, re-granuladas e deixadas em descanso por 48 horas, para homogeneizar.

Foram prensados corpos-de-prova de cada amostra no formato 2 x 7 cm, de modo que a densidade à verde destes variasse entre 1,98 g/cm<sup>3</sup> e 2,02 g/cm<sup>3</sup>, secos em estufa por 24 h a 110°C e queimados em forno gradiente marca MAITEC: as temperaturas máximas de queima foram 1060°C, 1070°C, 1080°C, 1090°C e 1100°C. A velocidade de aquecimento e patamares foram os mesmos em todas as queimas, o tempo despendido levado para atingir a máxima temperatura de queima girou em torno de 1 hora, o patamar na temperatura máxima foi de 3 minutos (min) e o resfriamento foi lento (demorou aproximadamente 1 ½ hora para atingir 550°C e

mais 4 horas para atingir 150°C). A figura 7 traz a curva de queima programada (no caso a máxima temperatura de queima foi de 1090°C) e a curva de queima real que as peças foram submetidas.

Corpos no formato 5 x 15 cm também foram prensados uniaxialmente. A prensa do laboratório de cerâmica do Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM) é capaz de exercer uma força máxima de 15 toneladas, porém, na prática, atinge-se no máximo 13 toneladas. Os corpos-de-prova grandes foram prensados sob a força de 12 toneladas - para a área de 5 x 15 (igual a 75 cm<sup>2</sup>), esta força corresponde a uma pressão de 15,7 MPa. Estes foram secos em estufa a 110°C por 24h e foram queimados em forno a rolos nas temperaturas de 1130°C e 1140°C com o tempo total de queima de 40 min e novamente a 1140°C com ciclo de 45 min.

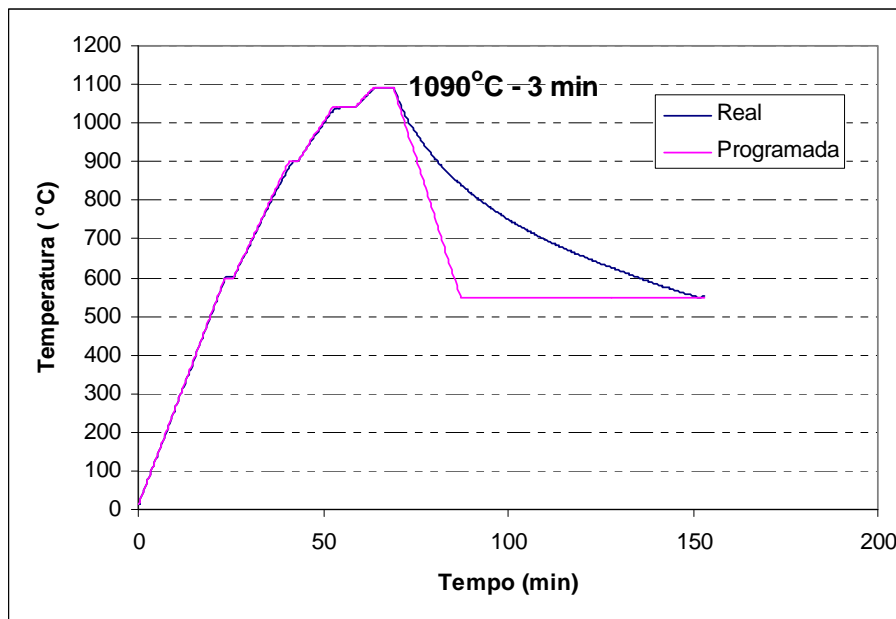


Figura 7. Exemplo da curva de queima empregada. Durante o aquecimento e patamar as curvas de queima real e programada são bem próximas, porém, no resfriamento o forno não é capaz de resfriar na velocidade programada.

Para classificar o produto obtido por estes procedimentos, foram feitos ensaios em 5 corpos-de-prova para cada amostra versus temperatura e ciclo de queima.

Os ensaios realizados foram: retração linear de secagem (RLS) e total (RLT), perda ao fogo (PF), absorção de água (AA), porosidade aberta (PA), densidade aparente (DA), módulo de resistência à flexão (MRF) e carga de ruptura (CR). Os ensaios de AA, CR e MRF tiveram como base os procedimentos da norma técnica ABNT–NBR 13818/1997 (ABNT, 1997b).

As retrações de secagem e total foram determinadas medindo o comprimento dos corpos-de-prova após a prensagem ( $c_i$ ), após a secagem em estufa a 110°C por 24 horas ( $c_s$ ) e após a queima ( $c_q$ ) com o auxílio de um paquímetro. As equações da RLS e RLT são iguais a:

$$RLS(\%) = \frac{c_s - c_i}{c_i} \times 100 \qquad RLT(\%) = \frac{c_q - c_i}{c_i} \times 100$$

A perda ao fogo foi determinada pela diferença entre a massa do corpo-de-prova seco ( $m_s$ ) e a massa do corpo-de-prova queimado ( $m_q$ ), medidas em balança digital com três casas decimais. A fórmula para o cálculo está especificada a seguir.

$$PF(\%) = \frac{m_q - m_s}{m_s} \times 100$$

Ao realizar o ensaio de absorção de água, baseado na norma ABNT anteriormente especificada, mediu-se, além dos valores de massa da peça seca ( $m_s$ ) e da peça úmida ( $m_u$ ), a massa desta totalmente imersa em água ( $m_i$ ), sendo possível calcular os valores da absorção de água, porosidade aberta e densidade aparente das mesmas, aplicando as equações abaixo.

$$AA(\%) = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \qquad PA(\%) = \frac{m_u - m_s}{m_s - m_i} \times 100 \qquad DA(g/cm^3) = \frac{m_s}{m_u - m_i}$$

Para o cálculo do módulo da resistência à flexão e da carga de ruptura é necessário medir os seguintes parâmetros: força de ruptura ( $F$ ), em Newton; distância entre as barras de apoio ( $L$ ) onde é colocado o corpo-de-prova, em milímetros; largura do corpo-de-prova ( $b$ ), em milímetros; espessura mínima do corpo-de-prova ( $e_{\min}$ ), em milímetros. A carga de ruptura ( $CR$ ) é medida em Newtons ( $N$ ) e o módulo de resistência à flexão ( $MRF$ ) em MPa e aplicam-se as seguintes equações para determiná-los:

$$MRF(MPa) = \frac{3F \times L}{2b \times e_{\min}^2} \qquad CR(N) = \frac{F \times L}{b}$$

Na avaliação dos resultados destes ensaios, levou-se em conta a média aritmética dos valores e seus desvios padrões, bem como, o valor máximo individual dentre os resultados da AA e valor mínimo individual do MRF.

## 5.2 RESULTADOS E DICUSSÕES DA CARACTERIZAÇÃO DE ALGUNS LITOTIPOS DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ

A caracterização química, mineralógica e os resultados dos testes físicos dos corpos-de-prova de pequeno formato que foram queimados em forno gradiente e de grande formato que foram queimados em forno a rolos laboratorial estão descritos a seguir, bem como, a análise desses resultados.

### 5.2.1 Caracterização Química e Mineralógica

Os resultados da análise química estão descritos na tabela 5.

Tabela 5. Análise química das amostras pertencentes à Formação Corumbataí, valores em porcentagem.

Amostra	Óxidos dos Elementos Químicos Maiores (%)										
	PF	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>CRC</b>	2,69	68,18	14,20	5,31	0,61	0,06	0,72	1,88	2,66	3,59	0,20
<b>CO</b>	3,04	67,47	14,40	5,04	0,65	0,10	1,15	1,90	2,69	3,33	0,24
<b>CV</b>	2,27	69,28	13,97	5,45	0,54	0,02	0,45	1,64	3,11	3,22	0,11
<b>GV</b>	3,58	68,18	14,08	4,81	0,65	0,03	0,64	1,88	2,29	3,71	0,20
<b>GRM</b>	2,90	67,86	14,39	5,21	0,63	0,03	0,62	1,97	2,63	3,55	0,19

As porcentagens dos óxidos analisados na fluorescência de raios X não variaram muito de uma amostra para outra. Os teores dos elementos químicos das amostras são parecidos com os que geralmente se encontra nos níveis não carbonáticos da Formação Corumbataí (67-69% de SiO<sub>2</sub>, 13-15% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4-7% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2-3% de Na<sub>2</sub>O e 2-4% de K<sub>2</sub>O).

Entretanto, comparando uma amostra com a outra, percebeu-se que a ordem decrescente da porcentagem de SiO<sub>2</sub> era Cruzeiro Variegado, Granusso Variegado, Cruzeiro Rocha, Granusso Roxo Maciço e Cruzeiro Ornato. E, ao contrário, essa mesma ordem era crescente para o percentual de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A amostra CV possuía maior quantidade de Na<sub>2</sub>O, GV maior K<sub>2</sub>O e, CO, maior CaO. O que sugere que as

amostras CO, GRM e CRC continham mais argilominerais do que a amostra CV, que por sua vez, continham mais quartzo e feldspato do tipo sódico.

Os minerais identificados na difração de raios X e seus teores relativos foram relacionados na tabela 6. O APÊNDICE A traz os difratogramas destas amostras.

Tabela 6. Mineralogia das amostras pertencentes à Formação Corumbataí.

<b>Mineral</b>	<b>CRC</b>	<b>CO</b>	<b>CV</b>	<b>GRM</b>	<b>GV</b>
Illita	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
Montmorillonita	--	x	--	--	--
Clorita	xx	xx	x	--	x
Quartzo	xx	xx	xx	xx	xx
Albita	xx	xx	xx	xx	xx
Hematita	x	x	x	x	x

-- = ausente; x = presente em quantidade relativamente pequena; xx = presente em quantidade mediana; xxx = presente em alta quantidade.

Os minerais encontrados nas amostras também são freqüentes na Formação Corumbataí. Em todas foi identificado quartzo, illita (argilomineral predominante), albita, hematita. A amostra Granusso Variegado (GV) apresentou clorita e, as argilas da mina Cruzeiro continham também montmorillonita (CO) e clorita (CRC, CO e CV).

Os conteúdos de carbono orgânico das amostras argilosas foram relativamente baixos. CRC, CO, CV, GV e GRM continham respectivamente 840, 1340, 790, 1750 e 1440 partes por milhão (ppm). O conteúdo de carbono orgânico é proporcional à quantidade de matéria-orgânica.

### **5.2.2 Testes Físicos**

A moagem a seco no moinho de bolas foi feita, primeiramente, em uma amostra (Granusso Variegado). A distribuição granulométrica com a variação do tempo de moagem é mostrada na figura 8, onde se concluiu que até 8 horas de moagem houve uma diminuição gradativa considerável do tamanho das partículas, ou seja, acima deste tempo de moagem, não ocorreu uma redução significativa do resíduo de moagem (diâmetro de partícula maior que 45 $\mu$ m) que justifique o gasto de energia. Portanto, padronizou-se o tempo de 8 horas de moagem a seco para as outras amostras. O resíduo de moagem das amostras Cruzeiro Rocha, Cruzeiro



Ornato, Cruzeiro Variegado, Granusso Roxo Maciço e Granusso Variegado foram respectivamente 10,5; 4,5; 3,9; 6,1 e 5,6%.

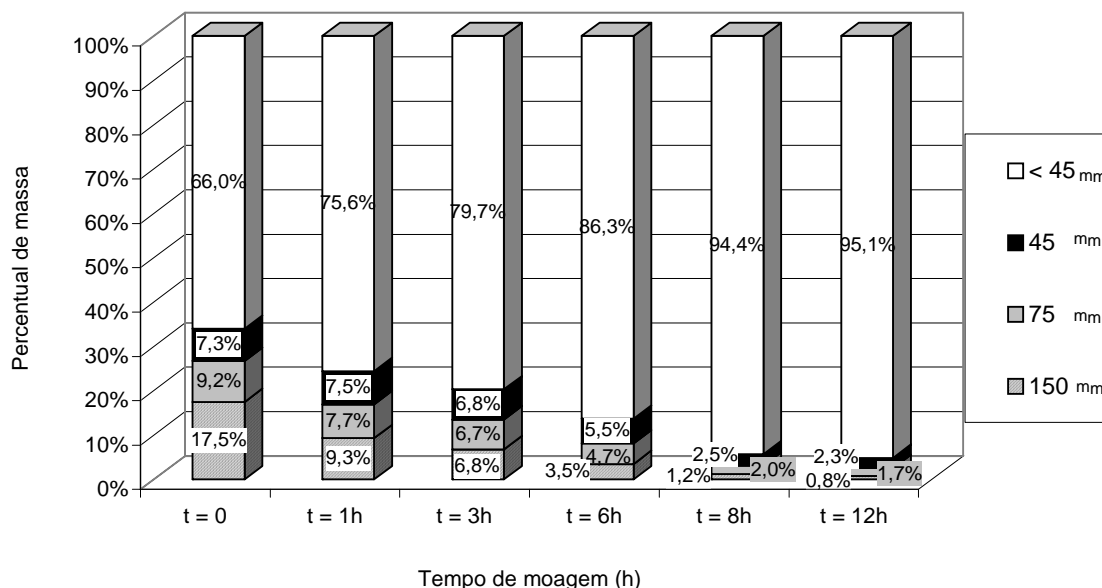


Figura 8. Distribuição granulométrica da amostra Granusso Variegado por tempo de moagem a seco. Até 8 horas de moagem há uma diminuição considerável do tamanho das partículas.

O percentual de partículas mais grossas destas amostras (maior que 45 micrometros) foi um pouco maior do que o usado na produção de porcelanato – que é menos de 2% (BIFFI, 1997) - e menor ou equivalente à porcentagem da pesquisa de Amorós et al. (1988) que versa sobre a influência da natureza do pó sobre as propriedades das peças cruas de revestimentos monoqueimados.

A escolha pela moagem a seco em moinho de bolas foi devido a não existência no laboratório de outro moinho capaz de reduzir o tamanho de partículas a esses níveis. Mas, é importante ressaltar que este processo não é comum na indústria cerâmica, pois não é econômico. Há outros tipos de moinhos a seco como o moinho vertical a rolos e o pendular que são capazes de reduzir o tamanho de partículas para valores muito pequenos - a separação granulométrica da parte moída e da não devidamente moída destes moinhos se faz por uma corrente de ar cuja direção do fluxo é de baixo para cima, o que faz com que o material só saia do moinho se atingir o tamanho desejado (LOLLI et al., 2000, ACIMAC, [entre 1988 e 2002]).

O tamanho e formato das partículas são muito importantes, pois eles afetam o sistema de formação dos grânulos, interferindo no preenchimento do molde de

prensagem e, conseqüentemente, na compactação, bem como, influem nas reações que ocorrem durante a queima.

#### 5.2.2.1 *Corpos-de-prova de formato 2 x 7 cm*

A média (Méd) dos resultados da caracterização física dos 5 corpos-de-prova de pequeno formato (2 x 7 cm) e o desvio padrão (DP) destes estão relacionados no APÊNDICE B. As amostras foram queimadas a 1060, 1070, 1080, 1090 e 1100°C no forno elétrico. Para melhor visualização, alguns destes resultados são apresentados em formas de gráficos: a figura 9 relaciona a AA e a RLT com a temperatura de queima e, a figura 10, a resistência à flexão com a temperatura.

As argilas GRM, CO, CRC, CV e GV apresentaram AA inferiores a 3,0% já na menor temperatura testada - 1060°C. Os litotipos CV, CO e GV apresentaram AA médias inferiores a 0,5% nas temperaturas de queima iguais ou superiores a 1070°C. A AA média de CRC a partir 1080°C também é menor que 0,5%. E a amostra Granusso Roxo Maciço atende a especificação da norma ABNT 15463 (2007) no quesito AA média para porcelanatos esmaltados nas queimas a 1090 e 1100°C.

A RLT é máxima a 1060°C para a amostra CO, 1070°C para GV e CV, 1080°C para CRC e GRM. Porém, não há diferenças consideráveis nas retrações lineares de CRC, CV, GV e GRM nas queimas a 1070 e 1080°C, considerando os desvios padrões. Provavelmente, esta é a faixa de temperatura limite para o aumento da porosidade fechada.

O MRF de todas as amostras supera 30MPa nas queimas a partir de 1060°C, sendo que o módulo de resistência a flexão de CV é superior a 45 MPa, GV só atinge esse valor de MRF na queima a 1070°C. Todas as amostras apresentam um máximo de MRF a uma determinada temperatura e depois, nas temperaturas superiores, ocorre uma queda neste parâmetro (ver figura 10). As amostras que apresentaram melhores resultados de MRF foram CO, CV e GV a 1070°C.

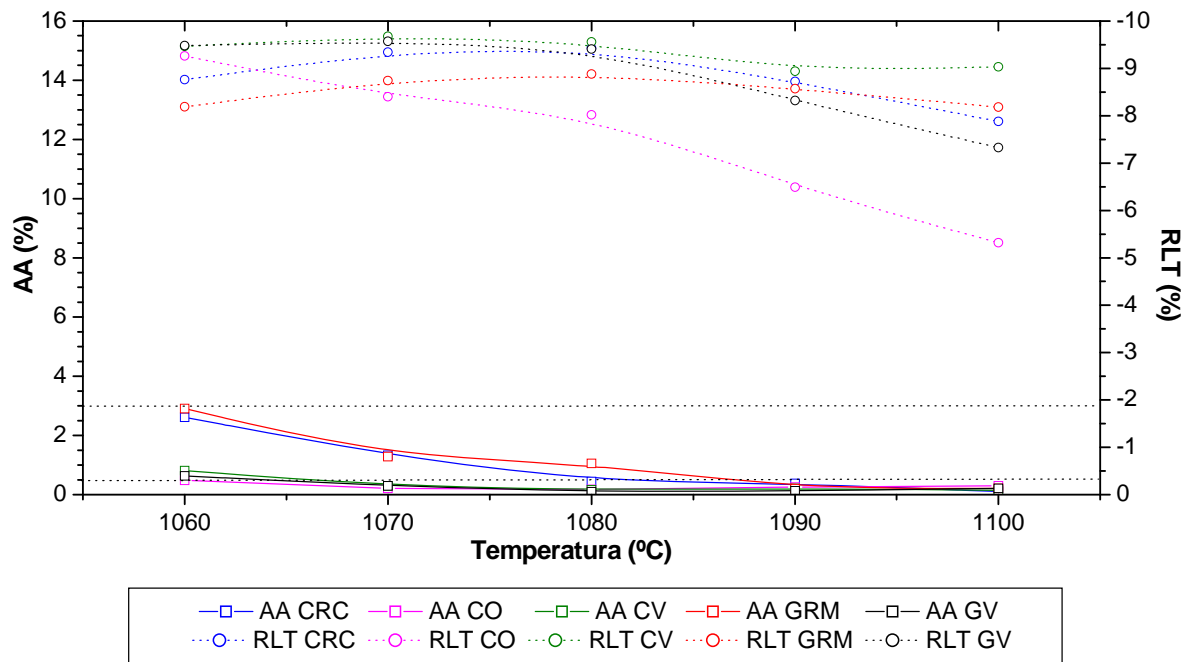


Figura 9. Variação da AA e RLT com a temperatura de queima das amostras moídas a seco e queimadas no forno elétrico.

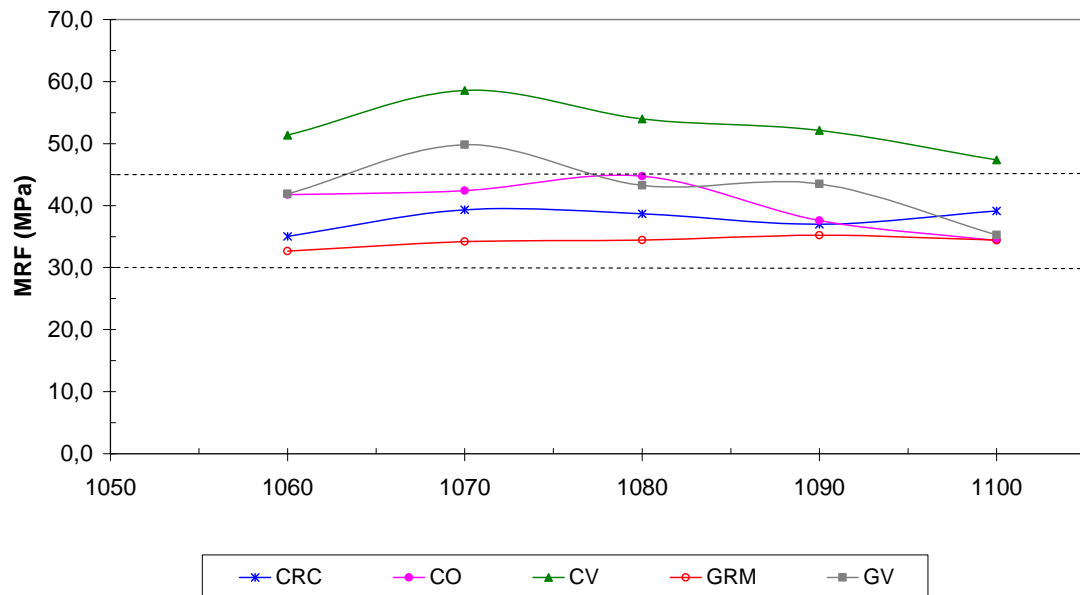


Figura 10. Variação da resistência à flexão com a temperatura de queima das amostras moídas a seco e queimadas no forno elétrico.

### 5.2.2.2 Corpos-de-prova de formato 5 x15 cm

Os corpos-de-prova de maior dimensão, 5 x 15 cm, foram prensados a uma pressão constante (15.7 MPa) e ocorreu variação na densidade a verde destes. O gráfico abaixo (figura 11) traz as densidades de prensagem das amostras moídas a seco.

A densidade de prensagem padronizada de 2,00 g/cm<sup>3</sup> não foi alcançada na conformação nos corpos-de-prova de maior formato (5 x 15 cm), a carga necessária para atingir esta densidade é maior do que o fundo de escala da prensa manual do laboratório. A maior densidade de prensagem foi de CRC, seguida por GV, GRM, CO e CV.

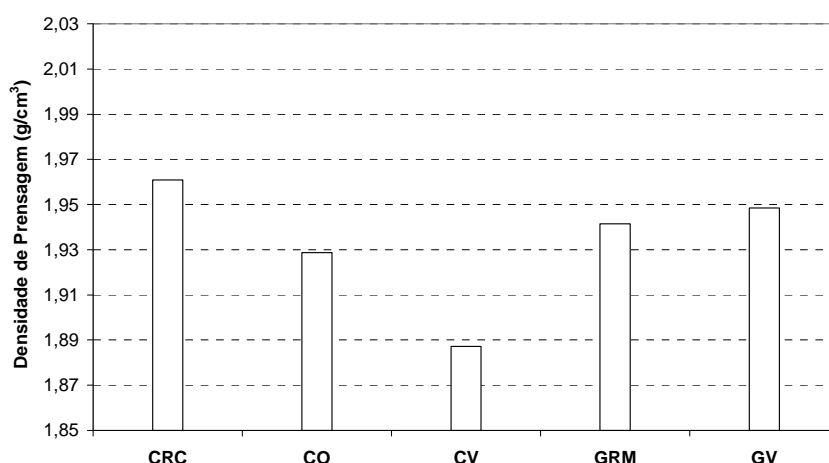


Figura 11. Densidade de prensagem das amostras moídas a seco, formato 5x15 cm.

A figura 12 traz a variação da AA e RLT também em função das condições de queima e a figura 13 apresenta a correlação entre a resistência à flexão destas amostras em função da temperatura e tempo de queima. A tabela da média e do desvio padrão dos parâmetros físicos determinados nos corpos-de-prova de maior formato que foram queimados no forno a rolos está no APÊNDICE B.

A média da retração linear da queima a 1140°C por 45 minutos não foi feita com todos os resultados de retração dos corpos-de-prova queimados, pois muitos corpos deformaram. Um exemplo da deformação está na figura 14 (CRC e CO apresentaram graves problemas de deformação pirolástica). Ocorreram também quebras de peças antes da queima devida à baixa resistência a verde destas.

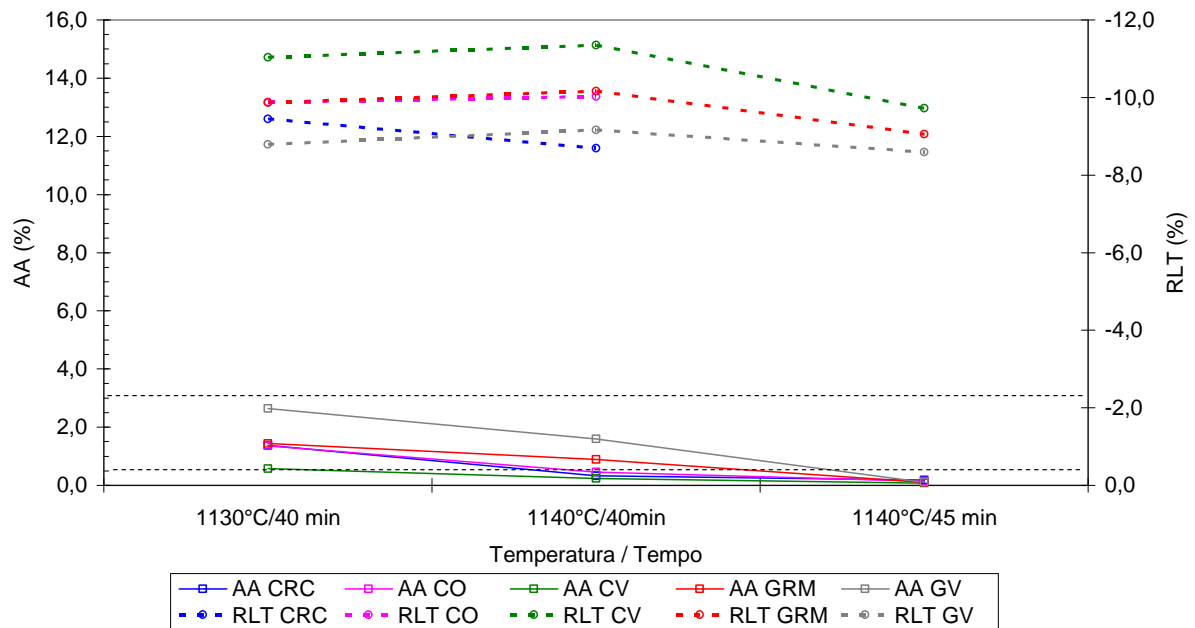


Figura 12. Absorção de água e retração linear de queima das amostras de formato 5x15 cm queimadas no forno a rolos.

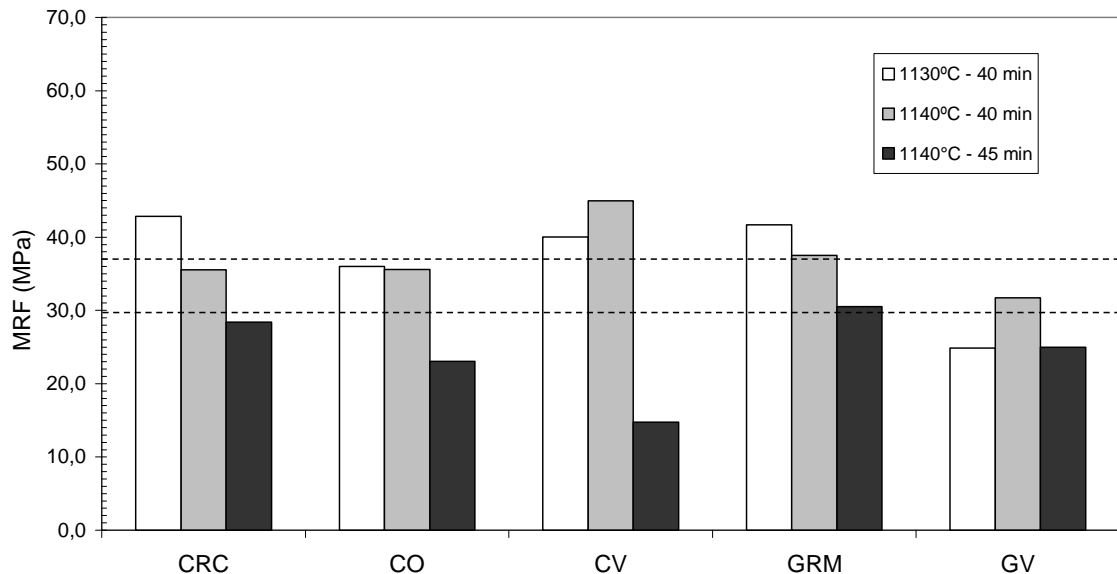


Figura 13. Resistência à flexão das amostras de formato 5x15 cm queimadas no forno a rolos.

As retrações lineares dos corpos queimados no forno a rolos são maiores do que as retrações dos sinterizados no forno elétrico para os mesmos valores de AA, um dos motivos é menor compactação antes da queima dos corpos grandes em relação aos corpos queimados no forno elétrico.

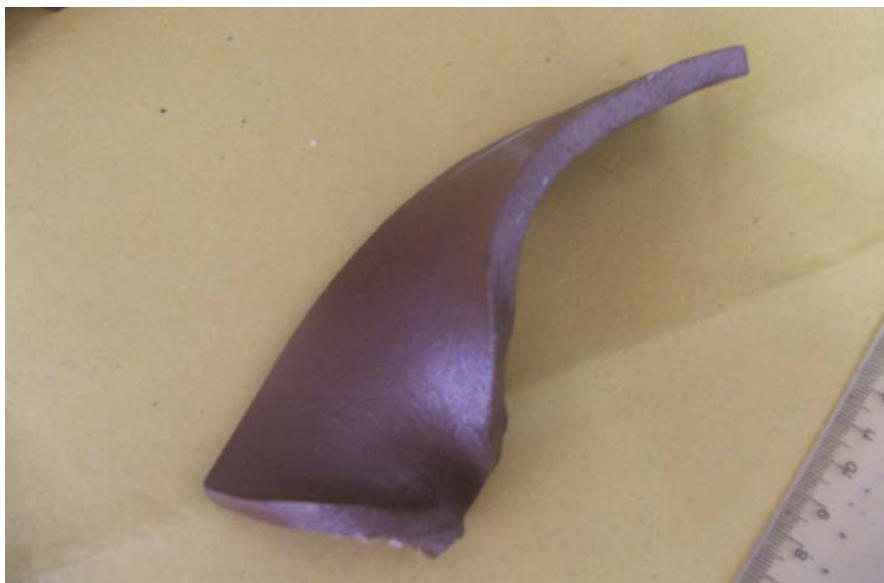


Figura 14. Foto mostrando a deformação pirolástica que ocorreu com um corpo-de-prova da amostra CRC queimada a 1140°C por 45 minutos.

A temperatura necessária do forno a rolos para obter peças de maior formato com AA inferiores a 0,5 e 3,0% é maior que a temperatura do forno elétrico para obter peças de pequeno formato dessas mesmas classes de AA, pois as atmosferas dos fornos são diferentes. A diferença de temperatura é de aproximadamente 50°C.

Na queima a 1130°C/40 minutos, todas as argilas apresentam AA compatível com o grupo B1b (placas tipo grés) e com exceção de GV, as resistências à flexão destas amostras também são maiores do que o exigido pela norma brasileira para este grupo de absorção. As argilas da mina Cruzeiro apresentaram na queima a 1140°C – 40 minutos absorção de água adequada a exigência da norma para porcelanato esmaltado, porém o MRF da Cruzeiro Rocha e Cruzeiro Ornato não apresentaram conformidade à norma da ABNT 15463 (ABNT, 2007) – neste caso o MRF deveria ser maior que 37 MPa, pois a área superficial das peças era superior a 50 cm<sup>2</sup>. As amostras da mina Granusso, GRM e GV, queimadas nestas condições não atingiram a sinterização necessária dos porcelanatos. Todas as amostras apresentaram baixíssima porosidade aberta na queima a 1140°C com ciclo de 45 minutos, porém, suas resistências à flexão e retrações lineares diminuíram muito.

As maiores RLT e menores AA entre as amostras foram da Cruzeiro Variegado. Esta amostra também apresentou alta resistência mecânica, mas na queima a 1140°C por 45 minutos sua resistência diminuiu muito, provavelmente por

uma maior porosidade fechada e também por defeitos, observaram-se trincas superficiais nos corpos-de-prova.

A diminuição dos valores da retração linear, densidade aparente e resistência à flexão com o aumento da temperatura de queima indica a ocorrência da super-queima. A super-queima é o fenômeno que ocorre quando a tensão dos gases inclusos nos poros fechados supera a tensão capilar, os poros incham e a peça cerâmica aumenta de tamanho. Como o tamanho dos defeitos (trincas e poros) aumenta, pode ocorrer também a redução da resistência à flexão com o aumento da temperatura. Este fenômeno é evidente nas queimas no forno elétrico acima de 1090°C. Na queima no forno a rolos a 1140°C por 45 minutos ocorreu a deformação pirolástica em alguns casos, que é devida a um excesso de fase líquida ou a uma baixa viscosidade dessa fase, que pela própria força peso deforma a peça.

A redução da temperatura e do tempo de queima diminui os problemas de deformação pirolástica. Se a compactação dos corpos crus é alta, a influência da temperatura e tempo de queima se reduz e, não há a extrema necessidade de queimas em ciclos muito longos e/ou altas temperaturas. No caso deste trabalho, as pressões de compactação dos corpos de grande formato (5 x 15 cm) não foram adequadas. Para compensar a baixa pressão de compactação das peças teve-se que aumentar a temperatura e o tempo de queima e a deformação pirolástica ocorreu.

Superior à influência do tempo e da temperatura de queima é a composição da Formação Corumbataí. Os cinco litotipos estudados apresentam comparativamente pouca variação composicional entre si. São ricos em illita, feldspatos alcalinos (albita), quartzo e hematita. Um desses minerais - a illita - possui alta capacidade de formar fase líquida durante o processo de sinterização, outro fato problemático é que a viscosidade da fase líquida formada por este mineral é relativamente baixa (BROWNELL et al., 1976 apud ESCARDINO; AMORÓS; ENRIQUE, 1981). Outro mineral - a hematita - se decompõe em magnetita e aumenta a pressão dos gases inclusos nos poros (SANDROLINI, 1976 apud ESCARDINO; AMORÓS; ENRIQUE, 1981). Portanto, a alta quantidade e baixa viscosidade da fase líquida e a maior pressão dos gases dentro dos poros durante o processo de sinterização geraram a deformação pirolástica. A granulometria das argilas testadas também foi inferior ao normalmente usado pelas indústrias da região

de Santa Gertrudes (ROCHA, 2006) o que aumentou os pontos de contato entre as partículas, favorecendo as reações e a formação de mais fase líquida.

A Cruzeiro Variiegado se destaca das outras, por suas menores AA e maiores MRF e RLT. GRM também se destaca - seu MRF é alto e AA baixa. O litotipo Variiegado da mina Granusso (GV) também apresenta resultados excelentes nas queimas no forno elétrico; já, no forno a rolos, a AA e o MRF não atingiram as exigências das normas nas queimas com ciclos de 40 minutos.

Outros litotipos da Formação Corumbataí possuem carbonatos além destes minerais (ZANARDO, 2003). A presença de carbonatos é ainda mais prejudicial para a fabricação de pisos de baixa porosidade. Pois, os elementos químicos alcalino-terrosos (cálcio, magnésio...) presentes na estrutura dos carbonatos diminuem a viscosidade da fase líquida que, neste caso, rege o processo de sinterização da cerâmica.

Portanto, o material da Formação Corumbataí é muito sensível a variações de temperaturas da queima e, conseqüentemente, susceptível à deformação piropástica. Mesmo os litotipos com menores conteúdos de illita, maiores teores de desplastificantes, quartzo e albita e livres de carbonatos, como os litotipos CV e GV, não são recomendados para serem usados como única matéria-prima de placas cerâmicas de baixa absorção de água. Sendo assim, a segunda parte deste trabalho testou o comportamento do litotipo que apresentou melhores resultados - CV - comparando-o com formulações que continham esse litotipo e outras matérias-primas.



## **6. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DE MASSAS CERÂMICAS VERMELHAS PREDOMINANTEMENTE ILLÍTICAS NA SINTERIZAÇÃO**

Após a análise preliminar, a amostra Cruzeiro Variegado foi escolhida para a continuação dos estudos. Neste item, o comportamento desta amostra foi investigado através de diagrama de gresificação, de outras propriedades físicas, da microestrutura e da composição após a queima. O comportamento do litotipo CV foi comparado com:

- uma amostra de um perfil da mina Cruzeiro, a fim de verificar se e o quanto o litotipo Variegado apresenta um desempenho superior aos demais materiais da formação;
- uma massa branca industrial de porcelanato, para ter a referência do comportamento de uma massa própria para a fabricação de piso de baixa porosidade nas condições dos ensaios praticados no laboratório (prensagem, tipo de atmosfera do forno, parâmetros de queima, etc.);
- amostras contendo o nível CV e aditivos – caulim, feldspato potássico, diabásio, alumina. O intuito era testar quais aditivos (e em que teores) aumentam o intervalo temperatura de queima;
- misturas contendo CV e os aditivos testados anteriormente com composições parecidas com as massas de grés e de porcelanato relatadas na literatura.

Além da composição da massa, outros fatores influenciam a sinterização de corpos cerâmicos, tais como, as condições de preparo da massa, conformação dos corpos e queima. Alguns desses fatores são avaliados no capítulo 7.

Previamente ao estudo sobre a composição da massa, foi verificada a influência da pressão e umidade de prensagem nas características antes e depois da queima do litotipo CV, os métodos são relatados no próximo item.

### ***6.1 MÉTODOS PARA MEDIR A INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E UMIDADE DE PRENSAGEM NA COMPACIDADE E CARACTERÍSTICAS APÓS A QUEIMA DO LITOTIPO CRUZEIRO VARIEGADO***

O litotipo Cruzeiro Variegado foi umidificado pelo processo de re-granulação com três percentuais de água: 6,5; 8,0 e 9,5%, gerando, inicialmente, três amostras. Após a homogeneização essas amostras foram prensadas em diferentes pressões controlando suas densidades a verde. Neste estudo ao invés de padronizar as pressões de prensagem e calcular a densidade a verde, se fez ao contrário, variou-se a pressão de modo que as densidades a verde dos corpos fossem aproximadamente 1,95; 2,00; 2,05 e 2,10g/cm<sup>3</sup>. Cinco corpos-de-prova para cada umidade versus densidade foram conformados, secos em estufa a 110°C/24horas e queimados a uma temperatura máxima de 1070°C.

A variação da densidade a verde com a umidade e pressão de prensagem foi analisada graficamente.

A caracterização após a queima consistiu em determinar a RLT, MRF AA e DA. Estas propriedades foram relacionadas com a densidade e a umidade de prensagem a fim de verificar os parâmetros (umidade x densidade) que levam a características semelhantes às características do grés e do porcelanato.

## 6.2 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS USADOS NA COMPARAÇÃO DO LITOTIPO CRUZEIRO VARIEGADO COM OUTRAS FORMULAÇÕES

A argila Cruzeiro Variiegado foi analisada petrograficamente em microscópico óptico.

Na mina Cruzeiro foi coletada a amostra C, representativa das bancadas 3 e 4 da mina. A foto do local de coleta da amostra é a figura 15. A amostra foi extraída por meio de perfuração de furos na frente de lavra, onde, posteriormente, dinamites seriam colocadas para a detonação do paredão. A bancada 3 da mina Cruzeiro tem 12 metros de altura e a bancada 4, 15 metros e, na composição da amostra C ponderaram-se as espessuras das camadas.



Figura 15. Vista geral de bancadas pertencentes à Formação Corumbataí da mina Cruzeiro com indicação das bancadas 3 e 4 que formam a amostra C. A mina Cruzeiro explora as Formações Irati e Corumbataí. A Formação Irati é sobreposta de forma concordante pela Formação Corumbataí. A bancada de transição entre as formações é descartada. Outras quatro bancadas (incluindo as 3 e 4) da Formação Corumbataí totalizam aproximadamente 35 metros de altura e são fontes de matéria-prima da indústria de revestimento cerâmico.

Diabásio, caulim, alumina, quartzo e dois tipos de feldspatos foram selecionados para compor misturas com a argila CV. A fonte do diabásio (Db) é a Mineração Cavinato, localizada na cidade de Limeira (SP), que explora esse tipo de material de um corpo intrusivo atribuído à Formação Serra Geral. Este corpo exhibe

contatos parcialmente concordantes com rochas (arenitos, argilitos siltosos e diamictitos) do Grupo Itararé. Para os ensaios laboratoriais, coletou-se a fração mais fina obtida do material britado, material, este, que cerca de uma década atrás era descartado constituindo-se em passivo ambiental (figura 16).

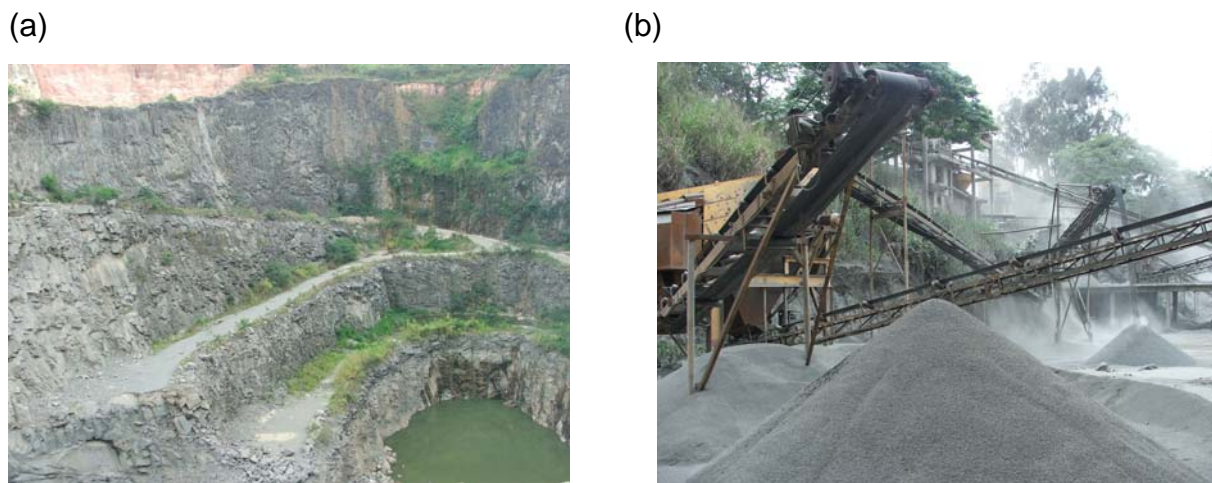


Figura 16. Diabásio da Formação Serra Geral na mineração Cavinato: (a) Vista geral da jazida; (b) foto mostrando britadores e o pó resultante utilizado na composição das misturas ensaiadas.

Os dois feldspatos utilizados foram concedidos pela empresa Tecmill (Cordeirópolis-SP) que fornece matérias-primas para as indústrias cerâmicas de Santa Gertrudes. Os dois são fundamentalmente potássicos, porém, um provém de Minas Gerais e possui um teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  de aproximadamente 2-3% (Fd-MG), o outro feldspato contém menos de 1,0% de  $\text{Na}_2\text{O}$  (Fd-K).

O quartzo (Qz) foi cedido pela empresa de piso cerâmico Triunfo - Rocha Forte, sua procedência é a mineração Jundu, seus grãos eram menores que 75 micrometros.

O caulim (Cau) foi cedido pela Cerâmica Batistella, sua fonte é a mineração Romer Ltda, locada na cidade de São Paulo (SP).

A alumina (Al) foi concedida pelo Centro Cerâmico do Brasil (Santa Gertrudes-SP), é o produto calcinado A-50 da empresa ALCOA, trata-se de uma mistura de aluminas - também conhecida como alumina de transição/alfa - e sua coloração é cinza.

O porcelanato usado para comparar os comportamentos também foi cedido pelo Centro Cerâmico do Brasil (Santa Gertrudes-SP). É uma massa branca usada

por uma empresa paulista de revestimentos cerâmicos que produz esse tipo de placa desde o ano de 2003.

### ***6.2.1 Procedimentos para a Caracterização Química e Mineralógica dos Aditivos e da Massa de Porcelanato***

Os aditivos alumina, diabásio, caulim, quartzo, os feldspatos e a massa industrial de porcelanato foram caracterizados por difração de raios X. A porcentagem dos principais elementos químicos presentes no porcelanato, diabásio, caulim, quartzo e do feldspato com teor de sódio mais baixo (Fd-K) também foi determinada. A alumina não foi analisada quimicamente, pois o padrão do aparelho de fluorescência de raios X é para amostras predominantemente silicosas, portanto, o erro de leitura da alumina neste equipamento seria muito grande. A análise química adotada do feldspato Fd-MG foi a presente no catálogo da empresa Tecmill.

### ***6.2.2 Procedimentos para a Comparação das Características das Amostras: Cruzeiro Variiegado, Perfil da Mina Cruzeiro e Massa de Porcelanato***

As amostras C e CV também foram secas ao ar livre, britadas, moídas em moinho cruzeta e moídas novamente em moinho de bolas a seco por 8 horas. As porcentagens de grãos maiores que 180, 150, 62 e 45 micrometros foram determinadas. A distribuição granulométrica das partículas mais finas de CV foi determinada por meio da técnica de sedimentação pelo aparelho Sedígrafo – o aparelho usado pertence ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

A umidificação dos pós foi pelo sistema de re-granulação: os pós foram umidificados com 10% de umidade, peneirados em peneira de abertura grossa, misturados, colocados em estufa a temperatura de aproximadamente 50°C, mexidos

de tempos em tempos com colher até que a umidade diminuísse para 6,5%. Os pós foram novamente passados em peneira de abertura grossa, agitados e deixados em descanso por 24h para completar a homogeneização.

A massa de porcelanato já estava atomizada. Como estava estocada há algum tempo, se verificou sua umidade e adicionou-se água até atingir 6,5% de umidade.

As densidades reais destas amostras foram determinadas em picnômetro de hélio no Laboratório de Ensino de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. Com o valor da densidade real (DR) se determinou a compacidade das amostras. A compacidade é o quociente da densidade de prensagem ou da densidade da peça seca sobre a densidade real (BARBA et al, 2002). Segundo o grupo LaRC (MELCHIADES, 2006), a compacidade é adequada quando varia entre 0.70 e 0.75, se a umidade do pó é inferior a 10% e a pressão de compactação é inferior a 280 Kgf/cm<sup>2</sup> (27,4 MPa). Este grupo define a compacidade como a razão entre a densidade da peça seca e a densidade real do material. A compacidade das amostras testadas neste capítulo foi padronizada em 0,69.

Para manter a compacidade em 0,69, as amostras argilosas da Formação Corumbataí foram prensadas com densidade a verde igual a  $2,00 \pm 0,02$  g/cm<sup>3</sup> e a massa de porcelanato com densidade igual a  $1,99 \pm 0,02$  g/cm<sup>3</sup>. Os corpos-de-prova, cujo formato foi 2 x 7 cm, foram secos em estufa por 24 horas a 110°C. Cinco corpos das amostras argilosas foram queimados nas seguintes temperaturas: 990, 1010, 1030, 1050, 1060, 1070, 1080, 1090 e 1100°C. As máximas temperaturas de queima do porcelanato (Porc) variaram entre 1010 e 1190°C. O forno usado foi o forno gradiente da marca MAITEC - o mesmo usado nos testes preliminares e as curvas de queima seguiram as velocidades e patamares explicitados no item 5.1.2.

A caracterização consistiu em determinar as propriedades físicas descritas neste mesmo subitem: RLS, MRF<sub>seco</sub>, PF, RLT, MRF<sub>queimado</sub>, CR, AA, PA e DA, bem como, a porosidade total (Pt) e a porosidade fechada (Pf). A média e o desvio padrão dos 5 corpos-de-prova foram determinados, sendo estes parâmetros analisados. Diagramas de gresificação (variação da AA e RLT com a temperatura de queima) foram plotados e comparados entre si. Algumas das propriedades físicas citadas acima também foram analisadas graficamente, tanto pela sua variação com a temperatura, como pelas exigências das normas ABNT 13818 e 15463 (ABNT, 1997b; 2007). As porosidades total e fechada foram determinadas através das seguintes equações:

$$Pt(\%) = \left(1 - \frac{DA}{DR}\right) \times 100$$

$$Pf(\%) = Pt - PA$$

A título de comparação, uma placa de porcelanato com base vermelha fabricada por uma indústria do Pólo de Santa Gertrudes foi ensaiada. Os testes realizados foram absorção de água e resistência mecânica. A placa tinha dimensão de aproximadamente 45 x 45 cm; esta foi cortada e a AA foi determinada em três pedaços de mais ou menos 15 x 15 cm. A resistência mecânica foi determinada em outros três pedaços com dimensões de aproximadamente 3,5 x 15 cm.

### **6.2.3 Procedimentos para a Comparação das Características de Cruzeiro Variegado, Composições desta com Aditivos e a Massa de Porcelanato**

A argila CV foi moída a seco conforme os procedimentos anteriores.

As densidades reais do feldspato-MG, da alumina, do caulim e do diabásio foram determinadas em picnômetro de hélio.

#### **6.2.3.1 Métodos Usados na Adição de Caulim**

As partículas de caulim já eram muito finas, menor que 45 micrometros, portanto não houve necessidade de moê-lo. As composições consistiram em adicionar 11,5; 23 e 30% em massa de caulim à amostra CV. Após a pesagem das matérias-primas, estas foram homogeneizadas no moinho de bolas a seco por 30 minutos. Peneiramento a úmido em peneiras de abertura de 180, 150, 62 e 45 micrometros foram realizados para verificar a distribuição granulométrica das partículas mais grossas. A distribuição granulométrica das partículas finas do caulim foi determinada no aparelho Sedígrafo.

A umidade das misturas para a prensagem foi em torno de 6,5% e a umidificação foi feita como descrito anteriormente. Aproximadamente oitenta corpos-

de-prova de tamanho 2 x 7 cm foram prensados de cada mistura. A compactidade foi a mesma da argila CV – 0,69. Essas amostras foram secas em estufa a 110°C por 24h e queimadas desde temperaturas de 1010°C até temperaturas de 1150°C no forno gradiente (velocidades de aquecimento, resfriamento e patamares iguais às realizadas em CV). Também, 5 corpos-de-prova foram queimados em cada teste. As propriedades físicas foram determinadas e suas médias e desvios padrões foram calculados. A análise dos resultados comparou estes dados com as características de CV e da massa de porcelanato.

#### 6.2.3.2 Métodos Usados na Adição de Feldspato

O feldspato para compor essas misturas foi Fd-MG. Primeiramente, a análise granulométrica do feldspato foi realizada (peneiras com abertura 180, 150, 62 e 45  $\mu\text{m}$ ). Depois, o feldspato foi moído em moinho de bolas a seco por 20 minutos, verificada sua granulação, foi moído por mais 20 minutos (min) e, novamente, sua granulação foi determinada – o objetivo era alcançar uma distribuição granulométrica das misturas semelhante a da argila CV pura.

As adições dessa matéria-prima à argila CV foram de 10, 20 e 30%. Os materiais foram misturados em moinho de bolas a seco por 30 min e as distribuições granulométricas foram controladas por peneiramento a úmido – as aberturas das peneiras foram as mesmas.

O preparo das massas para prensagem e as queimas foram iguais aos descritos para as amostras Porc, C, CV e CV com adição de caulim. A caracterização seguiu os procedimentos anteriores.

#### 6.2.3.3 Métodos Usados na Adição de Diabásio

O diabásio coletado na pilha da mineração foi moído em moinho de bolas a seco por 8, 8 ½, 9, 10 ½ e 11 horas. A porcentagem retida de grãos nas peneiras já explicitadas foi determinada. Com o diabásio moído por 11 horas e com CV foi feita



uma amostra – esta era composta por 25% de diabásio e 75% de CV, a escolha dessa composição se deu por causa de resultados da pesquisa de Prado (2003).

As amostras foram homogeneizadas, umidificadas, prensadas, secas, queimadas e caracterizadas da mesma maneira que as composições de argila com caulim e de CV com feldspato.

#### 6.2.3.4 Métodos Usados na Adição de Alumina

A análise granulométrica da alumina foi realizada nas peneiras com abertura 180, 150, 62, e 45  $\mu\text{m}$ . Foi preparada uma amostra contendo 10% de alumina e 90% de CV. Novamente, a amostra foi homogeneizada, umidificada, prensada, seca, queimada e caracterizada da mesma forma descrita nos itens anteriores.

#### **6.2.4 Procedimentos para a Comparação das Características das Amostras Cruzeiro Variiegado, Misturas e a Massa Industrial de Porcelanato**

Na composição das misturas se considerou a análise química e mineralógica encontrada na literatura de produtos do tipo grés e do tipo porcelanato. Buscou-se compor misturas que se assemelhassem às relatadas pela literatura, mas sempre deixando como componente majoritário o litotipo CV.

##### 6.2.4.1 Métodos para a análise da massa MA

A massa MA continha 52% de CV, 23% de caulim, 23% de Fd-K e 2% de quartzo. A mudança de feldspato de Fd-MG para Fd-K foi por causa de término de matéria-prima e, sobretudo, como se verá nos subitens referentes aos resultados, as duas matérias-primas são feldspatos primordialmente potássicos.

As densidades reais do Fd-K e do quartzo foram determinadas em picnômetro de hélio.

As matérias-primas de granulação mais grossa (feldspato e quartzo) foram moídas a seco no moinho de bolas por 10 min, já na proporção para formar a mistura. Os materiais argilosos foram adicionados ao jarro do moinho e a mistura foi homogeneizada por 30 min. Também se determinou a distribuição granulométrica das partículas grossas – por meio de peneiramento – e das finas – em Sedígrafo.

A umidificação, prensagem, secagem, queima e caracterização seguiu os mesmos padrões anteriores.

Com a análise dos resultados se verificou um problema de homogeneização e, devido a este fato, novos testes foram feitos. Como sobraram corpos-de-prova sem queimar desta amostra, estes corpos foram desaglomerados em moinho cruzeta, o pó obtido foi passado em peneira com abertura de 180  $\mu\text{m}$  e outros corpos-de-prova foram confeccionados e queimados (o procedimento experimental foi o padrão).

#### 6.2.4.2 Métodos para a análise da massa MB

A mistura MB continha 57% de CV, 23% de caulim e 20% de diabásio. O diabásio também foi previamente moído por 8  $\frac{1}{2}$  horas. As argilas foram acrescentadas ao moinho e os procedimentos seguiram o padronizado para todas as amostras desta parte do trabalho.

#### **6.2.5 Métodos para Determinar a Tendência ao Aparecimento de Coração Negro**

A tendência ao aparecimento de coração negro foi determinada para as amostras da segunda parte desta pesquisa (C, CV, CV mais aditivos e misturas). O procedimento adotado foi modificado de Damiani et al. (2001). Primeiramente,

analisando os testes anteriores, se determinou para cada amostra a temperatura de queima onde o corpo apresentava uma AA um pouco menor que 3,0% e a temperatura de máxima densificação. Essas foram as temperaturas adotadas para a realização do ensaio de coração negro. O teste consistiu no empilhamento de três corpos-de-prova dentro do forno gradiente e queima nas temperaturas preliminarmente determinadas. A tendência ao aparecimento do coração negro foi analisada no corpo de prova do meio (figura 17), cortando-o no sentido transversal.



Figura 17. Queima dos corpos-de-prova para a análise de coração negro. Setas azuis indicando os corpos analisados.

#### **6.2.6 Procedimentos para a Análise da Composição e Microestrutura após a Queima**

A composição dos corpos depois da queima na temperatura de máxima densificação foi verificada por meio de difração de raios X. As amostras analisadas foram C, CV, CV mais aditivos, MA e MB.

A microestrutura após a queima das amostras C, CV, CV com aditivos, das misturas e do porcelanato foi avaliada por meio de análise microscópica. Para cada amostra selecionaram-se três corpos: um queimado na temperatura onde o valor da AA estivesse dentro da faixa de 0,5 a 3,0%; outro queimado na temperatura que ocorreu a máxima densificação; e, o último, na temperatura depois da máxima densificação. Foram confeccionadas lâminas delgadas desses corpos e estas

lâminas foram observadas em microscópio óptico. A microestrutura do porcelanato de base vermelha produzido na região também foi observada.

### **6.2.7 Procedimentos para Determinação do Índice de Piroplasticidade**

O índice de piroplasticidade foi determinado nas seguintes amostras: CV, CV com 23% de caulim, CV com 30% de caulim, MB e Porc. Os procedimentos feitos para determinar esse índice estão listados a seguir:

- Primeiramente, as massas cerâmicas foram preparadas do mesmo modo que descrito anteriormente;
- Prensaram-se as peças no formato 15 x 5 cm, controlando a densidade de prensagem;
- As peças cerâmicas foram secas em estufa a 110°C por 24 horas, após esse procedimento, determinou-se a umidade e a retração linear de secagem;
- As peças foram serradas ao meio de modo que dois corpos-de-prova de 15 cm de comprimento por aproximadamente 2 cm de largura foram obtidos. Para isso, primeiro, foi feito cuidadosamente um vinco no meio da peça com uma serra fina, posteriormente, usou-se uma ponteira fina para terminar de partir a peça;
- Três corpos-de-prova de cada amostra foram colocados sob os suportes refratários conforme a figura 18.a dentro do forno e queimados – mediu-se a distância entre os apoios refratários (L) em cm;
- Os corpos-de-prova foram queimados segundo o ciclo de queima dos ensaios anteriores. Cada amostra foi queimada em cinco temperaturas máximas. As temperaturas de queima foram escolhidas de modo que os corpos cerâmicos após as queimas apresentassem absorções de água próximas a 3,0; 0,5; 0,1% e também quando a super-queima já estava caracterizada. A escolha das temperaturas se baseou nos resultados dos diagramas de gresificação de cada amostra;
- Os corpos foram resfriados no dessecador, cada um dos três corpos foi apoiado em um plano virado para baixo (conforme a figura 18.b) e mediu-se a flecha de deformação sofrida pela deflexão do corpo-de-prova (S) e a espessura do corpo

(h) com um paquímetro. O índice de piroplasticidade (IP) é calculado conforme a equação abaixo. A média do índice dos três corpos-de-prova foi calculada;

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

- Determinou-se a absorção de água dos três corpos e calculou-se a média;
- Um gráfico relacionando a absorção de água e o índice de piroplasticidade foi plotado. A relação do índice de piroplasticidade e da máxima temperatura de queima também foi examinada graficamente.

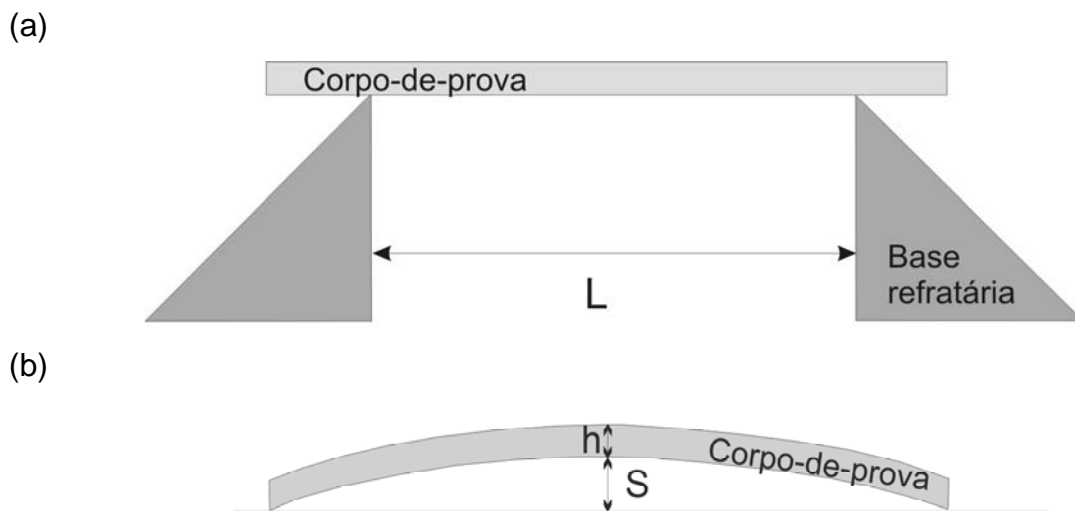


Figura 18. Esquema utilizado para medir o índice de piroplasticidade: (a) corpo-de-prova dentro do forno; (b) Corpo queimado que sofreu deformação, indicando a flecha (S) e a espessura (h). A unidade de medida de S, L e h é em centímetros e a unidade de IP é  $cm^{-1}$ .

Como fator limitante houve a força máxima exercida pela prensa laboratorial. Assim, não foi possível atingir a mesma densidade de prensagem dos corpos-de-prova de pequeno formato, porém, controlou-se a densidade de prensagem de modo que todos os corpos-de-prova usados para determinar o índice de piroplasticidade tivessem a mesma compacidade.

### **6.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E UMIDADE DE Prensagem NA COMPACIDADE E NAS CARACTERÍSTICAS APÓS A QUEIMA DO LITOTIPO CRUZEIRO VARIEGADO**

Amorós Albaro et al. (1983) estudaram a influência da pressão e da umidade na compactação. Os pesquisadores trabalharam com uma variação grande de umidade - de 3,6 a 10,1% - e de pressão - de 150 a 600 Kgf/cm<sup>2</sup>, que equivalem a 14,7 e 58,8 MPa, respectivamente. Concluíram que:

- A relação entre a densidade e a pressão é logarítmica. Em uma determinada umidade, a compactidade aumenta com o aumento da pressão;
- A densidade varia com a umidade conforme uma equação de segundo grau. A uma pressão constante, a compactidade aumenta com a umidade até atingir uma umidade crítica, a partir da qual a compactidade começa a diminuir. Assim, a pressões e umidades não elevadas, pode-se simplificar a equação para uma relação linear;
- Existe um conteúdo crítico de umidade que depende da pressão aplicada (maior pressão, menor umidade) onde a compactidade é máxima;
- Atingindo essa compactidade máxima, minimiza-se a absorção de água e a retração de queima.

Porém, a compactidade não pode ser extremamente elevada, pois se for, poderá gerar problemas de desgaseificação durante as etapas de secagem e queima. Segundo Melchiades (2006), a compactidade de massas de revestimento moídas a seco deve variar entre 0,70 e 0,75.

A influência da umidade e pressão de prensagem sobre a densidade a verde da amostra CV é mostrada na figura 19. A uma mesma umidade, o aumento da pressão de prensagem elevou as densidades a verde e a relação entre a pressão e a densidade foi logarítmica, da mesma forma que Amorós Albaro et al. (1983) concluíram. Infelizmente, os valores absolutos da pressão não podem ser considerados, pois o barômetro da prensa estava desregulado, mas a correlação de maior pressão/menor densidade continua sendo válida. Na figura 19, também se verifica que a uma mesma pressão, as peças apresentaram maior densidade se a umidade da massa for maior - observar as linhas tracejadas.

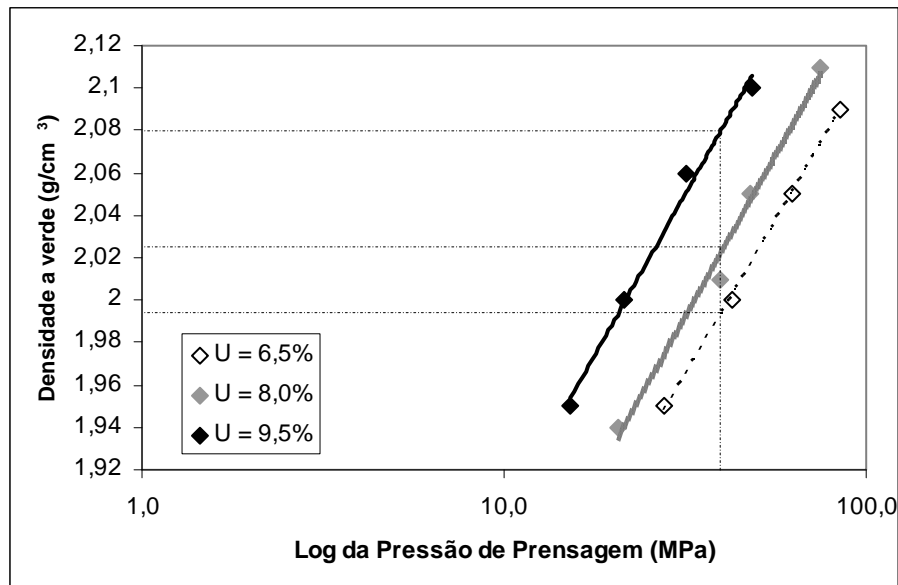


Figura 19. Influência da pressão e umidade de prensagem na densidade a verde de CV.

Comparando os resultados físicos após a queima, a massa com umidade de 6,5% apresentou as mínimas AA e RLT e a máxima densidade aparente após a queima. Portanto, esta foi a umidade adotada para a continuação dos estudos (ver figura 20).

Do mesmo modo que no estudo de Amorós Albaro et al. (1983), as peças com maior densidade a verde apresentaram menores absorções de água e retrações lineares e maiores densidades aparentes após a queima. A queda da AA e da RLT foi maior ao variar a densidade de 1,95 para 2,05 g/cm<sup>3</sup> do que a variação de 2,05 para 2,10 g/cm<sup>3</sup>. Porém, a pressão exercida para atingir essa densidade de 2,10 g/cm<sup>3</sup> foi muito alta e, como o ganho em termo de absorção não foi tão expressivo, a melhor densidade de prensagem seria 2,05 g/cm<sup>3</sup>. Mas, os primeiros corpos-de-prova confeccionados nesta pesquisa foram prensados com 2,00 g/cm<sup>3</sup>, e, por isso, se decidiu continuar com essa mesma densidade para eventuais correlações entre os resultados.

A densidade real de CV determinada em picnômetro de hélio foi 2,72 g/cm<sup>3</sup>, com este valor e os dados da perda de massa e retração linear durante a secagem foi calculada a compacidade (densidade a seco/densidade real). A compacidade de CV quando umidificada a 6,5% e prensada com densidade a verde de 2,00g/cm<sup>3</sup> foi 0,69 – um pouco inferior do que o recomendado por Melchiades (2006).

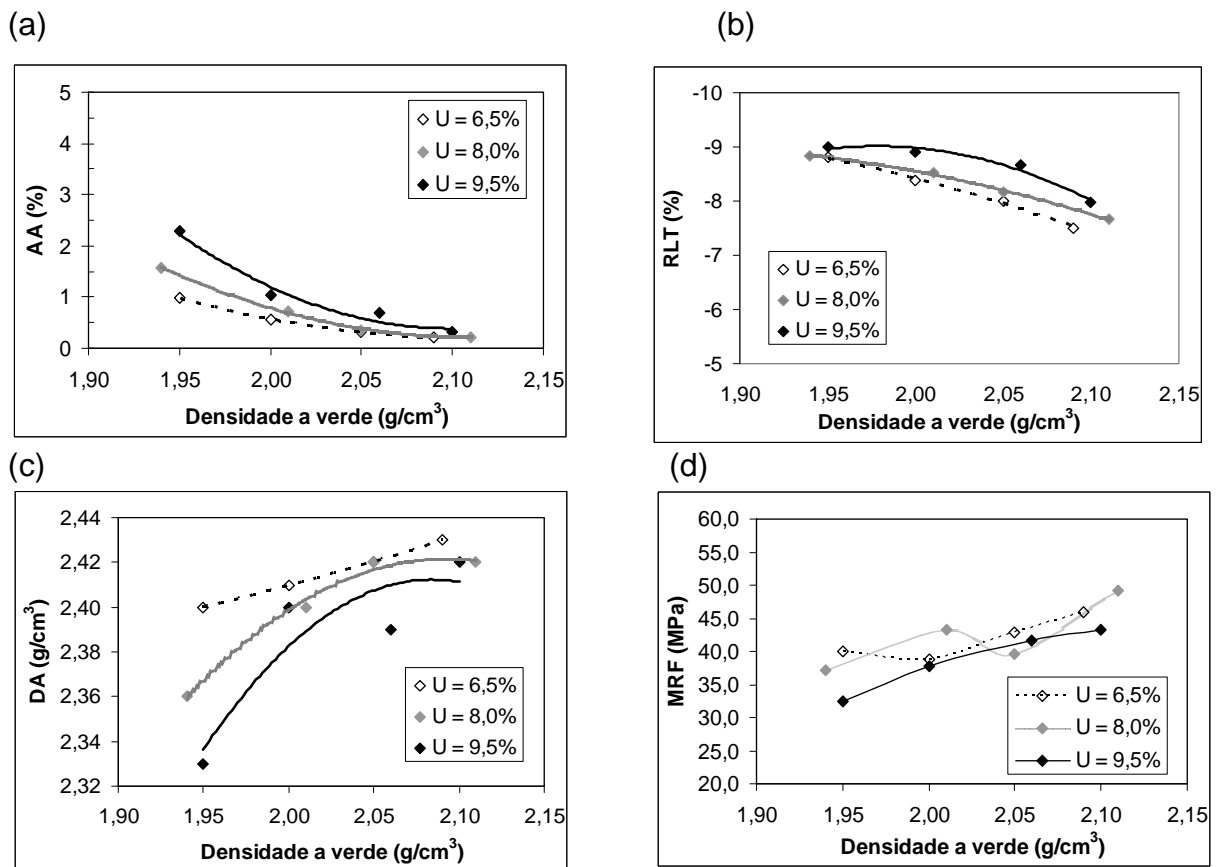


Figura 20. Propriedades da argila CV após a queima a 1070°C com diferentes umidades de prensagem e densidades a verde: (a) absorção de água; (b) retração linear total; (c) densidade aparente após a queima; (d) resistência à flexão.

#### 6.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES DO COMPORTAMENTO DE UMA MASSA DE PORCELANATO, O NÍVEL CRUZEIRO VARIEGADO E UMA AMOSTRA CORRESPONDENTE A 27m DA MINA CRUZEIRO

A amostra C corresponde a 27m de um perfil da mina Cruzeiro e é o material retirado de furos que foram perfurados na frente de lavra. Desses 27m, 12 m se referem à bancada 3 e, 15 m, à bancada 4 da mina. A amostra de porcelanato (Porc) é uma massa industrial. A análise química das amostras Porc e C estão na tabela 7, onde também se repete, a título de comparação, a análise química de CV. A análise mineralógica de C foi feita por partes: as bancadas 3 e 4 foram analisadas separadamente em difratômetro de raios X – os difratogramas constam do



APÊNDICE A. Os seguintes minerais foram identificados na bancada 3: illita, quartzo, albita, hematita e clorita; e a bancada 4 contém illita, quartzo, albita, hematita, interestratificado formado por clorita e por argilo-mineral expansivo com distância interplanar principal a 14 Å e carbonatos (calcita e dolomita). Os carbonatos explicam o maior teor de CaO da amostra C em relação a CV e, apesar da semelhança dos teores de MgO dessas amostras, o magnésio de CV estava primordialmente na estrutura da clorita, enquanto que em C estava na dolomita. Comparando os outros elementos químicos, observou-se uma pequena diferença nos teores de SiO<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>O entre as amostras, podendo sugerir que CV continha mais sílica livre e albita do que C.

Os minerais identificados em Porc foram montmorillonita, caulinita, quartzo, feldspatos (microclínio e albita) e reflexões basais com distâncias interplanares que correspondem às reflexões da illita, sericita e muscovita, não foi possível somente com esse ensaio de difração de raios X identificar que mineral específico difratou tais reflexões. O difratograma consta do APÊNDICE C.

Tabela 7. Análise química de Porc, C e CV.

Amostra	Óxidos dos Elementos Químicos Maiores (%)										
	PF	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Porc	4,74	70,44	19,82	0,45	0,23	0,05	0,33	0,31	1,69	1,90	0,04
C	3,51	67,30	13,60	5,32	0,50	0,08	1,80	1,52	2,87	3,34	0,19
CV	2,27	69,28	13,97	5,45	0,54	0,02	0,45	1,64	3,11	3,22	0,11

A secção observada em microscópio óptico do litotipo Cruzeiro Variegado é mostrada na figura 21. A observação microscópica da secção petrográfica demonstrou que CV apresenta uma matriz de granulação muito fina composta principalmente por illita. Observaram-se também agregados de albita muito fina; os agregados estavam dobrados e não seguiam a orientação da foliação. Os grãos de tamanhos maiores eram de natureza detrítica – eram de quartzo e feldspatos alcalinos – a área desses grãos correspondiam a menos de 5% do total. Observaram-se grãos de albita com formato perfeitos (eudrais a subedrais), ou seja, sem cantos quebrados, o que demonstrou que esta albita era neoformada. Também foram identificados hematita e carbonatos (os carbonatos não ultrapassavam 2% da área total).

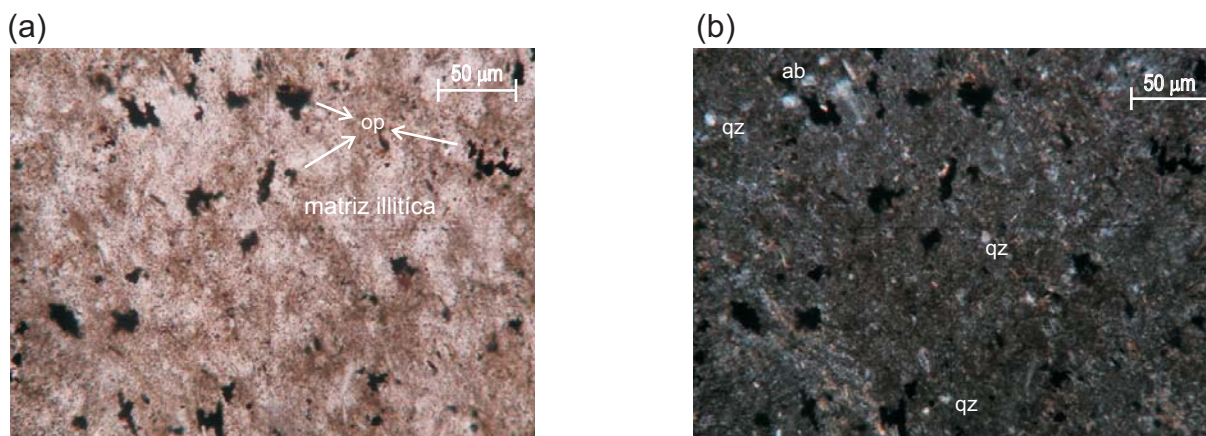


Figura 21. Fotomicrografias do litotipo Cruzeiro Variegado ressaltando minerais detríticos de quartzo (qz), albita (ab) e opacos (op) dispersos em matriz de granulação fina composta principalmente por illita: (a) polarizadores paralelos (PP); (b) polarizadores cruzados (PC).

As duas amostras argilosas foram moídas da mesma maneira (8 horas no moinho de bolas a seco). As distribuições granulométricas foram determinadas através de peneiramento a úmido nas peneiras de abertura de 180, 150, 62 e 45 micrômetros. A tabela 8 traz os resultados. A distribuição granulométrica de CV também foi analisada em Sedígrafo (figura 22). A amostra C possuía menor quantidade de partículas com tamanhos entre 150 e 45  $\mu\text{m}$ , principalmente na faixa de 62 a 45  $\mu\text{m}$ , o que corroborou com a tese de que C continha menos sílica livre (quartzo) e albita do que CV. As distribuições granulométricas das partículas das duas amostras argilosas eram parecidas com as distribuições das massas de grés estudadas por Amóros et al. (1988), onde aproximadamente 89% das partículas eram menores que 40  $\mu\text{m}$  (comparar tabela 8 com tabela 3).

Tabela 8. Porcentual do tamanho das partículas resultantes após a moagem a seco em moinho de bolas por 8 horas.

Tamanho equivalente da partícula - ( $\mu\text{m}$ )	Percentual de partículas (%)	
	CV	C
> 180	< 0,1	< 0,1
180 > > 150	0,1	< 0,1
150 > > 62	2,7	1,5
62 > > 45	4,3	1,7
< 45	92,9	96,8

Comparando os testes granulométricos aplicados em CV, verificou-se que há uma faixa de tamanhos de partículas medido pelos dois métodos – de 100 a 45  $\mu\text{m}$ . Os resultados obtidos pelos dois métodos nesta faixa de tamanhos (tamanho equivalente) foram semelhantes.

Não foi medida a distribuição granulométrica de Porc, pois essa estava atomizada. Portanto, se o teste fosse realizado, alguns aglomerados poderiam não se romper e, ao invés de medir o tamanho da partícula, medir-se-ia o tamanho do grânulo. Mas, segundo a literatura, as partículas de massas de porcelanato são menores do que as da massa de grés e do que as partículas das amostras desta pesquisa. Como, as reações de sinterização são favorecidas pelo maior número de pontos de contato entre as partículas mais finas, decorrente da maior superfície específica, espera-se que as reações entre os componentes da massa de porcelanato (que são relativamente refratárias) sejam favorecidas.

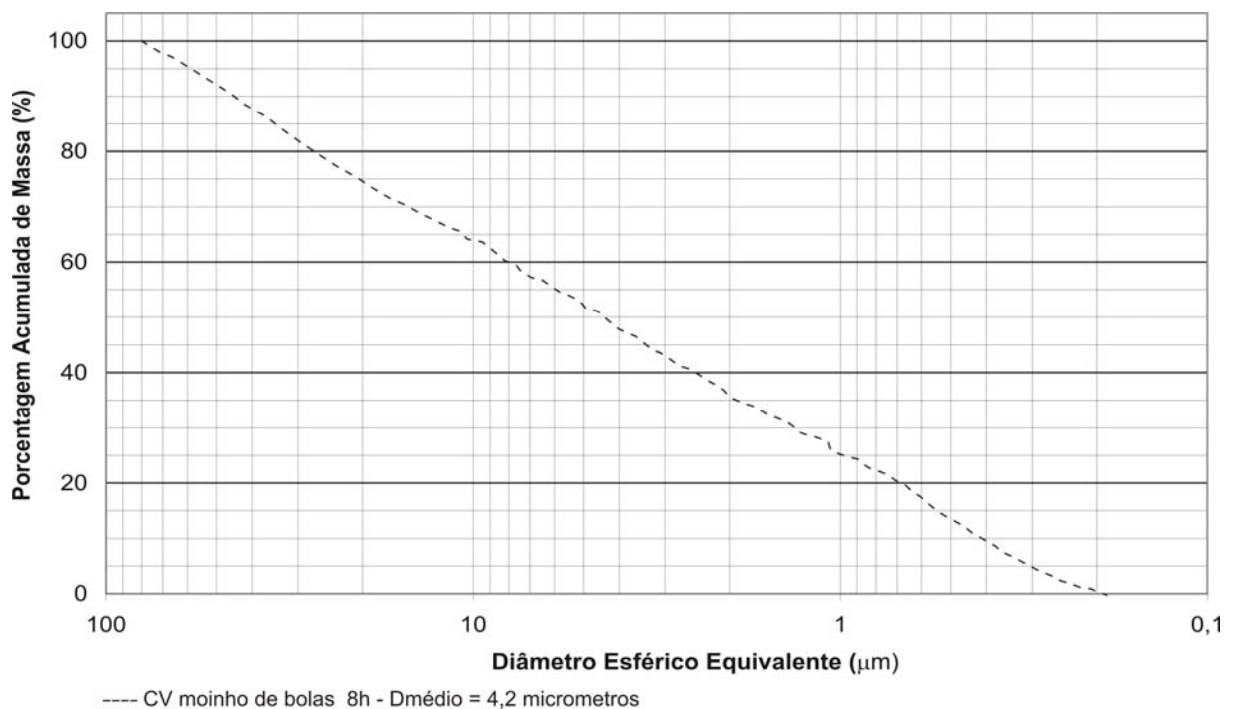


Figura 22. Curva da distribuição granulométrica de CV moída por 8 horas em moinho de bolas. Aproximadamente 100% das partículas tem diâmetros equivalentes inferiores a 80 $\mu\text{m}$ , 95% menores que 60 $\mu\text{m}$ , 90% menores que 45 $\mu\text{m}$ , um pouco menos de 65% inferiores a 10 $\mu\text{m}$ , 50% menores que 4,2 $\mu\text{m}$ , 35% inferiores a 2 $\mu\text{m}$  e 10% menores que 0,4 $\mu\text{m}$ .

A distribuição granulométrica das amostras foi controlada de modo que aproximadamente 90% do diâmetro equivalente das partículas fosse inferior a

45  $\mu\text{m}$ . Pois, o objetivo desta seção do trabalho era detectar somente a influência da composição da amostra nas reações de sinterização e na variabilidade das propriedades físicas com a temperatura de queima.

As densidades reais de C e CV determinadas em picnômetro de hélio foram 2,73 e 2,72  $\text{g/cm}^3$ , respectivamente. Estas densidades são um pouco maiores do que o comum em argilas, que é aproximadamente 2,65  $\text{g/cm}^3$ . A densidade de Porc foi 2,72  $\text{g/cm}^3$ . As densidades reais teóricas dos minerais constituintes destas amostras estão descritas no quadro 4. É possível que a hematita, mesmo em pequenos teores - próximo a 5%, juntamente com os minerais argilosos contribuíram para o aumento das densidades reais de C e CV ou que as densidades determinadas em picnômetro de hélio foram super valorizadas.

A densidade de prensagem de CV e Porc foi 1,99  $\text{g/cm}^3$  e a densidade de C foi 2,00  $\text{g/cm}^3$ . A compactidade de todas as amostras foi 0,69.

Quadro 4. Densidades reais de alguns minerais (compilado de: DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1966; TEIXEIRA et al., 2000).

<b>Mineral</b>	<b>Densidade Real Teórica (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>
Illita	2,6 a 2,9
Clorita	2,6 a 3,3
Albita	2,62
Quartzo	2,65
Hematita	5,2
Calcita	2,71
Dolomita	2,85
Caulinita	2,61-2,68
Montmorillonita	Variável 2-3
Microclínio	2,56-2,63

A figura 23 mostra os diagramas de gresificação de Porc, C e CV. No gráfico, são delimitadas as temperaturas de queima onde as amostras atingem valores de AA de 0,5 e 3,0%. As retrações lineares das duas argilas foram máximas a 1070°C (máxima densificação) e, em 1150°C, atingiu-se a máxima densificação de Porc (máxima densidade aparente e mínima porosidade total).

As normas técnicas ABNT 13818 e 15463 (ABNT, 1997b; 2007) determinam que a média da absorção de água de produtos tipo grés varie entre 0,5 e 3,0% e que de porcelanatos esmaltados seja menor que 0,5%; a máxima variação entre dimensão média de cada placa cerâmica em relação à média da produção é 0,75% (produtos com área inferior a 50  $\text{cm}^2$ ). Na análise dos resultados, consideraram-se

os limites de AA de 0,5 e 3,0% e uma variação máxima de dimensão de 0,25%, o que equivale a 1/3 do permitido pela norma. Pois, os corpos-de-prova confeccionados neste estudo são de pequeno tamanho, feitos em escala laboratorial e, acredita-se que a passagem para uma escala industrial aumentará a variação da retração.

A sensibilidade da curva de gresificação foi analisada para os dois tipos de produtos, grés e porcelanato esmaltado. Primeiramente, para cada amostra foi determinada graficamente:

- A temperatura ( $T_1$ ) e a retração ( $RLT_1$ ) em que a AA é 3,0%;
- A temperatura ( $T_2$ ) e a retração ( $RLT_2$ ) em que a AA é 0,5%;
- 0,25% foi subtraído de  $RLT_2$ , originando  $RLT_3$ , e foi determinada a temperatura ( $T_3$ ) acima de  $T_2$  equivalente a retração  $RLT_3$ .

A razão entre a diferença da retração ( $RLT_2 - RLT_1$ ) pela variação da temperatura ( $T_2 - T_1$ ) foi calculada para quantificar a sensibilidade para produzir placas tipo Blb. Para porcelanato, dividiu-se a variação de 0,25% da retração ( $RLT_3 - RLT_2$ ) pela diferença das temperaturas  $T_3 - T_2$ . Os resultados destas razões formam a tabela 9. Comparando as duas amostras argilosas, percebeu-se que a amostra C, representativa de uma frente de lavra (27 metros), era mais sensível à mudança da temperatura de queima do que o litotipo CV. E como era de se esperar, Porc foi bem mais estável e também mais refratária do que as amostras da região de Santa Gertrudes.

As amostras oriundas da Formação Corumbataí apresentaram altas resistências à flexão, acima de 1050°C seus MRF são mais altos que 45 MPa – que é a exigência da norma para porcelanatos técnicos e esmaltados com área inferior a 50 cm<sup>2</sup>. Porc atingiu esse valor de resistência na queima a 1090°C e se destacou por sua mais alta resistência à flexão comparando corpos com a mesma AA (correlacionar os dados da figura 23 com os dados de resistência da figura 24).

Tabela 9. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura quando a AA está entre 0,5 e 3,0% ( $\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}$ ) e quando a AA é menor que 0,5% ( $\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}$ ) de CV, C e Porc.

<b>Amostra</b>	<b><math>\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}</math> (%/°C)</b>	<b><math>\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}</math> (%/°C)</b>
CV	0,059	0,014
C	0,088	0,063
Porc	0,033	0,005

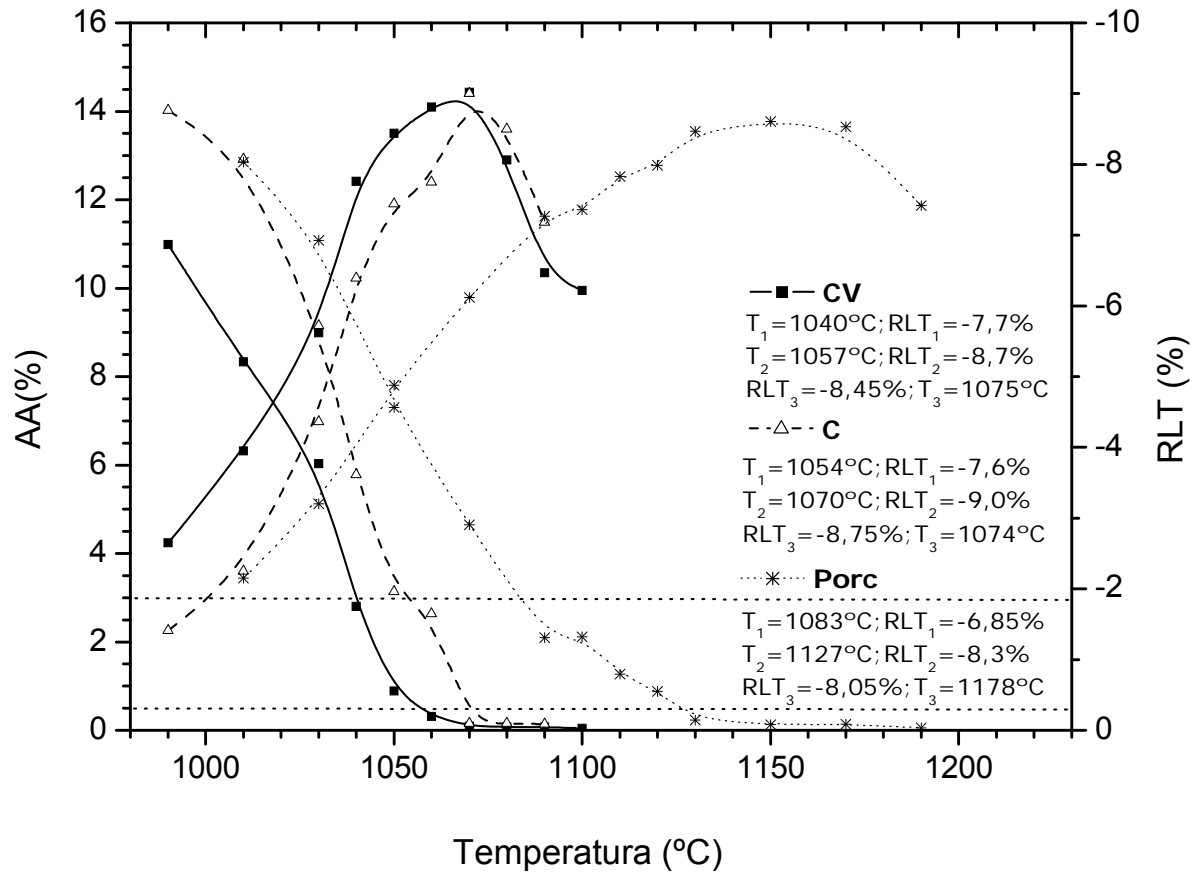


Figura 23. Diagrama de gresificação das amostras C, CV e Porc.

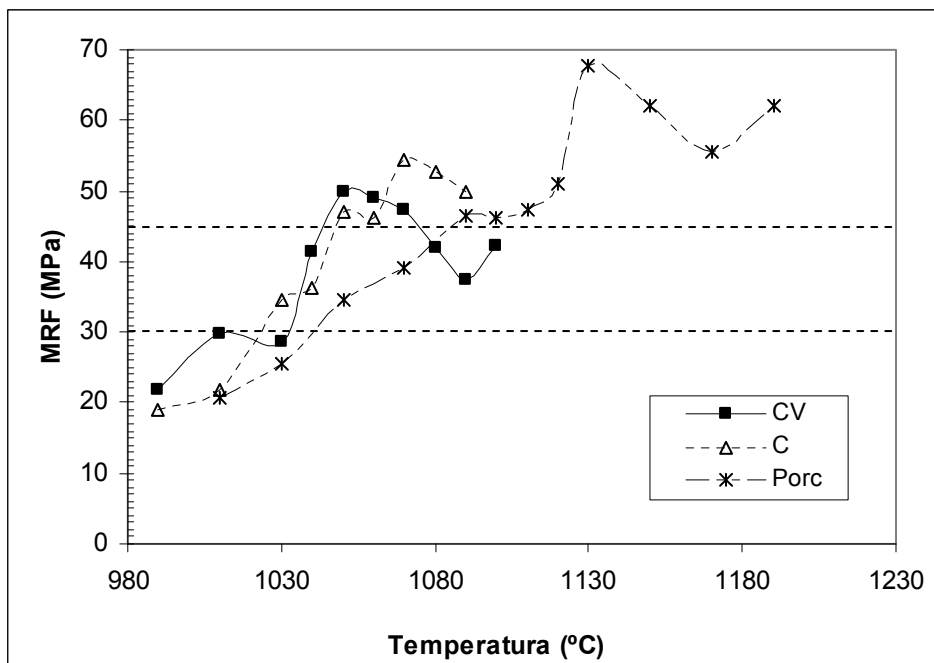


Figura 24. Variação da resistência à flexão com a temperatura de queima de CV, C e Porc.

É evidente como a composição da massa influi na queima da cerâmica. A illita começa a formar fase líquida em temperaturas relativamente baixa e, por isso, as amostras da Formação Corumbataí foram mais fundentes do que Porc. C, além da illita e da hematita, continha pequenas porcentagens de carbonatos. A ausência de carbonatos e o menor conteúdo de argilo-minerais (illita) de CV em relação a outros materiais da formação geraram uma maior estabilidade das propriedades físicas com a variação da temperatura. Porém, ainda não o suficiente para eliminar ou minimizar os riscos de ocorrência da deformação piropiástica, principalmente se o produto final pretendido for o porcelanato.

A figura 25 traz a variação das porosidades total e fechada com a temperatura das amostras C, CV e Porc.

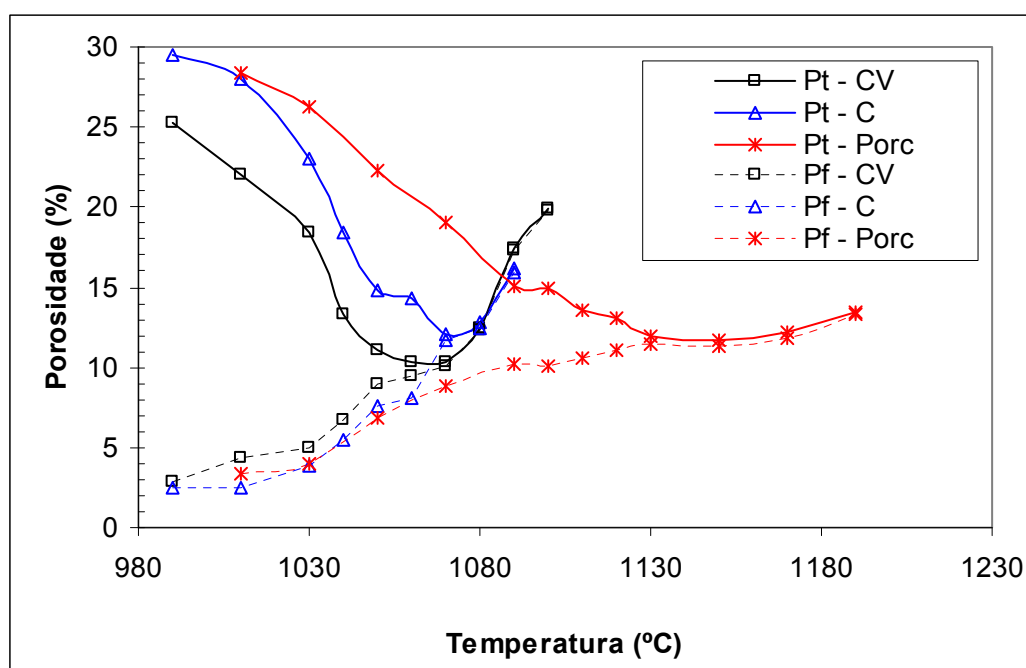


Figura 25. Variação das porosidades total e fechada com a temperatura de queima de CV, C e Porc.

Novamente, Porc se comportou de maneira diferente das amostras da Formação Corumbataí. No começo da densificação, o avanço da temperatura levou a um aumento da porosidade fechada, pois, inicialmente, os poros estavam conectados com a superfície (portanto, faziam parte da porosidade aberta). Com o avanço da sinterização, a conexão dos poros com a superfície foi reduzida, assim os poros se tornaram fechados. Na massa de porcelanato, há uma faixa de temperaturas em que a porosidade fechada permaneceu constante ou reduziu

levemente – nesta faixa, a sinterização via fase líquida forçou o fechamento dos poros. Após uns 40°C, a porosidade voltou a subir, pois a pressão dos gases inclusos nos poros superou a tensão superficial da fase líquida. A faixa de temperaturas em que a porosidade fechada ficou constante foi de aproximadamente 1050 até 1070°C para a amostra CV. Esta faixa é praticamente inexistente na densificação de C.

As temperaturas de queima do porcelanato relatadas pelas fábricas de placas cerâmicas para revestimento giram em torno de 1200°C, onde se alcança a máxima densificação. Nas condições de processamento (prensagem e queima) desta investigação, a massa industrial de porcelanato atingiu sua máxima densificação a aproximadamente 1150°C, ou seja, 50°C a menos. Portanto, é provável que todas as temperaturas do forno gradiente testadas nesta tese equivalem a temperaturas aproximadamente 50°C superiores em queimas industriais.

Também com a finalidade de comparar produtos industriais com os testes laboratoriais, uma placa de porcelanato esmaltado de base vermelha fabricada por uma indústria do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes foi caracterizada. Os testes foram AA, MRF e análise microscópica da placa. A AA foi 0,43% e a resistência 36,2 MPa. O valor da absorção de água atende, mas o valor da resistência não atende as exigências a norma recentemente publicada pela ABNT, onde o MRF do porcelanato esmaltado deve ser maior que 45 MPa se a área da placa for menor que 50cm<sup>2</sup> ou, maior que 37 MPa, se a área for maior (ABNT, 2007). A análise da microestrutura está detalhada no subitem 6.4.2. Como este é um produto novo no mercado, a formulação de sua massa não é conhecida, porém, devido à abundância de material da Formação Corumbataí, à proximidade das jazidas com a indústria de revestimento (o que condiciona um baixo custo dessa matéria-prima) e à cor vermelha do suporte cerâmico, é plausível que a massa desse revestimento contenha material dessa formação.

A seguir são apresentadas as microestruturas e as composições das peças queimadas. Os resultados do teste de coração negro serão apresentados no subcapítulo 6.6 em conjunto com os resultados de todas as amostras. Os demais resultados físicos estão relatados em forma de tabelas no APÊNDICE B.



#### **6.4.1 Composição após a Queima**

A difração de raios X foi feita em corpos moídos de C e CV após a queima a 1070°C, ou seja, na temperatura de máxima densificação das duas amostras. C apresentou resquícios de quartzo e albita. CV queimada continha quartzo, hematita e albita. Os difratogramas fazem parte do APÊNDICE C.

#### **6.4.2 Microestrutura após a Queima**

A figura 26 mostra as fotomicrografias de secções transversais de corpos de C queimados a 1060°C (a AA é próxima a 3,0%), 1070°C (temperatura de máxima densificação) e a 1090°C (quando já ocorreu a super-queima) e de corpos de CV queimados a 1040°C, 1070°C e 1090°C. As formas arredondadas de coloração branca nas fotos são poros (observação realizada com os polarizadores paralelos), a cor dos poros passa para cinza quando a observação no microscópio é feita com os polarizadores cruzados.

C queimada a 1060°C (figura 26.a) era formada por illita desestruturada, bastante ferro, quartzo sem evidências de reação e alguns feldspatos com sinais pontuais de reações. A visualização da porosidade foi difícil, pois os poros apresentavam tamanhos muito pequenos, micrométricos, diluídos na matriz e o tipo de incidência da luz na microscopia ótica fez com que a aparência dos poros fosse parecida a dos minerais opacos, em função da dispersão da luz. Já em C queimada a 1070°C (figura 26.b e 26.c), observou-se a formação de microporos entre os cristais maiores e grande quantidade de poros de tamanho relativamente pequeno, menor que 20  $\mu\text{m}$ . O aumento da temperatura de queima gerou um aumento no tamanho e na quantidade dos poros para aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  (figura 26.d).

A amostra CV queimada a 1040°C apresentou clastos que mantinham sua forma original, o que levou a crer que estes ainda não haviam participado das reações, havia seixos de illita em forma de filetes que também não apresentavam sinais de reação, alguns grãos com bordas reagidas e não foi possível observar poros (figura 26.e). Na queima a 1070°C, CV (figura 26.f) apresentou poros, os grãos

reagiram na borda, mas ainda havia illita e grãos detríticos de muscovita, biotita, feldspato e quartzo preservados. Em mais alta temperatura, a amostra CV (figura 26.h) apresentou poros de variados tamanhos (até 200  $\mu\text{m}$ ) em toda superfície, albita de granulação mais fina levemente fundida, os seixos de quartzo e feldspatos também começaram a fundir e ainda havia illita nos seixos.

A figura 27 traz as fotomicrografias da amostra Porc queimada a 1110, 1150 e 1170°C, bem como, fotomicrografias da secção transversal da placa de porcelanato de base vermelha fabricada na região de Santa Gertrudes. A microestrutura do porcelanato de base branca é bem mais compacta e homogênea do que a microestrutura do porcelanato de base vermelha.

Observaram-se poros de até 100 $\mu\text{m}$  de diâmetro na secção do porcelanato vermelho, os poros estavam disseminados pela matriz. A matriz do porcelanato vermelho apresentou granulação fina com alguns grãos que se destacam pelo tamanho, em sua maioria eram de quartzo e feldspato; agregados de illita e muscovita também foram identificados.

À medida que a temperatura de queima da massa industrial branca de porcelanato aumentou (verificar as figuras 27.d, 27.e e 27.f), os grãos de quartzo e feldspato ficaram mais arredondados, as reações e fusões ocorreram da borda para o centro dos grãos e as reações aumentaram sua intensidade com o aumento da temperatura. A microporosidade da amostra Porc queimada a 1110°C era intragranular, seu formato não era arredondado o que tornou difícil sua visualização. Já a microporosidade de Porc queimada a 1150°C apresentou dois formatos – um arredondado (indicando o inchamento do poro pela pressão interna) e outro alongado (resquícios da porosidade intragranular); a quantidade de fase amorfa deste corpo foi maior do que a quantidade observada em Porc queimada a 1110°C. Na amostra Porc queimada a 1170°C, observaram-se poros com diâmetros com até 50  $\mu\text{m}$  e uma grande quantidade de fase amorfa.

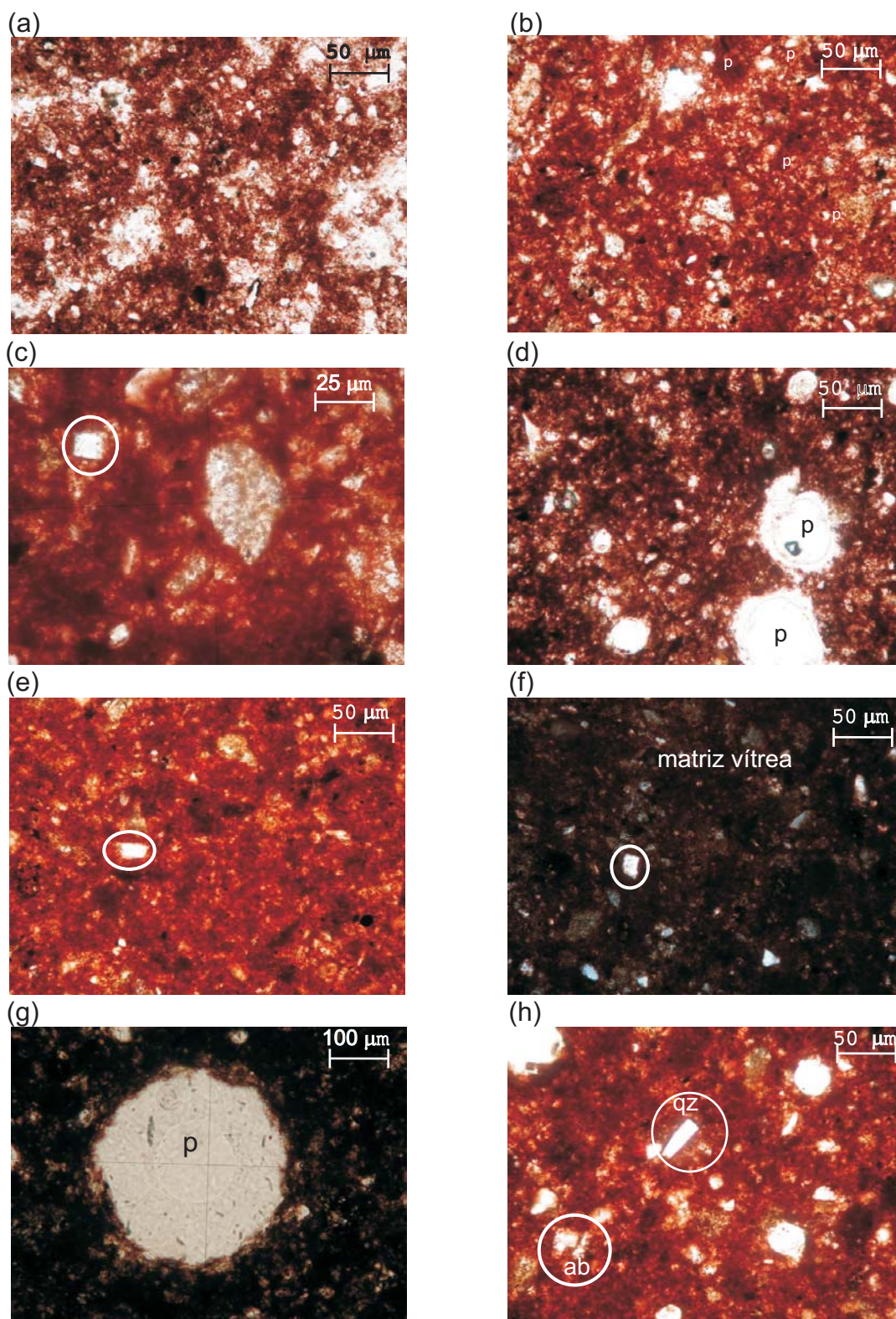


Figura 26. Fotomicrografias das amostras Cruzreiro (C) e Cruzreiro Variegado (CV) queimadas: (a) C a 1060°C: porosidade não visível - polarizadores paralelos (PP); (b) C a 1070°C: grande quantidade de poros (p) <20μm - PP; (c) C a 1070°C: detalhe de mineral detrítico com bordas corroídas - PP; (d) C a 1090°C: poros de 100μm de diâmetro - PP; (e) CV a 1040°C: detalhe de mineral detrítico com borda arredondada (feição de dissolução) - PP; (f) CV a 1070°C: idem ao anterior - polarizadores cruzados (PC); (g) CV a 1090°C: poro de 200μm - PC; (h) CV a 1090°C: detalhe de quartzo (qz) detrítico angular (bordas não reagidas) e albite (ab) detrítica com bordas corroídas - PP.

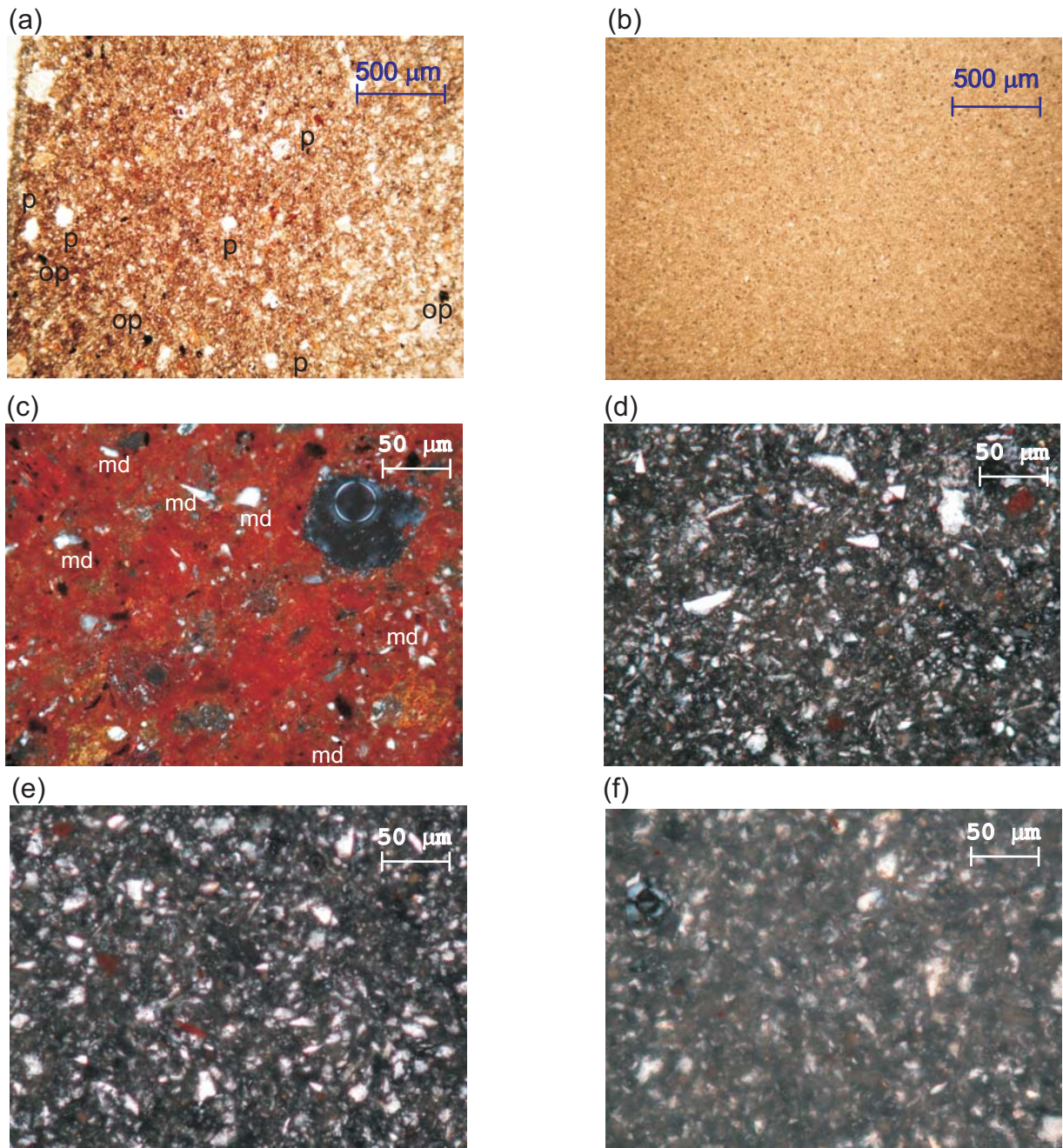


Figura 27. Fotomicrografias das amostras Porcelanato de base vermelha e Porcelanato de base branca (Porc): (a) Porcelanato de base vermelha: material muito heterogêneo, com poros (p) até 150  $\mu\text{m}$  e opacos visíveis - polarizadores paralelos (PP); (b) Porc queimada a 1150°C: material homogêneo, sem porosidade aparente - PP; (c) Porcelanato de base vermelha em maior aumento, com minerais detríticos (md) - polarizadores cruzados (PC); (d) Porc a 1110°C: observar a distribuição mais homogênea dos minerais detríticos em relação ao Porcelanato de base vermelha - PC; (e) Porc 1150°C - PC; (f) Porc 1170°C - PC. As bordas dos cristais ficaram mais arredondadas à medida que a temperatura de queima de Porc aumentou.

## 6.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES MOSTRANDO A INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS

A seguir são apresentados os resultados da caracterização química e mineralógica do caulim, da alumina (a análise química não foi feita), do diabásio e do feldspato, os testes físicos das misturas da argila CV com os aditivos, ensaios de microestrutura e composição após a queima.

### 6.5.1 Adição de Caulim

A análise química do caulim e as composições químicas das amostras com adição de caulim, calculadas considerando as composições iniciais das matérias-primas e seus teores relativos, estão relatadas na tabela 10. Na difração de raios X encontraram-se, além das reflexões características da caulinita, picos difratados nas distâncias interplanares de 10; 5 e 3,34 Å - estes são típicos de argilominerais do grupo das micas. Fazendo análise racional ou modal (ou seja, considerando as porcentagens dos óxidos dos elementos químicos e a composição da caulinita e da muscovita), verificou-se um pequeno excesso de SiO<sub>2</sub> na composição do caulim.

Tabela 10. Análise química do caulim e das amostras contendo caulim e CV.

Amostra	Óxidos dos Elementos Químicos Maiores (%)										
	PF	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Caulim	12,87	47,48	36,94	0,98	0,04	0,01	0,03	0,23	0,12	1,28	0,04
CV + 11,5% de Caulim	3,49	66,77	16,61	4,94	0,48	0,02	0,40	1,48	2,77	3,00	0,10
CV + 23% de Caulim	4,71	64,27	19,25	4,42	0,43	0,02	0,35	1,32	2,42	2,77	0,09
CV + 30% de Caulim	5,45	62,74	20,86	4,11	0,39	0,02	0,32	1,22	2,21	2,64	0,09

A razão 23% de caulim / 77% CV foi escolhida, pois, esta aumenta o teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da massa para aproximadamente 20% e a relação Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> para 0,30, ou seja, valores intermediários de massas de grés, porcelanato vermelho e porcelanato branco tradicional (BARBA et al., 2002; BIFFI, 1997; PEÑALVER et al., 2001; GARCÍA-TEN; QUEREDA; SABURIT, 2002; PRIMIO; ARGNANI, 2005; BALAGUER

SALES et al., 1990). A adição de caulim também leva à redução proporcional dos óxidos de ferro, cálcio e magnésio. Outros dois teores de caulim foram estudados, um menor e outro maior que 23%, assim, foi possível avaliar a influência do aumento progressivo do caulim nas propriedades da cerâmica.

A densidade real determinada para o caulim foi  $2,71 \text{ g/cm}^3$ , contudo a densidade teórica da caulinita varia entre  $2,61$  e  $2,68 \text{ g/cm}^3$  (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1966). Portanto, ou o argilomineral com distância interplanar de  $10 \text{ \AA}$  contribuiu para o aumento da densidade real desse material ou o picnômetro de hélio superestimou a densidade. Caso o aparelho tenha superestimado a densidade do caulim, é possível concluir que as outras densidades medidas neste mesmo aparelho também estão com seus resultados superestimados.

De qualquer forma, considerando a densidade real do caulim como  $2,71 \text{ g/cm}^3$ , a compacidade de todas as amostras foi  $0,69$  – igual à compacidade de CV e da massa industrial de porcelanato.

A distribuição granulométrica da amostra contendo  $11,5\%$  de caulim não foi muito diferente da argila CV; as misturas contendo  $23$  e  $30\%$  continham maiores teores de material mais fino (aproximadamente  $95\%$  das partículas eram menores que  $45 \text{ \mu m}$ ), pois, o caulim era mais fino do que a argila CV, os diâmetros equivalentes de suas partículas variaram entre  $50$  e  $1 \text{ \mu m}$ , fato visto na figura 91 no APÊNDICE E. Este apêndice apresenta as distribuições granulométricas de CV e do caulim determinadas por meio de sedígrafo e as distribuições granulométricas das formulações determinadas por peneiramento a úmido.

Os testes físicos foram feitos em 5 corpos-de-prova de pequeno formato. A figura 28 mostra os diagramas de gresificação e, a figura 29, o MRF em função da temperatura de queima. O APÊNDICE B traz todos os resultados físicos.

A adição de  $11,5\%$  de caulim não alterou significativamente a curva de gresificação de CV. Já, a adição progressiva de teores mais altos de caulim ( $23$  e  $30\%$ ) aumentou sensivelmente a faixa de temperatura de queima trabalhável. A faixa de temperatura de queima onde as amostras apresentaram AA compatível com o grupo B1b (placas tipo grés) passou de  $17^\circ\text{C}$  (amostra sem caulim) para  $25^\circ\text{C}$  (amostra com  $30\%$  de caulim). Este comportamento se repete para absorções de água menores que  $0,5\%$ : a faixa de temperatura passou de  $18^\circ\text{C}$  (amostra sem caulim) para  $27^\circ\text{C}$  ( $30\%$  de caulim). Na massa industrial de porcelanato, Porc, esta faixa de temperaturas foi de  $51^\circ\text{C}$ .

A variação da retração linear com a temperatura foi muito menor na amostra com 30% de caulim do que na amostra formada somente pelo litotipo albítico da Formação Corumbataí (ver tabela 11). Os valores da sensibilidade da variação da retração com a temperatura da composição 30%caulim/70% CV foram semelhantes aos de Porc, apesar da faixa de temperaturas trabalhável de Porc ser bem superior.

As temperaturas de sinterização aumentaram à medida que se adicionou caulim, evidenciando o comportamento refratário do caulim frente a uma massa predominantemente illítica com razoável percentual de ferro.

Outra vez, a influência dos minerais na sinterização de corpos cerâmicos ficou evidente. A caulinita, ao mesmo tempo em que se comportou como um refratário em uma massa vermelha predominantemente illítica, aumentou a estabilidade dimensional. A redução dos minerais illíticos e ferrosos fez com que a quantidade da fase líquida diminuísse e sua viscosidade aumentasse. Ao mesmo tempo, a caulinita se transformou em mullita, proporcionando estrutura para o corpo.

O que é condizente com a literatura, pois, segundo Escardino et al. (1993), a adição de matérias-primas adequadas, tais como o caulim, às massas de queima vermelha torna possível produzir pisos gresificados, uma vez que, a fase líquida desenvolvida durante a queima apresenta uma viscosidade tal que permite obter peças com baixa AA e minimiza o risco de ocorrência da deformação pirolástica

As resistências à flexão foram altas e conformes com os requisitos das normas ABNT 13818 (ABNT, 1997b) e ABNT 15463 (ABNT, 2007) quando queimadas em temperaturas onde a absorção de água era menor que 3,0% e que 0,5%. Comparativamente a resistências das amostras com caulim foram maiores do que as de CV, a presença de mullita (comprovada pela análise difratométrica dos corpos queimados) auxiliou o bom desempenho desta propriedade.

Tabela 11. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura quando a AA está entre 0,5 e 3,0% ( $\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}$ ) e quando a AA é menor que 0,5% ( $\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}$ ) de CV, CV com adição de caulim e Porc.

<b>Amostra</b>	<b><math>\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}</math> (%/°C)</b>	<b><math>\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}</math> (%/°C)</b>
CV	0,059	0,014
CV + 11,5% de caulim	0,070	0,014
CV + 23% de caulim	0,050	0,013
CV + 30% de caulim	0,038	0,009
Porc	0,033	0,005

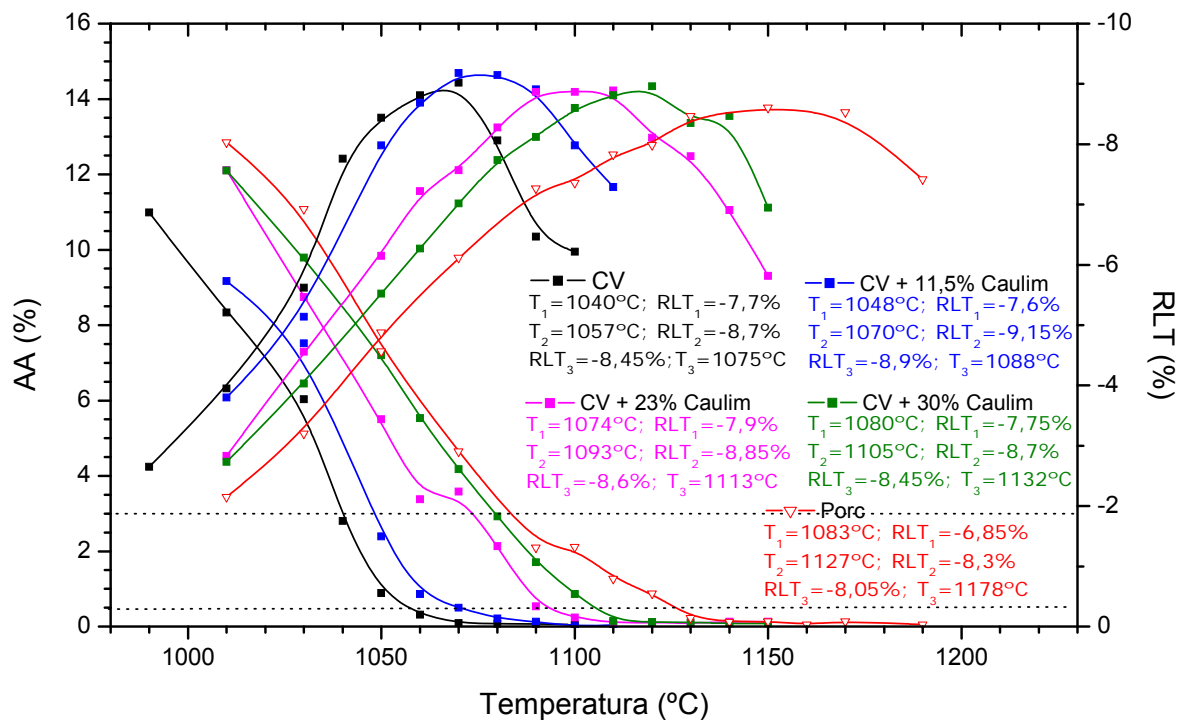


Figura 28. Diagramas de gresificação das amostras CV, Porc e CV com adição de caulim.

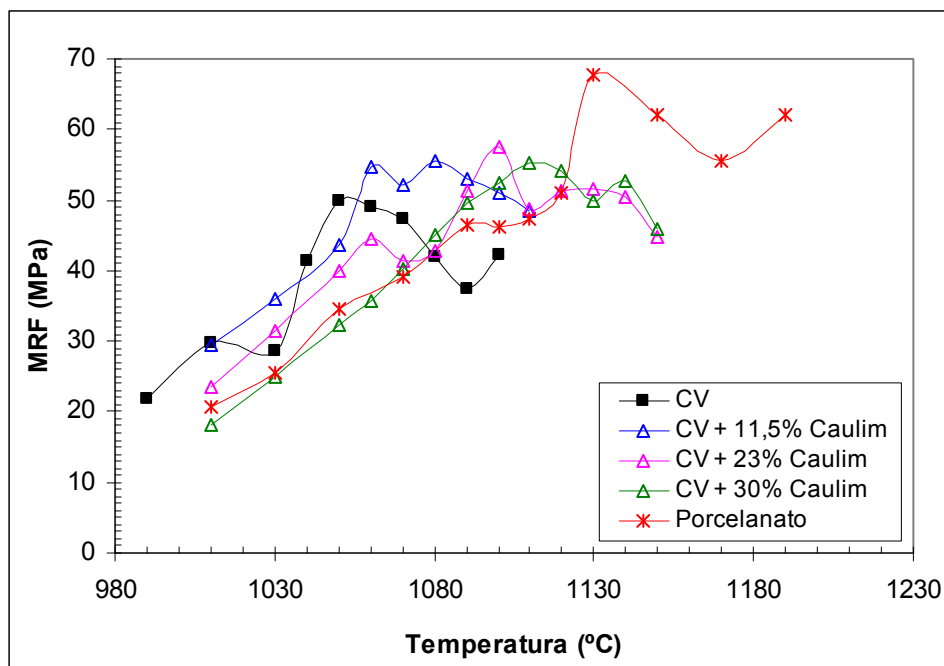


Figura 29. Variações das resistências à flexão com a temperatura das amostras com adição de caulim, CV e Porc.



A figura 30 mostra a variação da porosidade fechada e da porosidade total com o avanço da temperatura de queima das amostras compostas pelo litotipo CV e por caulim. Diferentemente da massa industrial de porcelanato, as porosidades fechadas aumentaram continuamente com a temperatura de queima. A mínima porosidade total corresponde à temperatura de máxima densificação de cada amostra. As temperaturas de máxima densificação das amostras com 11,5; 23 e 30% de caulim foram 1090, 1110 e 1110°C, respectivamente.

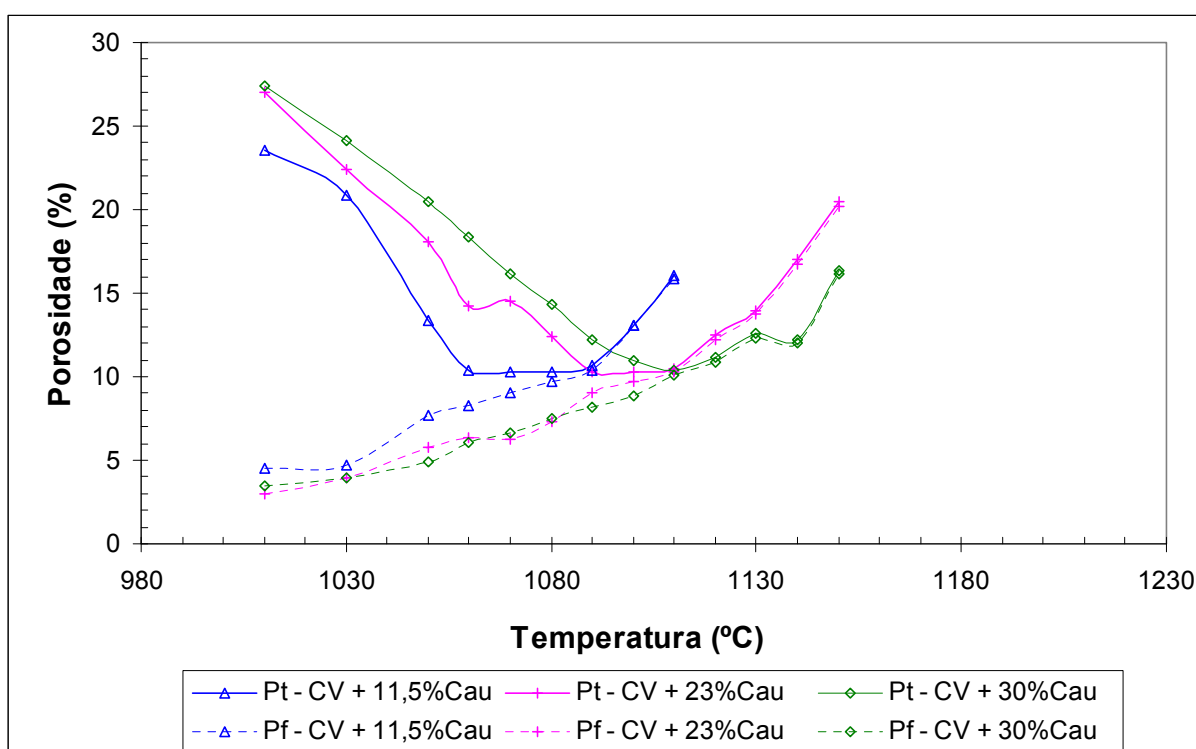


Figura 30. Variação das porosidades fechada e total com a temperatura de queima das amostras adicionadas com caulim e da massa de porcelanato.

#### 6.5.1.1 Composição das amostras aditivadas com caulim após a queima

As análises difratométricas foram realizadas nas amostras contendo 88,5% de CV e 11,5% de caulim queimada a 1070°C, 77% de CV e 23% de caulim queimada a 1110°C e 70% CV mais 30% de caulim queimada a 1110°C. Mullita neoformada e quartzo e feldspato albitico residuais foram identificados em todas as amostras. Os picos da mullita estavam mais bem definidos nas amostras com teores iniciais

maiores de caulim. A mullita auxiliou na estabilidade dimensional da placa cerâmica e na resistência mecânica, uma vez que exerce um papel estruturante no corpo cerâmico. O difratograma destas amostras está no APÊNDICE D.

#### 6.5.1.2 Microestrutura das amostras aditivadas com caulim após a queima

A figura 31 mostra as fotomicrografias de CV com 23% e com 30% de caulim.

CV com 23% de caulim queimada a 1080°C apresentou matriz argilosa (illítica/caulinítica), micas grandes, poucos feldspatos, minerais detritícos espalhados na matriz e não havia poros visíveis em aumento ocular de 250 vezes, apenas microporos. Na queima a 1110°C, observou-se uma matriz bem compacta e microporos dentro dos fragmentos albiticos. Na temperatura onde a super-queima foi detectada (1140°C), observou-se poros grandes e vários microporos, poucos clastos espalhados (estes eram principalmente de quartzo) e um material fibroso, espécie de cristalito (baixa cristalinidade), que pode ser mullita.

CV com 30% de caulim queimado a 1080°C apresentou microestrutura parecida com CV mais 23% de caulim, havia micas levemente desestruturadas, mas já se observaram microporos entre os clastos. Na temperatura em que foi determinada a máxima densificação (1110°C), foram observados muitos microporos no corpo e aglutinação de dois poros para formar um poro maior, os clastos de feldspato participaram ativamente da reação e o quartzo e outros clastos mostravam sinais de reação com a matriz, também se observaram agregados de caulim de forma externa oval e interna, fibrosa, é possível que este agregado estivesse se transformando em vidro e em mullita. Esta amostra queimada a 1150°C apresentou, além deste material fibroso, poros que perfazem cerca de 20% do volume do corpo.

De maneira geral, observou-se a evolução da sinterização através do inchamento dos poros. E nas queimas nas mais altas temperaturas, observou-se que alguns feldspatos participaram da sinterização via fase líquida, pois suas bordas estavam corroídas, mas ainda havia cristais de feldspato e, principalmente, de quartzo não reagidos com a matriz. Os minerais argilosos tipo illita são os primeiros formadores de fase líquida.

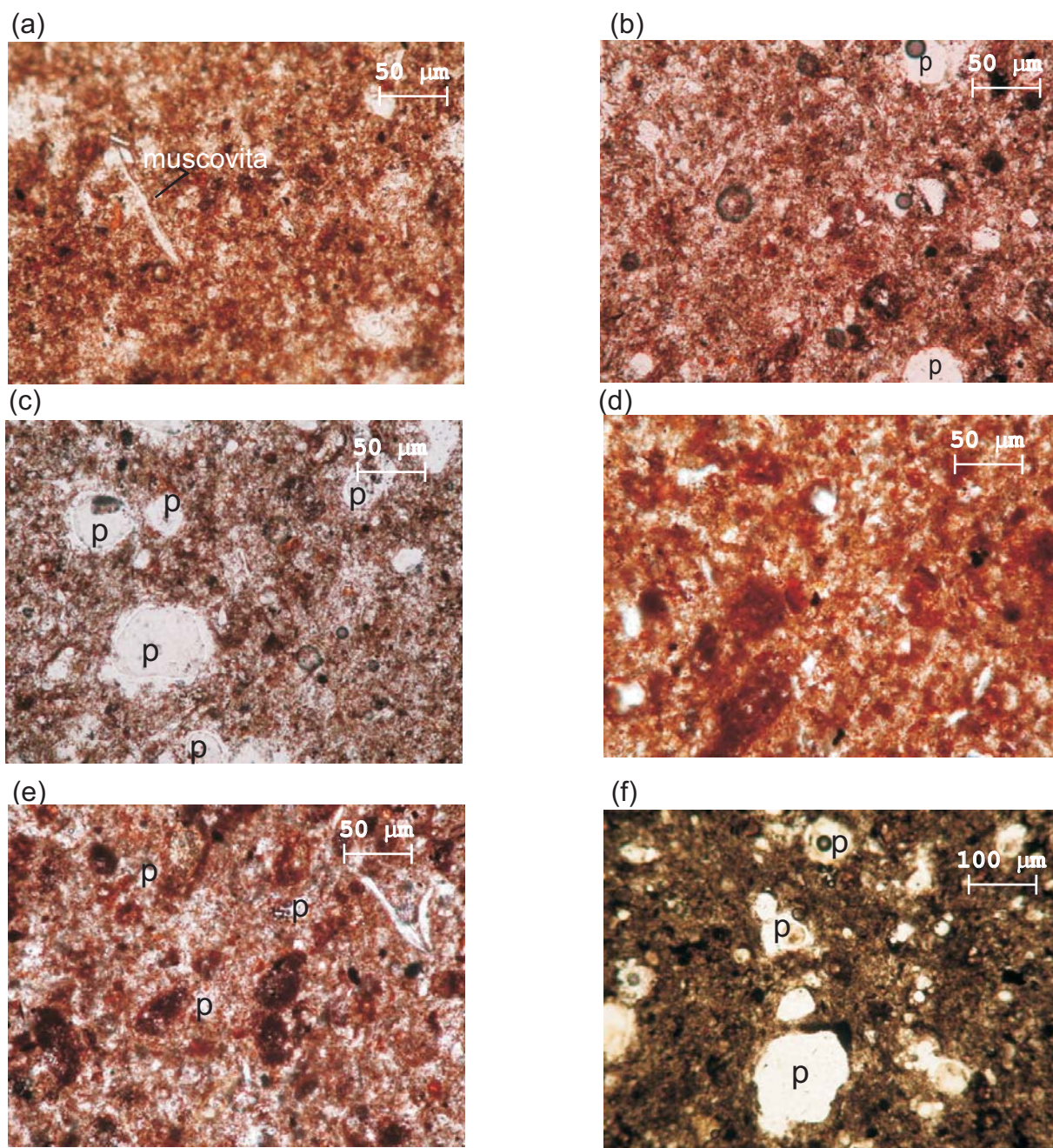


Figura 31. Fotomicrografias das amostras com adição de dois teores de caulim e queimadas em diferentes temperaturas: (a) teor de 23% a 1080°C: detalhe de muscovita detrítica de 100  $\mu\text{m}$  - polarizadores paralelos (PP); (b) 23% a 1110°C: poros (p) até 40  $\mu\text{m}$  de diâmetro - PP; (c) 23% a 1140°C: observar maior densidade e tamanho dos poros em relação a anterior - PP; (d) 30% a 1080°C: observar a microestrutura semelhante à seção do item (a) - PP; (e) 30% a 1110°C: poros em torno de 20  $\mu\text{m}$  - PP; (f) 30% a 1150°C: observar aumento do tamanho dos poros - polarizadores cruzados (PC).

### 6.5.2 Adição de Feldspato

A tabela 12 apresenta a análise química do feldspato MG que consta no catálogo da empresa fornecedora desta matéria-prima. O catálogo aponta que esta é uma composição química média, pois, como toda matéria-prima natural, sua composição sofre mudanças conforme a lavra avança. As análises químicas das misturas foram calculadas pela multiplicação dos teores dos elementos químicos do feldspato MG e de CV pelo percentual que cada uma dessas matérias-primas estava presente na amostra. O teor de alumínio das composições era mais baixo do que os aditivados com caulim, em contrapartida, havia mais potássio no sistema.

O feldspato MG era composto por microclínio e, em menor teor, por albita, o que justifica seu conteúdo de 2,83% de Na<sub>2</sub>O. O difratograma do feldspato MG faz parte do APÊNDICE C. A escolha por testar feldspatos potássicos foi devida ao fato que, segundo Zanelli et al. (2004), a viscosidade da fase líquida formada a partir destes é maior do que a gerada por feldspatos sódicos.

A densidade real do feldspato MG foi determinada em 2,63 g/cm<sup>3</sup>. A compactidade das amostras com 10 e 20% de feldspato foram 0,69 e a da amostra com 30% foi 0,68.

Em função da adição do feldspato, as distribuições granulométricas das massas ficaram um pouco mais grossas, porém o percentual de partículas com diâmetros equivalentes menores que 45 µm continuou próximo a 90% - as distribuições granulométricas estão relatadas no APÊNDICE E.

As curvas de gresificação das amostras CV, CV com adição de feldspato MG e Porc são mostradas na figura 32. O gráfico correlacionando as resistências dessas amostras com a temperatura de queima é apresentada na figura 33.

Tabela 12. Análise química do feldspato e análises químicas das amostras com adição de feldspato calculadas considerando as composições iniciais das matérias-primas e seus teores relativos.

Amostra	Óxidos dos Elementos Químicos Maiores (%)										
	PF	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Feldspato*	0,3	65,17	18,8	0,06					2,83	12,43	
CV + 10% de Feldspato	2,07	68,87	14,45	4,91	0,49	0,02	0,41	1,48	3,08	4,14	0,10
CV + 20% de Feldspato	1,88	68,46	14,94	4,37	0,43	0,02	0,36	1,31	3,05	5,06	0,09
CV + 30% de Feldspato	1,68	68,05	15,42	3,83	0,38	0,01	0,32	1,15	3,03	5,98	0,08

\* Fonte: Tecmill, Feldspato MG.

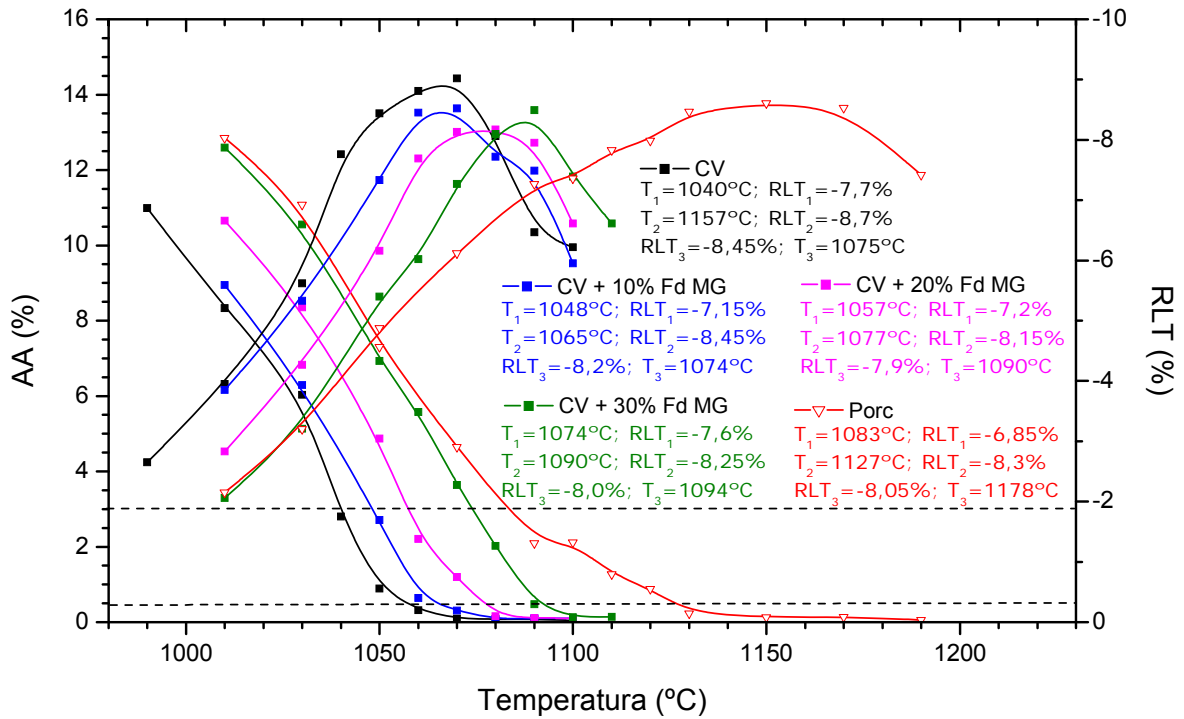


Figura 32. Diagrama de gresificação das amostras Porc, CV e CV com adição de feldspato potássico.

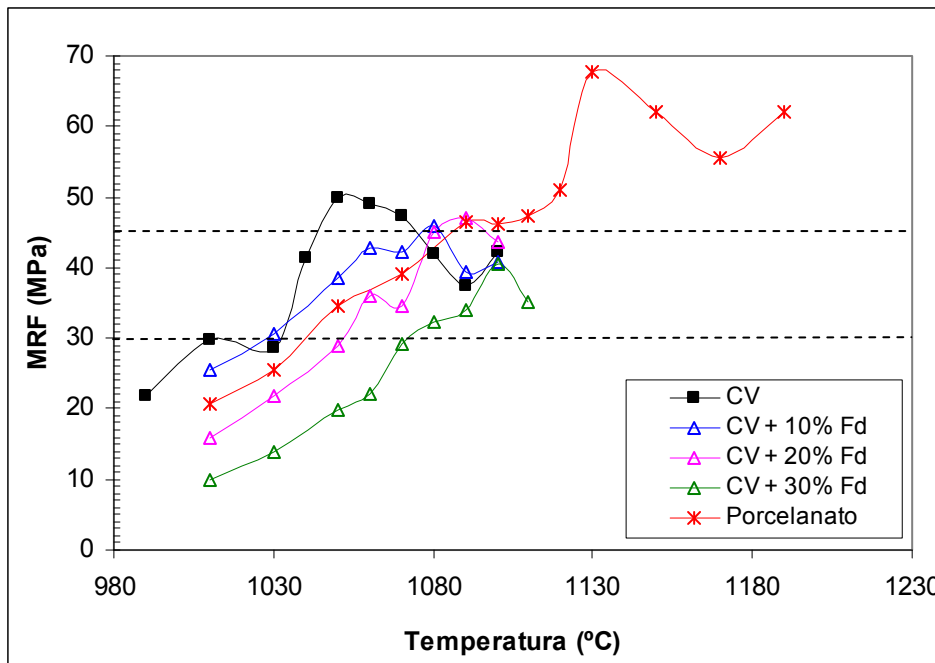


Figura 33. Variação da resistência à flexão com a temperatura das amostras Porc, CV e CV com adição de feldspato potássico.

Na figura 32, observa-se que a adição sucessiva de feldspato à CV aumentou a refratariedade da massa cerâmica, diminuiu os valores da retração (comparando corpos com a mesma AA) e a adição de 20 e 30% de feldspato MG diminuiu a sensibilidade da retração linear com a mudança de temperatura na faixa de produção do grés (fato comprovado numericamente - tabela 13) devida à redução do teor de illita e hematita das massas. Porém, a adição sucessiva de feldspato não influenciou positivamente na inclinação das curvas de gresificação na faixa de produção do porcelanato, pelo contrário o feldspato tornou a massa cerâmica mais sensível à mudança de temperatura, pois as maiores temperaturas de queima necessárias para a redução da porosidade fizeram com que a viscosidade da fase líquida se reduzisse e a pressão dos gases inclusos nos poros aumentasse drasticamente.

Tabela 13. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura quando a AA está entre 0,5 e 3,0% ( $\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}$ ) e quando a AA é menor que 0,5% ( $\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}$ ) de CV com feldspato, CV e Porc.

Amostra	$\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}$ (%/°C)	$\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}$ (%/°C)
CV	0,059	0,014
CV + 10% de feldspato MG	0,076	0,028
CV + 20% de feldspato MG	0,048	0,019
CV + 30% de feldspato MG	0,041	0,063
Porc	0,033	0,005

Comparando as amostras com adição de feldspato e a massa industrial de porcelanato, nota-se temperaturas de sinterização diferentes para os dois tipos de formulações. As temperaturas de máxima densificação da massa vermelha com feldspato MG foram menores do que a da massa branca de porcelanato. O fundente fundamental da massa de porcelanato é o feldspato (neste caso uma mistura de albita e microclínio). No caso das composições com o feldspato, o primeiro formador de fase líquida continua sendo a illita; contudo, a adição de feldspato influenciou tanto na quantidade de fase líquida formada, como em sua viscosidade.

Nas curvas da variação do MRF com a temperatura (figura 33), observa-se que a adição crescente de feldspato à argila diminuiu a resistência. Portanto, apesar de parte do feldspato ter se fundido e auxiliado na sinterização via fase líquida, outra parte, provavelmente, formada por grânulos de maior tamanho, não reagiram efetivamente com a matriz e geraram pontos de fraqueza na cerâmica.

A microestrutura dos corpos queimados poderá comprovar essa hipótese.

#### 6.5.2.1 Composição das amostras aditivadas com feldspato após a queima

As temperaturas de máxima densificação foram 1070, 1080 e 1090°C para as amostras com 10, 20 e 30% de feldspato, respectivamente. Estes corpos-de-prova foram analisados mineralogicamente por difratometria de raios X. Na amostra composta por 90% CV e 10% de feldspato foi identificado quartzo, microclínio e albita após a queima a 1070°C. Nas amostras com 20 e 30% de feldspato, somente havia duas fases cristalinas residuais: o quartzo e o microclínio, portanto, a albita dessas composições foi consumida. A permanência após a queima do microclínio em todas as amostras é outro indício de que o primeiro formador de fase líquida foi a illita, seguida pela albita.

#### 6.5.2.2 Microestrutura das amostras aditivadas com feldspato após a queima

Só a amostra com adição de 20% de feldspato foi analisada por microscopia óptica após sua queima. Corpos dessa composição queimados a 1060, 1080 e 1100°C foram observados, as fotomicrografias são apresentadas na figura 34.

A amostra composta por 20% de feldspato mais 80% de argila CV queimada a 1060°C não apresentava poros visíveis por microscopia óptica, apenas microespaços coincidentes com os limites dos grãos (a identificação destes microespaços é difícil, uma vez que sua aparência se confunde com a linha de becker), foram observados filetes muito finos compostos por albita. A sinterização dessa mesma composição queimada a 1080°C já foi mais pronunciada, a albita que era proveniente da argila CV apresentou sinais de ataque, ou seja, participou da sinterização via fase líquida, havia agregados de albita e feldspato potássico provavelmente advindos da matéria-prima feldspato MG, a albita deste agregado também apresentou sinais de dissolução, os cristais de quartzo tinham cantos angulosos demonstrando que estes não participaram da reação. A 1100°C, a dissolução da albita dos agregados foi mais pronunciada (ver figura 34.f) e os cristais de quartzo continuavam íntegros e angulosos. A quantidade e do tamanho dos poros aumentaram quando a queima passou de 1080°C para 1100°C.

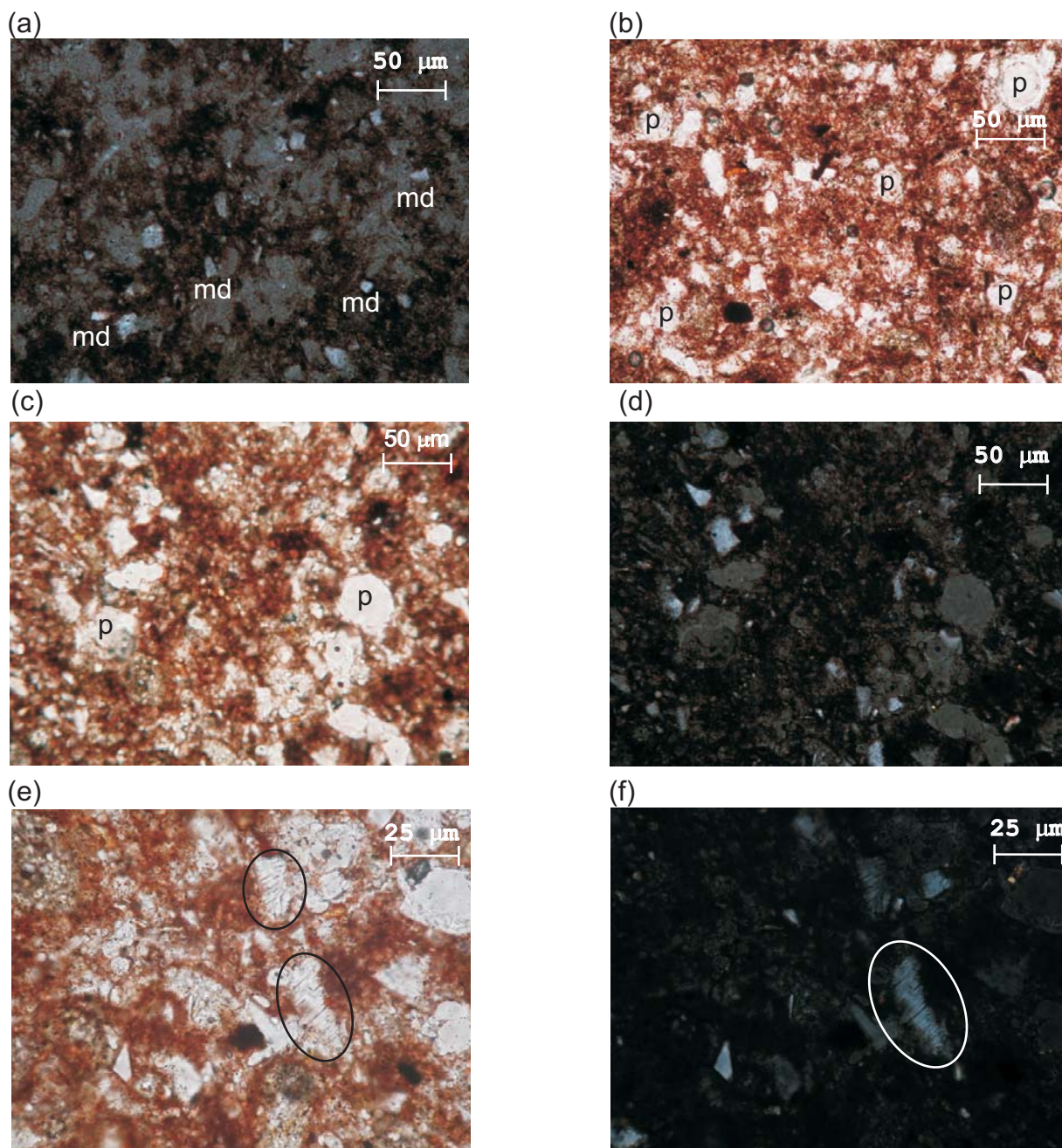


Figura 34. Fotomicrografias da amostra Cruzeiro Variegado com 20% de feldspato queimada em diferentes temperaturas: (a) 1060°C: aspecto dos minerais detríticos (md) sub-angulares - polarizadores cruzados (PC); (b) 1080°C: observar porosidade em torno de 20  $\mu\text{m}$  - polarizadores paralelos (PP); (c) 1100°C: observar porosidade em torno de 40  $\mu\text{m}$  - PP; (d) 1100°C: idem ao item anterior - PC; (e) 1100°C: detalhe de feldspato geminado com maior dissolução da albita em relação ao microclínio - PP; (f) 1100°C: idem ao item anterior - PC.



### 6.5.3 Adição de Diabásio

O diabásio é rico em quartzo, anortita sódica, augita, pigeonita, magnetita e também contém montmorillonita, ilmenita e clorita. O difratograma do diabásio com sua interpretação está no APÊNDICE C. Esta matéria-prima possui um teor alto de ferro, titânio e cálcio (tabela 14) – elementos que podem atuar negativamente durante a sinterização via fase líquida (SANCHÉZ et al., 1996; ESCARDINO; AMORÓS; ENRIQUE, 1981). Seu teor de SiO<sub>2</sub> é 55,59%, que é mais alto do que o comumente encontrado em basaltos (45-52%).

Tabela 14. Análise química do diabásio e análise química da amostra com adição de diabásio calculada considerando as composições iniciais das matérias-primas e seus teores relativos.

Amostra	Óxidos dos Elementos Químicos Maiores (%)										
	PF	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Diabásio	1,08	55,59	12,6	13,71	2,26	0,23	5,73	1,98	3,64	2,32	0,87
CV + 25% de Diabásio	1,97	65,86	13,63	7,52	0,97	0,07	1,77	1,73	3,24	3,00	0,30

O diabásio também aumenta um pouco a quantidade de partículas mais grossas da massa, mas aproximadamente 90% das partículas da composição CV + 25% de diabásio era menor que 45 µm.

A densidade real determinada através de picnômetro de hélio do diabásio foi 2,91 g/cm<sup>3</sup>. Os corpos-de-prova foram prensados com a mesma compactidade de 0,69.

A figura 35 traz os diagramas de gresificação da argila CV aditivada com diabásio e, novamente, de CV pura e Porc para comparar o comportamento das amostras. O diabásio não aumentou a estabilidade dimensional (tabela 15) e tornou a massa levemente mais refratária. Os componentes do diabásio iniciam sua participação nas reações em uma temperatura um pouco superior, porém a viscosidade da fase líquida formada durante a reação é baixa.

Em uma pesquisa anterior realizada neste instituto (PRADO, 2003), a adição de diabásio ao material da Formação Corumbataí pareceu ser benéfica para melhorar a estabilidade dimensional de peças com baixa AA. Naquela pesquisa foi analisado o comportamento do revestimento em três temperaturas de queima, já neste trabalho a análise em relação à temperatura de queima foi mais detalhada.

Além do que: (1) a granulação do diabásio da pesquisa anterior era um pouco mais grossa do que a deste trabalho (aproximadamente 78% das partículas apresentavam diâmetro equivalente menor que 45  $\mu\text{m}$  na pesquisa anterior, contra 84% deste trabalho); (2) as compacidades foram diferentes (a umidade de prensagem foi 8,5% e a densidade de prensagem foi 2,02  $\text{g/cm}^3$  na pesquisa de 2003, enquanto, nesta tese, a umidade foi 6,5% e a densidade 2,03  $\text{g/cm}^3$ ); (3) a composição do diabásio, como toda matéria-prima natural, sofre flutuações conforme o avanço da lavra. Portanto alguns parâmetros das duas pesquisas foram diferentes, o que pode ser a causa das conclusões diversas.

A adição de diabásio por Prado (2003) deixou a massa mais refratária – a temperatura de máxima densificação aumentou 20°C ao adicionar diabásio. Na figura 35, observa-se que o aumento da temperatura de máxima densificação não foi tão grande, portanto, outro fator ou outros fatores influenciaram no maior retardo da sinterização da pesquisa de Prado (2003). É possível que esses fatores foram a maior quantidade de partículas grossas e a menor compactação dos corpos ensaiados por Prado em 2003.

O gráfico com a variação do MRF com a temperatura de queima de CV com 25% de Db é apresentado na figura 36. O MRF não ocasionou problemas; acima de 1050°C, as resistências são bem maiores do que o exigido pela ABNT (1997b; 2007).

Os outros resultados físicos estão no APÊNDICE B.

Tabela 15. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura quando a AA está entre 0,5 e 3,0% ( $\Delta\text{RLT}_{1-2}/\Delta\text{T}_{1-2}$ ) e quando a AA é menor que 0,5% ( $\Delta\text{RLT}_{2-3}/\Delta\text{T}_{2-3}$ ) de CV, CV com 25% de diabásio e Porc.

<b>Amostra</b>	<b><math>\Delta\text{RLT}_{1-2}/\Delta\text{T}_{1-2}</math> (%/°C)</b>	<b><math>\Delta\text{RLT}_{2-3}/\Delta\text{T}_{2-3}</math> (%/°C)</b>
CV	0,059	0,014
CV + 25% de diabásio	0,063	0,021
Porc	0,033	0,005

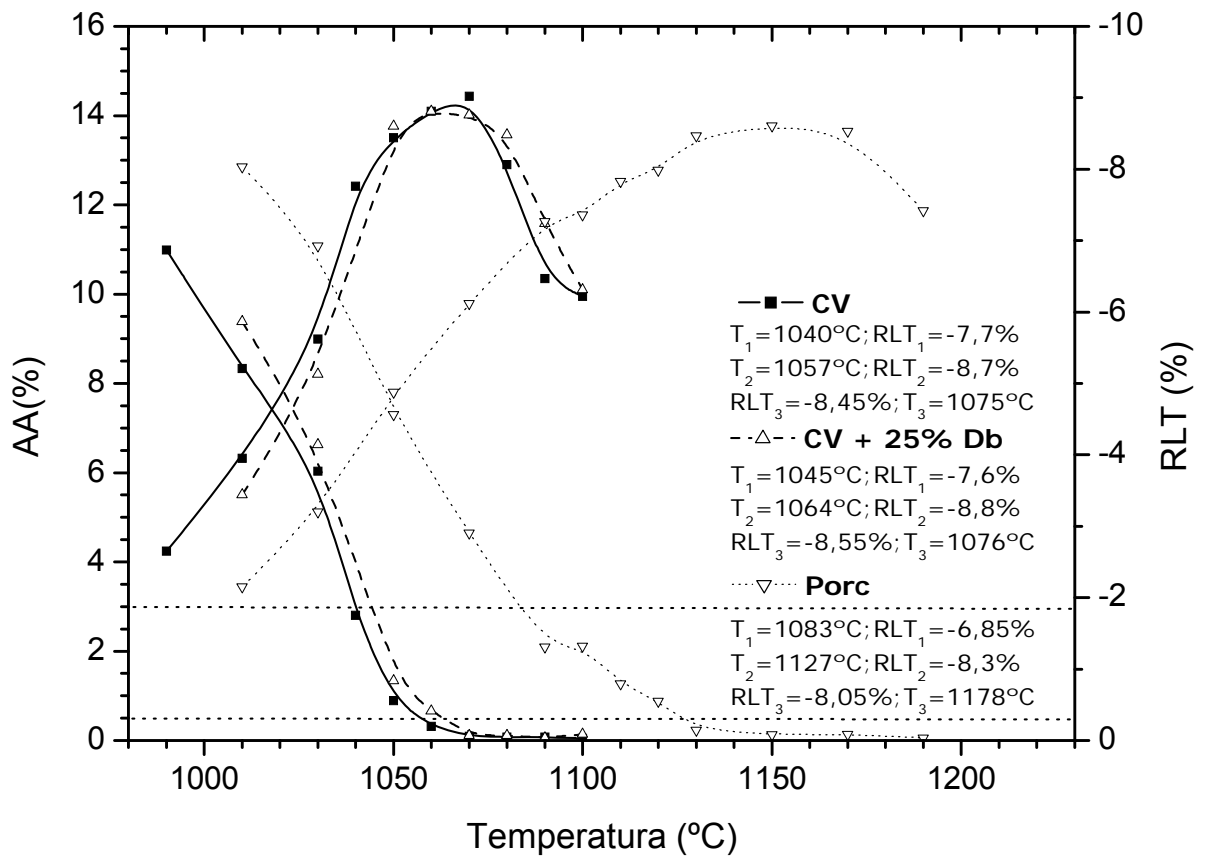


Figura 35. Diagrama de gresificação das amostras Porc, CV e CV com diabásio.

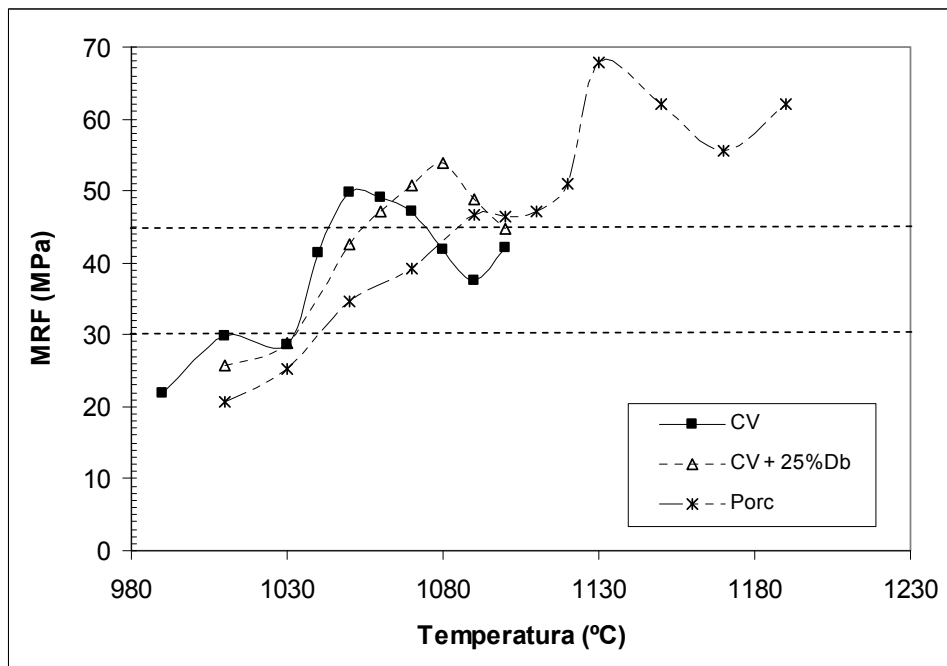


Figura 36. Variação da resistência à flexão com a temperatura de Porc, CV e CV com diabásio.

### 6.5.3.1 Composição das amostras aditivadas com diabásio após a queima

As fases cristalinas presentes na amostra CV com 25% de diabásio após a queima a 1070°C foram quartzo, ilmenita, augita e feldspato sódico-cálcico (albita e/ou anortita), estes minerais foram identificados por difração de raios X. Todos são minerais residuais da composição inicial.

### 6.5.3.2 Microestrutura das amostras aditivadas com diabásio após a queima

As lâminas delgadas para análise microscópica foram feitas a partir de corpos-de-prova que foram queimados a 1050, 1070 e 1100°C. Essas temperaturas foram escolhidas, pois são as temperaturas em que os corpos são classificados como grés, porcelanato e quando ocorreu a super queima, respectivamente (ver figura 37).

Nos corpos queimados a 1050°C, as bordas dos grãos de piroxênios estavam corroídas, demonstrando o início da reação, não foi possível visualizar os poros. A 1070°C, houve um avanço na reação, evidenciado pela corrosão das bordas dos piroxênios, observaram-se poros de forma arredondada dentro e entre os fragmentos. A 1100°C, já apareceram poros de até 500 $\mu\text{m}$  – a figura 37.d mostra um poro com diâmetro um pouco maior que 150 $\mu\text{m}$  – sinais de reação da illita, hematita, magnetita e agregados de illita de tamanho muito pequeno, porém, também havia cristais de feldspato (de maior tamanho) e quartzo não reagidos.

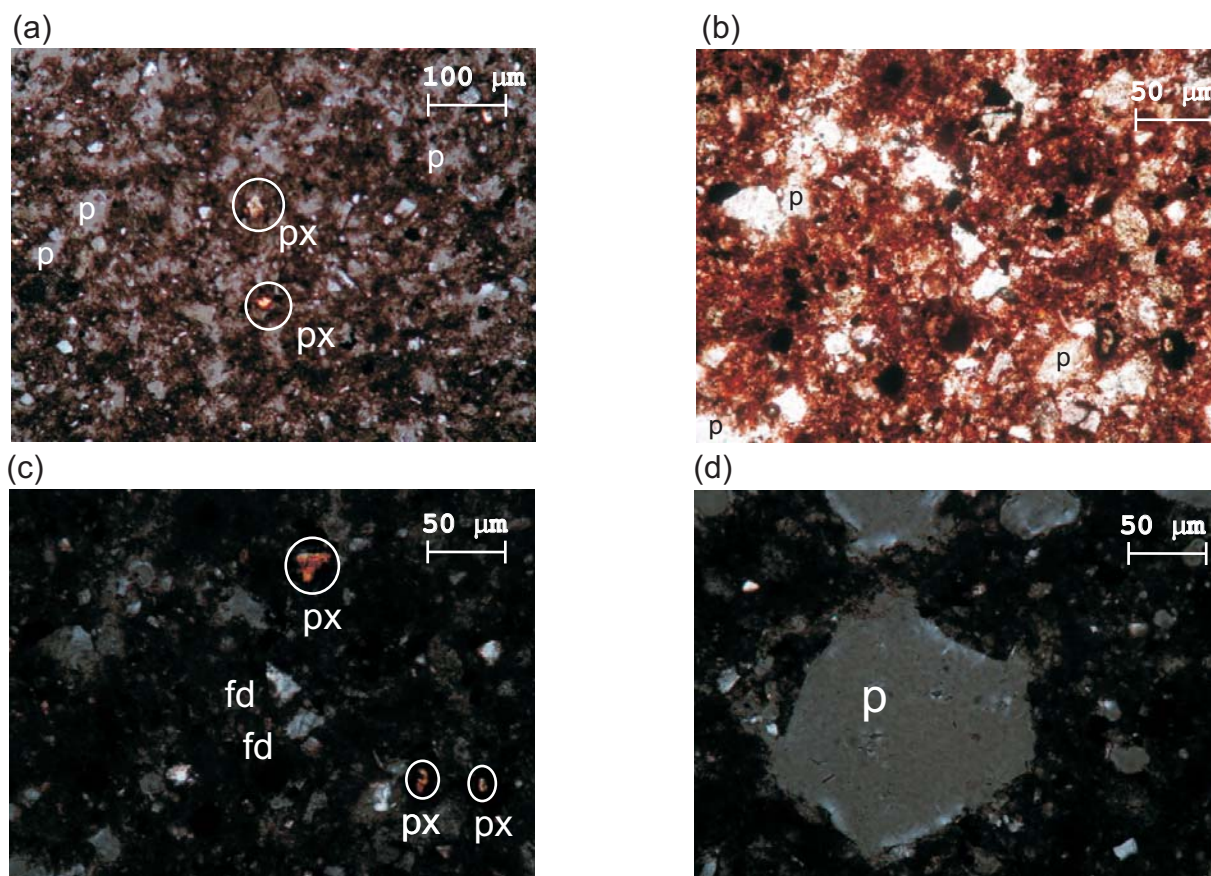


Figura 37. Fotomicrografias de CV com adição de 25% de diabásio queimada: (a) 1050°C: observar a microestrutura, os poros (p) e piroxênios (px) - polarizadores cruzados (PC); (b) 1070°C: observar a porosidade - polarizadores paralelos (PP); (c) 1070°C: observar os piroxênios (px) e feldspatos (fd) - PC; (d) 1100°C: poro com diâmetro de 150µm - PC.

#### 6.5.4 Adição de Alumina

A análise química desta matéria-prima não foi realizada. O catálogo da empresa fabricante desta alumina relata que sua composição é  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que o tipo de produto é uma "mistura de aluminas" e que sua massa específica é  $3,5 \text{ g/cm}^3$ . Porém, a massa específica determinada no picnômetro de hélio foi  $3,29 \text{ g/cm}^3$ . Na difração de raios X, identificaram-se coríndon e gibbsita. Portanto, esta alumina não é totalmente calcinada (o difratograma está no APÊNDICE C).

As temperaturas de reação de uma alumina pura são bem superiores às testadas neste trabalho. No estudo de Scheppkat, Janssen e Claussen (1998) a reação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com  $\text{SiO}_2$  para a formação de  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (mullita) ocorreu em temperaturas de 1400-1500°C. Mas, como esta alumina não estava totalmente

calcinada e composição cerâmica testada continha além de quartzo e alumina outros minerais, presumiu-se que haveria a possibilidade da alumina reagir com alguns componentes da argila.

A alumina possui uma distribuição granulométrica bem estreita e suas partículas têm diâmetros equivalentes muito pequenos (APÊNDICE E). Como a quantidade adicionada dessa matéria-prima à argila CV foi 10%, a quantidade de partículas mais fina aumentou levemente (APÊNDICE E).

Os diagramas de gresificação são apresentados na figura 38 e, a variação do MRF com a temperatura, na figura 39.

A adição de 10% de alumina a CV tornou a massa mais refratária, diminuiu a retração e a sensibilidade da variação da retração com a temperatura na faixa de AA do grés. Pois, o excesso de  $Al_2O_3$  no sistema aumentou a viscosidade do fundido e reduziu a velocidade de formação de fase líquida.

Porém, posteriormente, a adição aumentou a sensibilidade na faixa do porcelanato por causa do conseqüente aumento da temperatura de sinterização, o que reduziu a viscosidade da fase líquida (figura 38 e tabela 16).

A alumina aumentou os módulos de resistência à flexão (figura 39), isto pode indicar que o excesso de  $Al_2O_3$  iniciou sua reação com a sílica amorfa gerando mullita e/ou espinélio. A presença de ferro e magnésio no sistema influenciaria a possível cristalização de mullita.

Tabela 16. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura quando a AA está entre 0,5 e 3,0% ( $\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}$ ) e quando a AA é menor que 0,5% ( $\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}$ ) de CV + 10% de alumina, CV e Porc.

<b>Amostra</b>	<b><math>\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}</math> (%/°C)</b>	<b><math>\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}</math> (%/°C)</b>
CV	0,059	0,014
CV + 10% de alumina	0,042	0,021
Porc	0,033	0,005

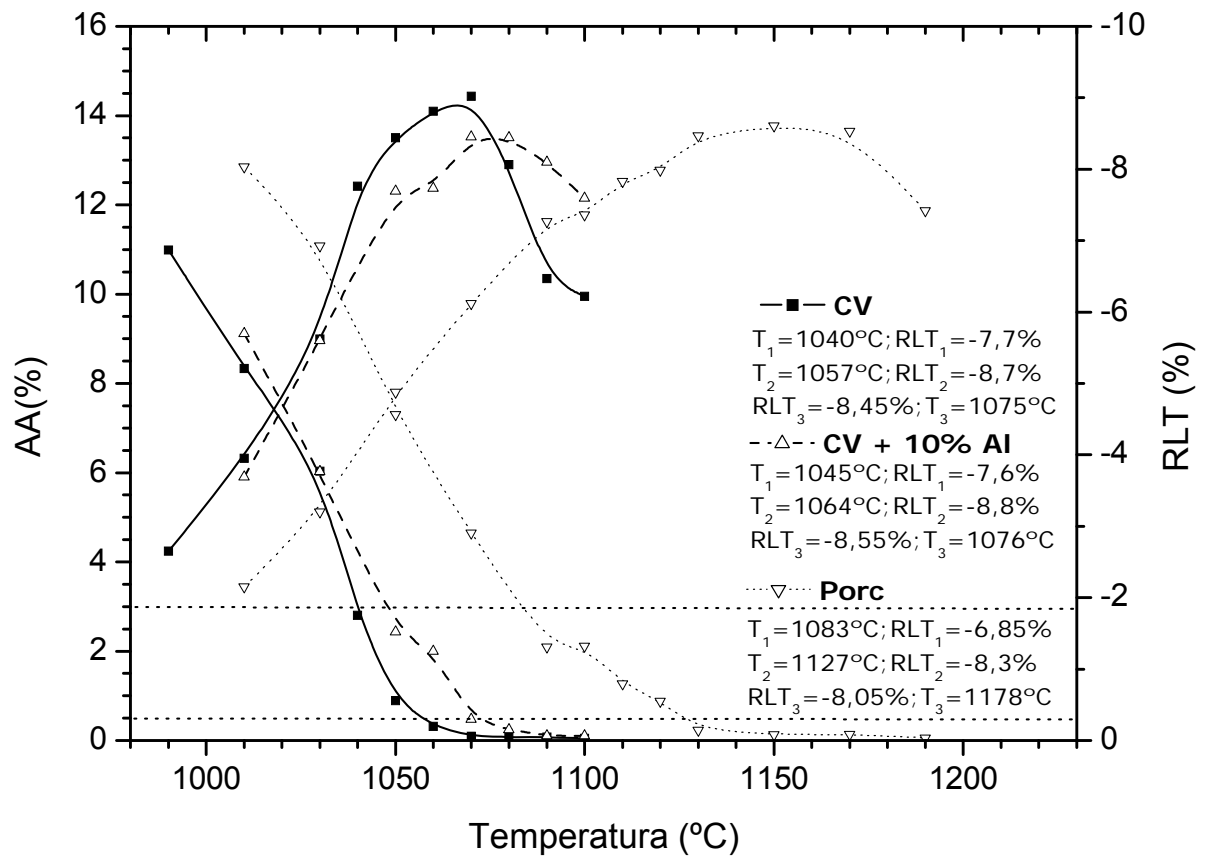


Figura 38. Diagrama de gresificação das amostras CV, Porc e CV com alumina.

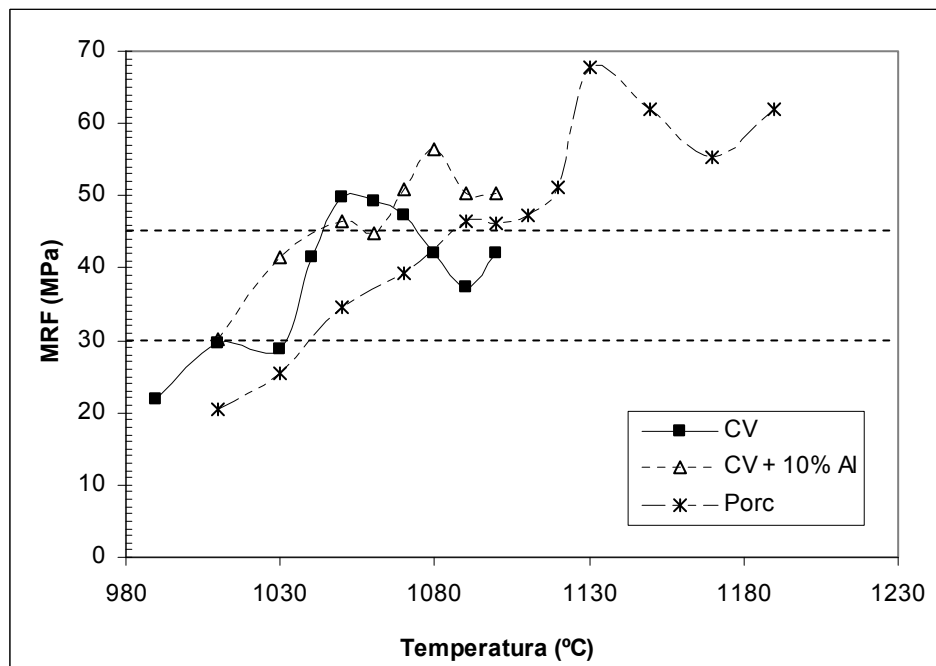


Figura 39. Variação do módulo de resistência à flexão com a temperatura CV com alumina, CV e Porc.

#### 6.5.4.1 Composição das amostras aditivadas com alumina após a queima

A composição após a queima a 1070°C de CV + 10% de alumina é quartzo, coríndon e albita fases residuais da composição inicial. Há pequenas respostas no difratograma que indicam a possível presença de mullita. O APÊNDICE D traz a difração de raios X.

#### 6.5.4.2 Microestrutura das amostras aditivadas com alumina após a queima

A análise microscópica foi feita com a amostra aditivada de alumina queimada a 1050, 1070 e 1100°C. Microporos foram observados dentro dos cristais do corpo queimado a 1050°C (a fotomicrografia desta secção não é apresentada neste trabalho). Os tamanhos dos microporos intragranulares aumentaram na queima a 1070°C, na matriz não foi possível observar os poros em função da limitação do meio utilizado. Na queima em maior temperatura, já foi observado maior quantidade de poros entre os cristais, estes apresentavam dimensões de até 200µm, o que contribuiu para a redução da resistência desses corpos (figura 40).

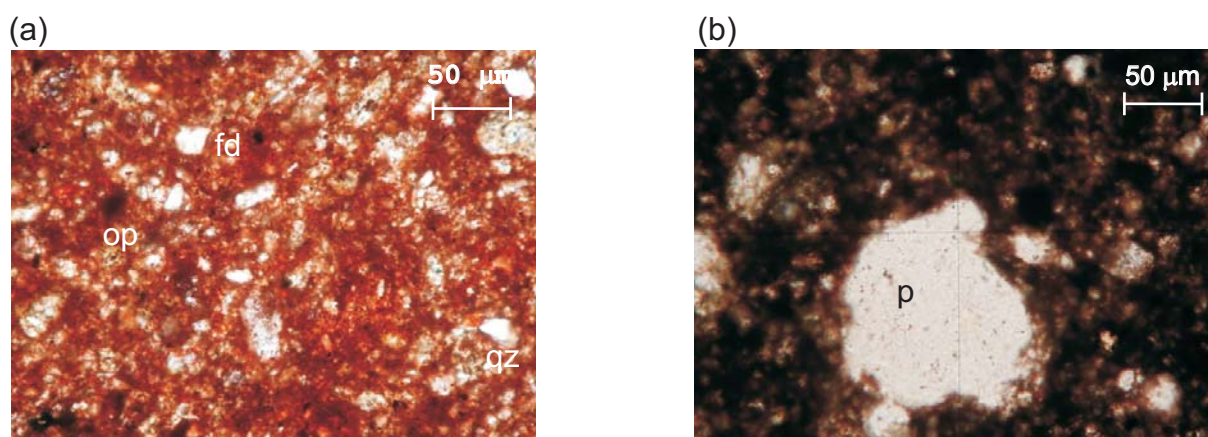


Figura 40. Fotomicrografias da amostra Cruzeiro Variegado com 10% de alumina queimada em duas temperaturas: (a) 1070°C: porosidade não visível na matriz; observar feldspato (fd), quartzo (qz) e opaco (op) - polarizadores paralelos; (b) 1100°C: observar poro (p) de 100 µm de diâmetro - polarizadores cruzados.



### 6.5.5 Misturas

A partir de matérias-primas já estudadas neste trabalho e de outras equivalentes foram compostas misturas com análises químicas semelhantes às análises químicas de placas cerâmicas de baixa absorção de água. A primeira mistura denominada MA é composta por 52% de CV, 23% de caulim, 23% de Fd-K e 2% de quartzo. A mistura MB contém 57% de CV, 20% diabásio e 23% de caulim.

#### 6.5.5.1 MA: 52% de CV, 23% de caulim, 23% de feldspato e 2% de quartzo

Para compor a mistura MA utilizou-se o Fd-K que contém baixa porcentagem de sódio, quartzo, caulim e o litotipo Variegado da Formação Corumbataí. As análises químicas de CV e do caulim já foram apresentadas. A composição química do Fd-K e do quartzo e a composição resultante da massa MA formam a tabela 17.

Os difratogramas das matérias-primas que não pertencem à Formação Corumbataí são apresentados no APÊNDICE C. O quartzo era praticamente puro, uma vez que, somente essa fase mineral foi encontrada em sua difração e o teor de SiO<sub>2</sub> era 99,27%. Microclínio foi identificado como o constituinte essencial do feldspato potássico. Relembrando, o caulim continha caulinita e possivelmente um tipo de mica e CV era composto por illita, albita, quartzo, hematita e montmorillonita.

Tabela 17. Análise química do Fd-K, quartzo e de MA que foi calculada considerando as composições iniciais das matérias-primas e seus teores relativos na massa cerâmica.

Amostra	Óxidos dos Elementos Químicos Maiores (%)										
	PF	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Fd-K	3,33	59,79	20,09	0,22	0,02	0,04	0,11	0,03	0,63	15,74	0,01
Quartzo	0,05	99,27	0,15	0,14	0,08	0,00	0,02	0,15	0,13	0,01	0,01
MA	4,91	62,68	20,38	3,11	0,30	0,02	0,27	0,92	1,79	5,59	0,07

As densidades reais determinadas em picnômetro de hélio do quartzo e do feldspato foram 2,69 e 2,58 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. A densidade do feldspato se

enquadra na faixa de densidades reais que consta na bibliografia, que é de 2,55 a 2,63 g/cm<sup>3</sup>, mas a densidade do quartzo na bibliografia é 2,65 g/cm<sup>3</sup>. Ou seja, a densidade medida é um pouco maior do que a real. Logo, conclui-se que as outras densidades determinadas nesta pesquisa também foram levemente superestimadas (em torno de 1,5%) – exceção da densidade da alumina que era menor do que a relatada pelo fabricante. Porém, como as densidades reais foram usadas de forma relativa, o objetivo de manter a compacidade constante foi alcançado.

Os materiais desplastificantes foram moídos previamente para reduzir os tamanhos das partículas de forma que a massa MA apresentou distribuição granulométrica semelhante às distribuições das demais amostras. Nas curvas das distribuições granulométricas obtidas por sedígrafo, verificou-se que CV continha maior teor de partículas menores que 4 e 2 micrômetros do que MA. A adição de materiais granulares (quartzo e feldspato) fez com que a quantidade de partículas do tamanho de argila diminuísse (ver APÊNDICE E).

No diagrama de gresificação dessa massa (figura 41), observa-se que a faixa de temperatura onde não houve alteração significativa da retração linear foi maior do que a faixa da temperatura do litotipo CV pura. Durante 26°C a massa MA apresentou AA entre 0,5 e 3,0% e nos 26°C seguintes, MA apresentou AA inferior a 0,5% e menos de 0,25% de variação da retração linear. Dessa forma, a sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura de queima diminuiu (tabela 18).

A composição MA é mais próxima da composição de uma massa de grés e até de uma massa de porcelanato (conferir as tabelas 1 e 2). A quantidade de illita, hematita e dos óxidos de cálcio, magnésio, ferro e titânio foi reduzida e a quantidade de feldspato potássico aumentou. Essa nova composição retardou a temperatura de sinterização e aumentou a estabilidade dimensional.

Porém, o teor de óxido de ferro ainda era considerável (3,11%). O ferro estava principalmente presente na estrutura da hematita e também poderia estar presente na composição da illita e da montmorillonita como um elemento substituinte. Pesquisadores afirmam que o ferro presente na illita e montmorillonita se transforma com o aquecimento em hematita (Barba et al., 2002). A hematita, por sua vez, reage gerando magnetita e gás oxigênio. Os gases aumentam a pressão interna dos poros fechados, o que faz o volume da peça aumentar e a super-queima ocorrer (SANDROLINI, 1976 apud ESCARDINO; AMORÓS; ENRIQUE, 1981;

AMORÓS et al., 1990). Por esse motivo, apesar do intervalo de queima trabalhável de MA ser maior que o de CV, este não é igual ao da massa industrial de porcelanato (considerando a faixa de AA menor que 0,5%).

A composição MA foi muito mais refratária que CV. MA atingiu AA menor que 3,0% em temperaturas mais altas até que a massa industrial de porcelanato e AA menor que 0,5% na mesma temperatura que Porc.

O tamanho de partículas de Porc não foi medido, mas se Porc conter menos de 2% de partículas com diâmetros superiores a 45  $\mu\text{m}$  – como o relatado na literatura (BIFFI, 1997) – a maior quantidade de partículas finas e, conseqüentemente, a maior área de contato entre elas, pode ser a causa do comportamento um pouco mais fundente de Porc em relação à MA.

A resistência mecânica de MA diminui muito em relação à CV. Somente entre as temperaturas de queima de 1120 e 1160°C, o MRF de MA é superior ao exigido pela norma (ABNT, 1997b) para produtos tipo B1b e não atinge valores acima de 45MPa, necessários para os porcelanatos técnicos e para os esmaltados com área inferior a 50  $\text{cm}^2$  (figura 42).

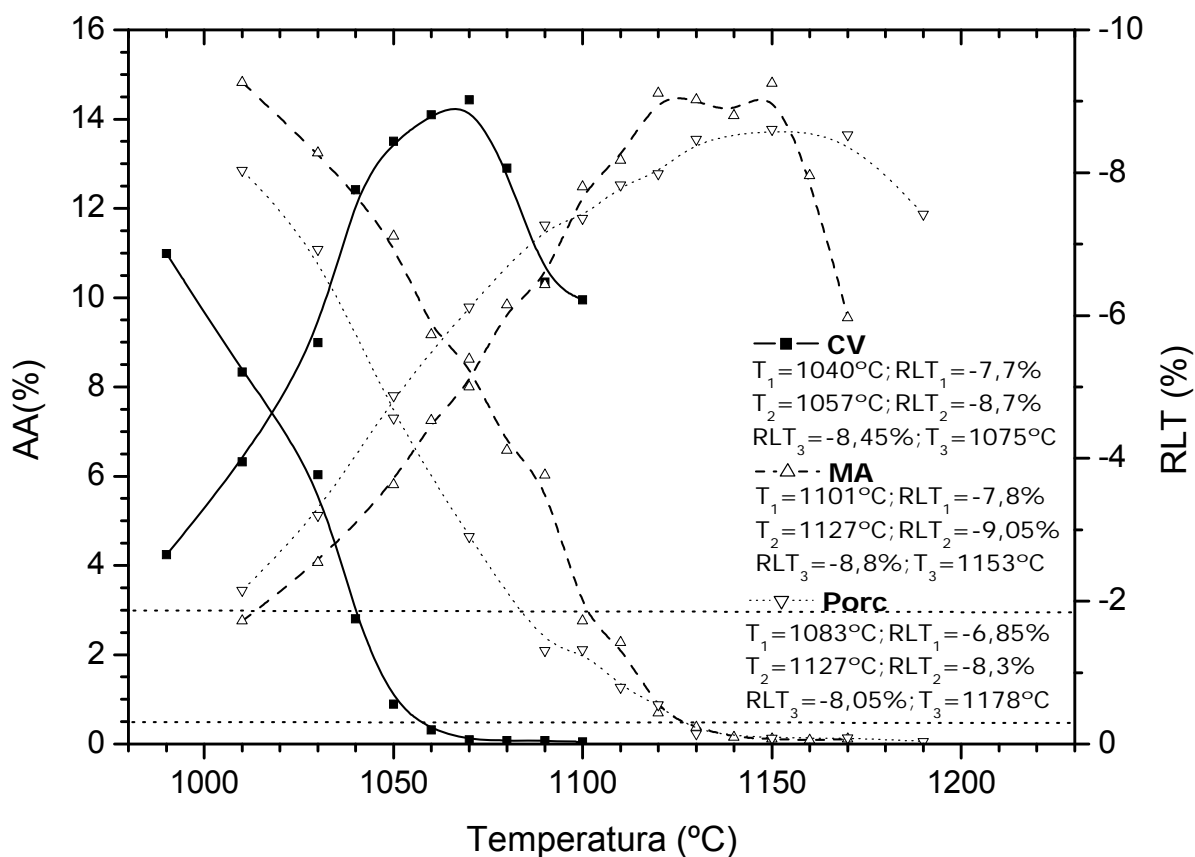


Figura 41. Diagrama de gresificação das amostras MA, CV e Porc.

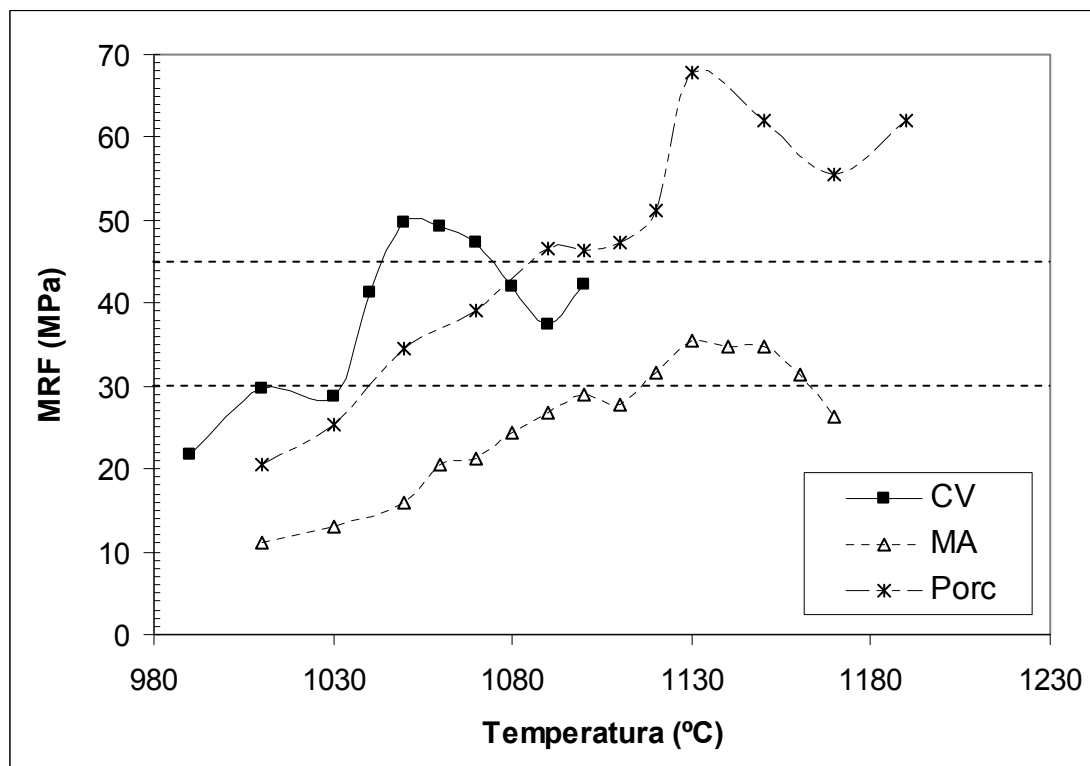


Figura 42. Variações das resistências à flexão com a temperatura de CV, MA e Porc.

Tabela 18. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura quando a AA está entre 0,5 e 3,0% ( $\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}$ ) e quando a AA é menor que 0,5% ( $\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}$ ) de CV, MA e Porc.

Amostra	$\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}$ (%/°C)	$\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}$ (%/°C)
CV	0,059	0,014
MA	0,048	0,010
Porc	0,033	0,005

O APÊNDICE B traz os demais resultados físicos.

#### 6.5.5.1.1 Composição após queima de MA

Os seguintes minerais foram encontrados em MA queimada a 1140°C: quartzo e feldspato microclínio residuais e mullita neoformada. O difratograma está no APÊNDICE D.

### 6.5.5.1.2 Microestrutura após queima de MA

A figura 43 mostra as seções de MA queimada a 1140°C e 1170°C. Observaram-se, nas duas temperaturas, grandes aglomerados formados por quartzo e feldspato que não reagiram com a matriz - a visualização destes aglomerados é clara na figura 43.c, onde o aumento ocular do microscópio foi maior e os polarizadores foram cruzados. Os tamanhos dos poros de MA queimada a 1140°C eram pequenos. Portanto, a baixa resistência mecânica encontrada para essa massa pode estar correlacionada com a presença desses aglomerados que não reagiram com a matriz. Provavelmente, os aglomerados se formaram devido à má homogeneização. O tamanho dos poros aumentou na queima a 1170°C.

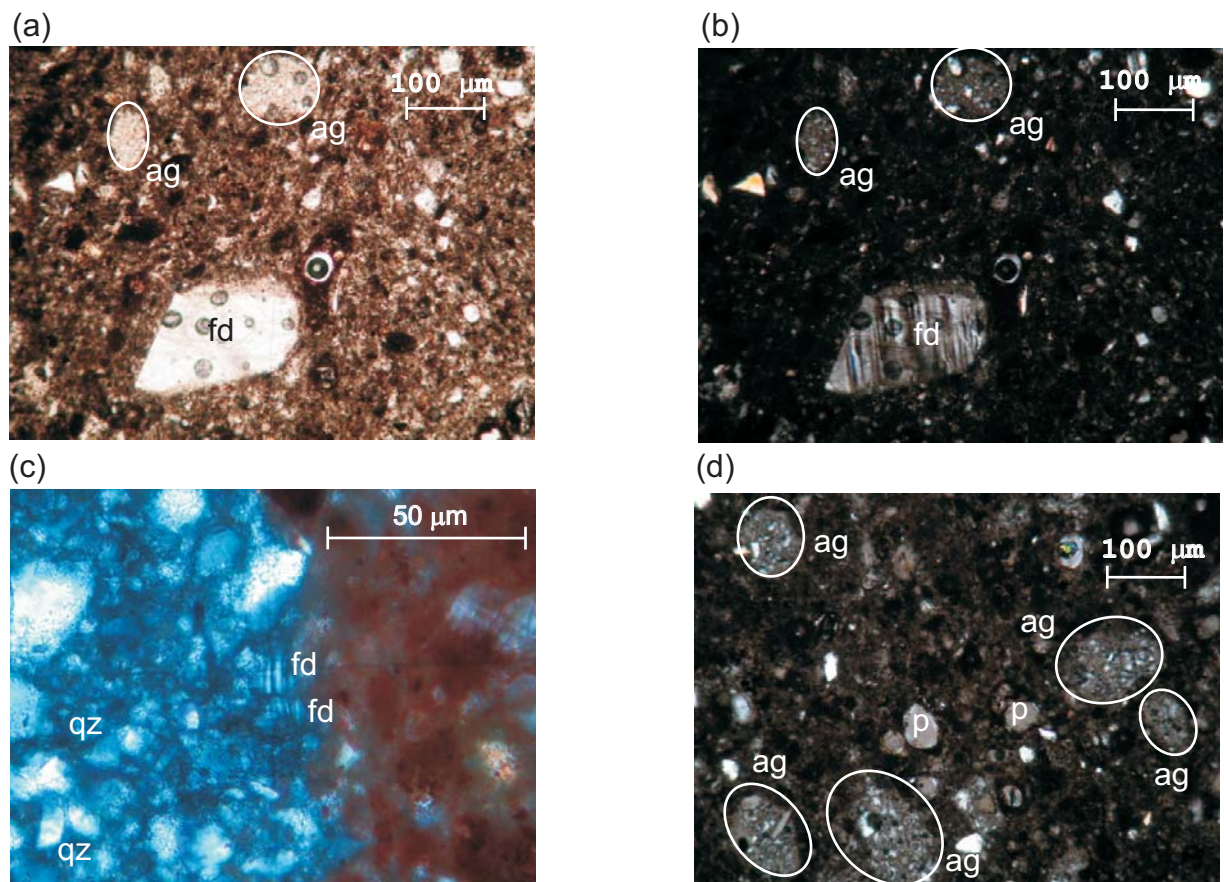


Figura 43. Fotomicrografias da amostra MA queimada: (a) 1140°C: observar aglomerados (ag) de até 80 µm e feldspato (fd) detrítico de 180 µm - polarizadores paralelos (PP); (b) 1140°C: idem anterior - polarizadores cruzados (PC); (c) 1140°C: detalhe de aglomerado constituído por quartzo (qz) e feldspato - PC; (d) 1170°C: observar poros (p) até 30 µm e aglomerados - PC.

Para testar se problemas de homogeneização ocorreram e se isto influenciou a baixa resistência mecânica, novos testes foram realizados. Corpos-de-prova que sobraram sem queimar foram desagregados em moinho cruzeta, este pó foi passado em peneira com abertura de 180 micrômetros, umidificado e prensado; os corpos foram queimados e caracterizados pelos mesmos processos anteriores.

Após essa tentativa de desaglomeração, a massa foi denominada MA2. Os resultados de absorção de água - retração linear e resistência de MA2 são mostrados nas figuras 44 e 45, respectivamente. Essas figuras também repetem os dados da massa MA antes da desaglomeração a fim de comparar os resultados. Não houve diferenças significativas nos resultados: as absorções e retrações praticamente foram iguais e as resistências aumentaram levemente, não o suficiente para os padrões exigidos pela norma brasileira ABNT 15463 (2007).

As variações das porosidades fechada e total de CV, MA, MA2 e Porc foram plotadas na figura 46. As porosidades fechadas de MA e MA2 antes da superqueima foram sempre menores que as porosidades de Porc. As massas compostas por CV, caulim, feldspato e quartzo já apresentaram uma faixa de temperaturas em que as porosidades total e fechada não variaram significativamente.

Observando a microestrutura dos novos corpos (MA2) não foram detectados aglomerados (figura 47). Após a homogeneização, os corpos de MA2 queimados a 1110°C apresentaram grãos de feldspatos e quartzo com formatos angulosos sem ligações diretas com a matriz, demonstrando que estes não participaram da reação. O tamanho médio dos clastos era 50  $\mu\text{m}$ , o máximo, 150  $\mu\text{m}$ ; esporadicamente, havia sinais de reação na borda dos grãos de hematita e não havia poros. A 1130°C, apareceram microporos intersticiais, a aparência de alguns demonstrou que estes tendiam a se aglutinar para formar poros maiores; nesta temperatura já havia sinais de reação entre os grãos detríticos de feldspato e a matriz – havia pequenos canais que penetravam nos grãos. A 1170°C, já havia poros de tamanhos pequeno, médio e grande, ainda havia illitas não reagidas em forma de filetes e micas um pouco desestruturadas; as micas eram oriundas do caulim, o feldspato já participou efetivamente da fusão, enquanto o quartzo detrítico participou parcialmente.

Portanto, a baixa resistência mecânica não estava apenas correlacionada com a má homogeneização. A baixa resistência mecânica de MA é principalmente devida ao excesso de grãos detríticos de feldspato e quartzo que não reagiram efetivamente com a matriz.

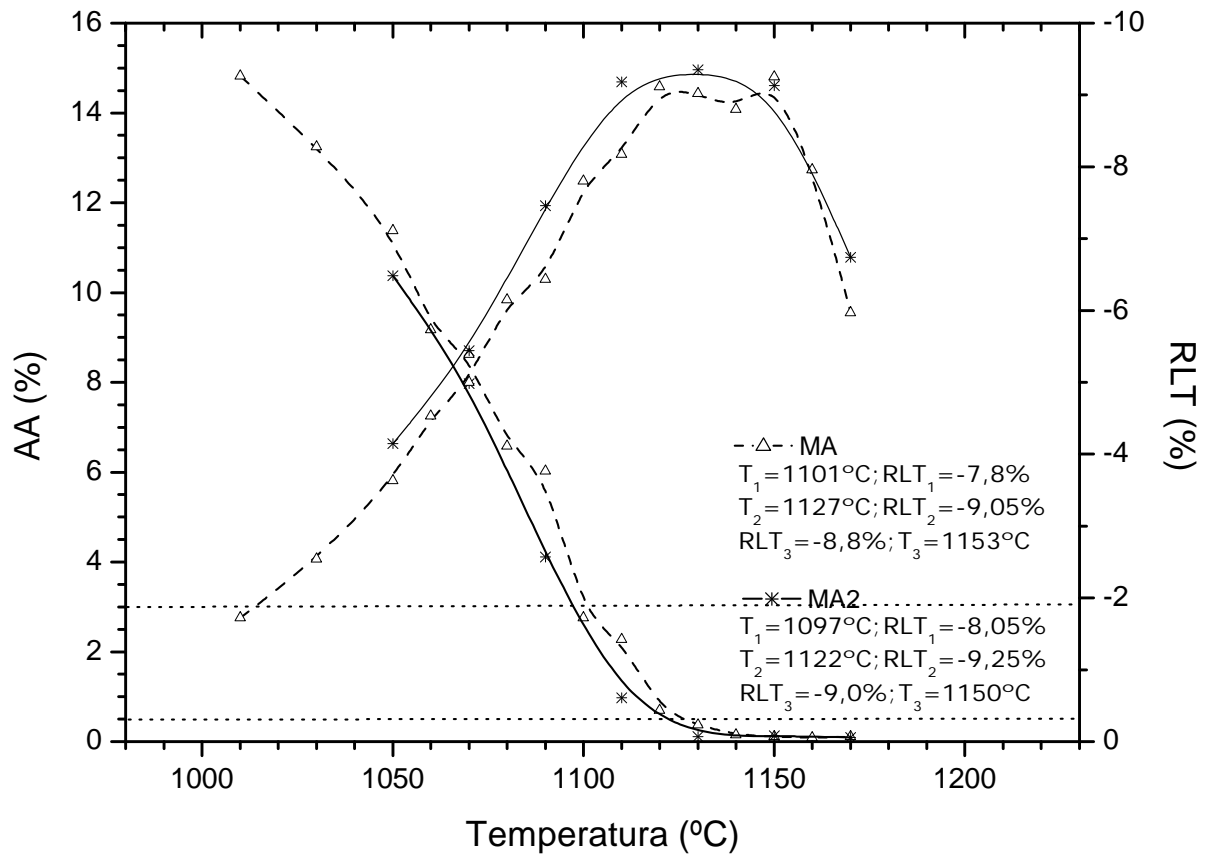


Figura 44. Diagrama de gresificação das amostras MA e MA2.

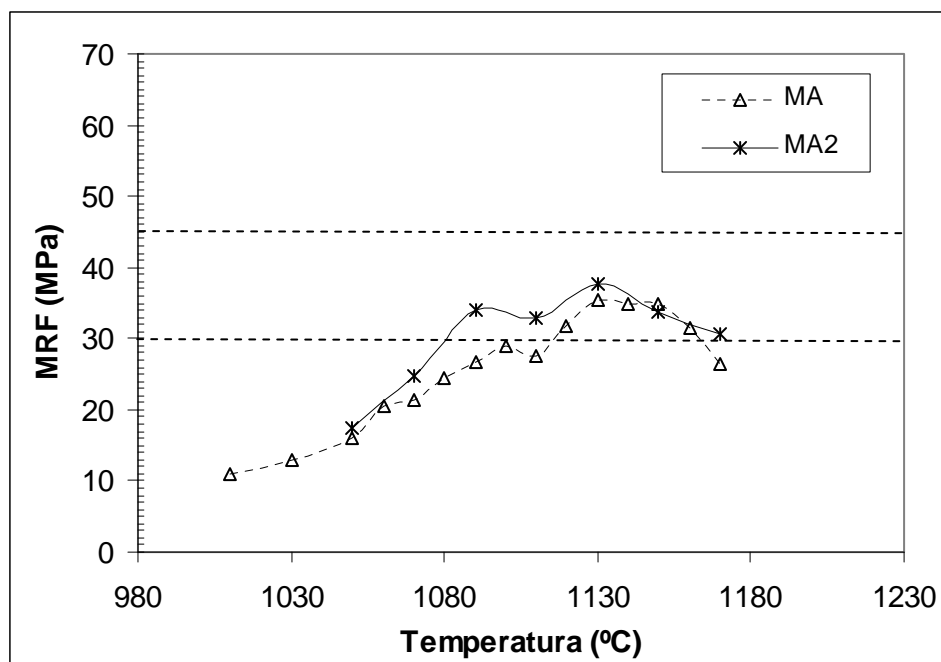


Figura 45. Variações das resistências à flexão com a temperatura de MA e MA2.

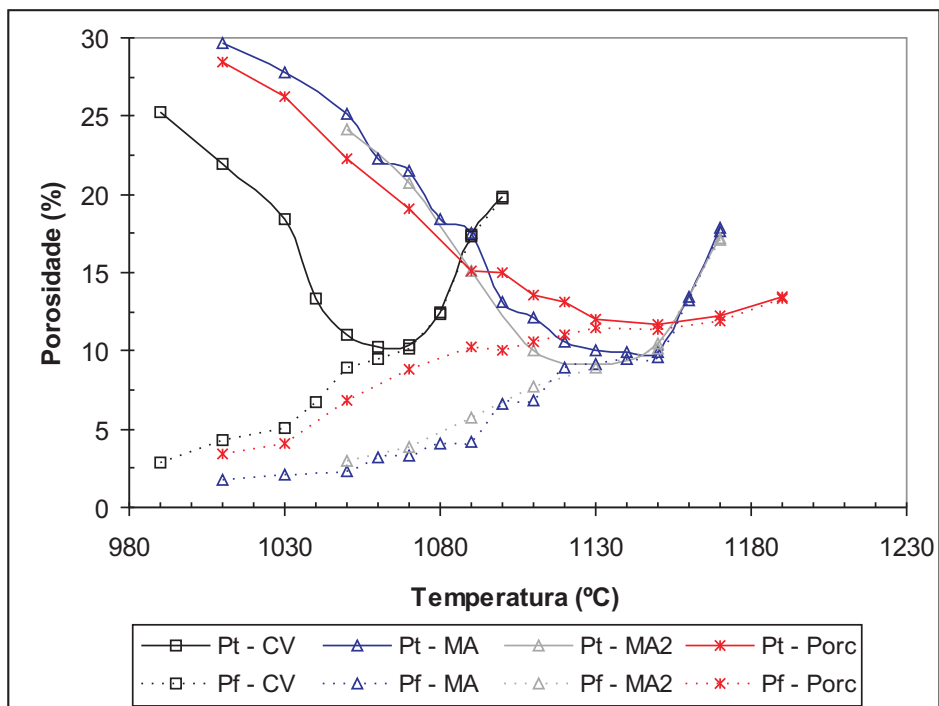


Figura 46. Variação das porosidades total e fechada de CV, MA, MA2 e Porc.

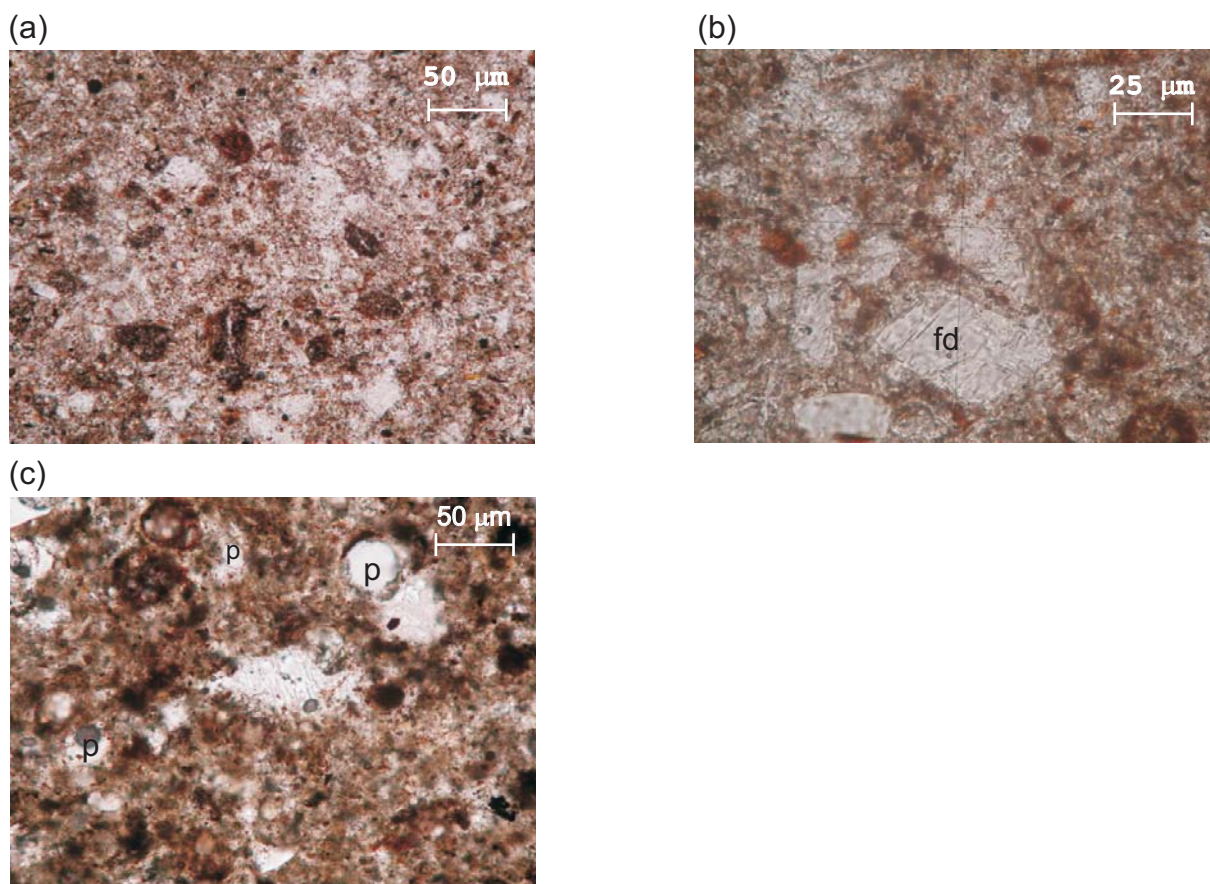


Figura 47. Fotomicrografias da amostra MA após a homogeneização em diferentes temperaturas de queima: (a) 1110°C: observar microestrutura - polarizadores paralelos (PP); (b) 1130°C: detalhe de feldspato (fd) de 70 µm - PP; (c) 1170°C: observar poros (p) até 30 µm - PP. Agregados não foram observados.



6.5.5.2. MB: 57% de CV, 20% de diabásio e 23% de caulim

As análises químicas das matérias-primas que formam a massa MB já foram apresentadas. A composição resultante calculada de MB está na tabela 19.

Tabela 19. Análise química de MB calculada considerando as composições iniciais das matérias-primas e seus teores relativos.

Amostra	Óxidos dos Elementos Químicos Maiores (%)										
	PF	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
MB	4,47	61,53	18,98	6,07	0,77	0,06	1,41	1,38	2,53	2,59	0,25

Também foi feita uma moagem prévia do diabásio. A distribuição granulométrica de MB era parecida com as demais amostras, exceto pela quantidade um pouco maior de partículas de tamanho entre 150 e 62  $\mu\text{m}$  e pelo menor conteúdo de partículas com diâmetros inferiores a 4  $\mu\text{m}$  (ver APÊNDICE E).

A mistura da argila CV da Formação Corumbataí com diabásio e caulim também apresentou resultados promissores, apesar do resultado insatisfatório da mistura da argila com diabásio. A faixa de temperaturas onde MB apresentou AA entre 0,5 e 3,0% é 22°C e a faixa de AA abaixo de 0,5% e com retração relativamente constante foi 19°C, ou seja, as faixas de temperaturas foram um pouco superiores do que as faixas da argila pura (figura 48). Conseqüentemente, a variação da retração linear com a temperatura de queima de MB foi menor do que de CV (tabela 20).

Novamente, o caulim é o grande responsável por esse aumento, pois a composição composta somente por diabásio e CV não alterou as faixas de temperaturas trabalháveis e as adições de caulim aumentaram essas faixas. A massa MB era mais refratária que CV, necessitando queimar a mistura aproximadamente 40°C a mais do que o litotipo puro para obter os mesmos resultados de AA, RLT e MRF.

A mistura da argila com diabásio e caulim possibilitou outro tipo de produto do ponto de vista estético. O produto apresenta uma matriz de coloração vermelho-amarronzada com pintas negras espalhadas.

A resistência mecânica de MB era compatível com os produtos grés e porcelanato (figura 49). Os demais resultados físicos estão no APÊNDICE B.

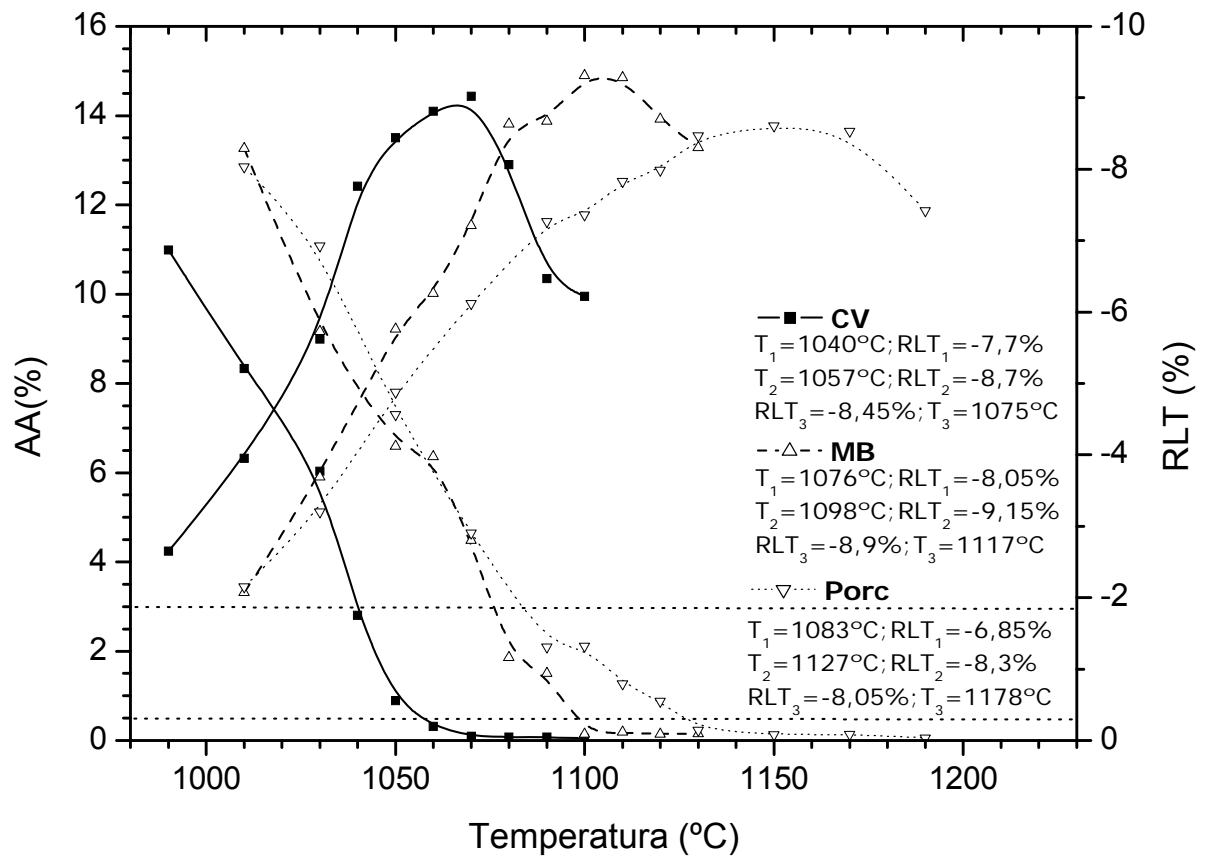


Figura 48. Diagrama de gresificação das amostras CV, MB e Porc.

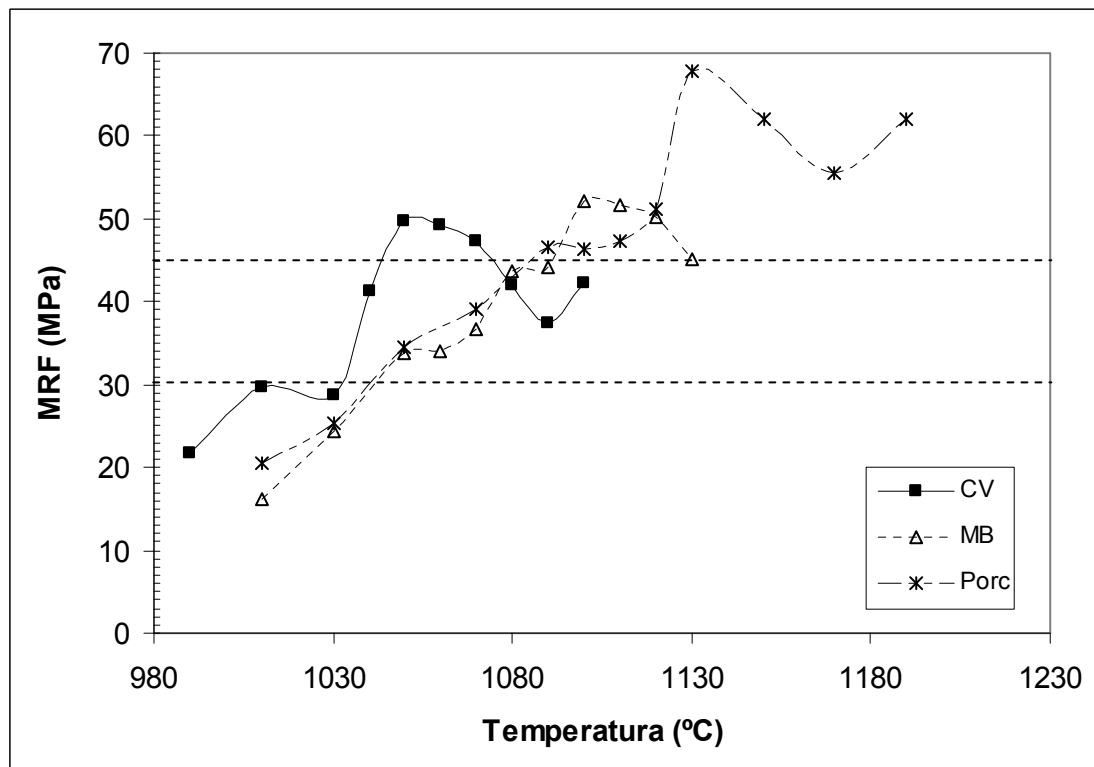


Figura 49. Variações das resistências à flexão com a temperatura de CV, MB e Porc.

Tabela 20. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura quando a AA está entre 0,5 e 3,0% ( $\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}$ ) e quando a AA é menor que 0,5% ( $\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}$ ) de CV, MB e Porc.

<b>Amostra</b>	<b><math>\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}</math> (%/°C)</b>	<b><math>\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}</math> (%/°C)</b>
CV	0,059	0,014
MB	0,050	0,013
Porc	0,033	0,005

#### 6.5.5.2.1 Composição após queima de MB

Após a queima a 1110°C, MB foi analisado em difratômetro de raios X; os minerais cristalinos identificados foram: quartzo, augita, albita, hematita e magnetita; havia indícios de mullita, portanto, uma das possíveis reações que ocorreu com esta composição queimada nesta temperatura foi o início da cristalização da mullita (o difratograma está no APÊNDICE D).

#### 6.5.5.2.2 Microestrutura após queima de MB

A figura 50 traz as fotomicrografias das seções dos corpos de MB queimados a 1110°C, onde ocorreu a máxima densificação e, a 1130°C, quando já ocorreu a super-queima.

Na amostra MB queimada a 1110°C, observaram-se piroxênios tipo augita e plagioclásios não reagidos, alguns feldspatos alcalinos alterados e outros dissolvidos, havia muito pouca mica, esta era muito fina e perdeu parte de sua integridade, havia microporos espalhados por toda a matriz, alguns configuravam o processo de aglutinação, o que evidenciou que 1110°C é o limite máximo da densificação. Ao redor e esporadicamente dentro dos piroxênios havia minerais opacos que formavam uma película de material preto e às vezes vermelho na borda do cristal (figura 50.b). É possível que, os piroxênios reagiram e formaram hematita e magnetita.

A super-queima ficou evidente à medida que o tamanho dos poros aumentou. No corpo queimado a 1130°C, se observaram poros de mais de 100 µm de diâmetro, os feldspatos estavam mais desestruturados e os piroxênios, muito alterados - evidenciando a evolução do processo de sinterização e a super-queima. A 1130°C, ao invés do cristal do piroxênio, apareceu um material opaco (preto).

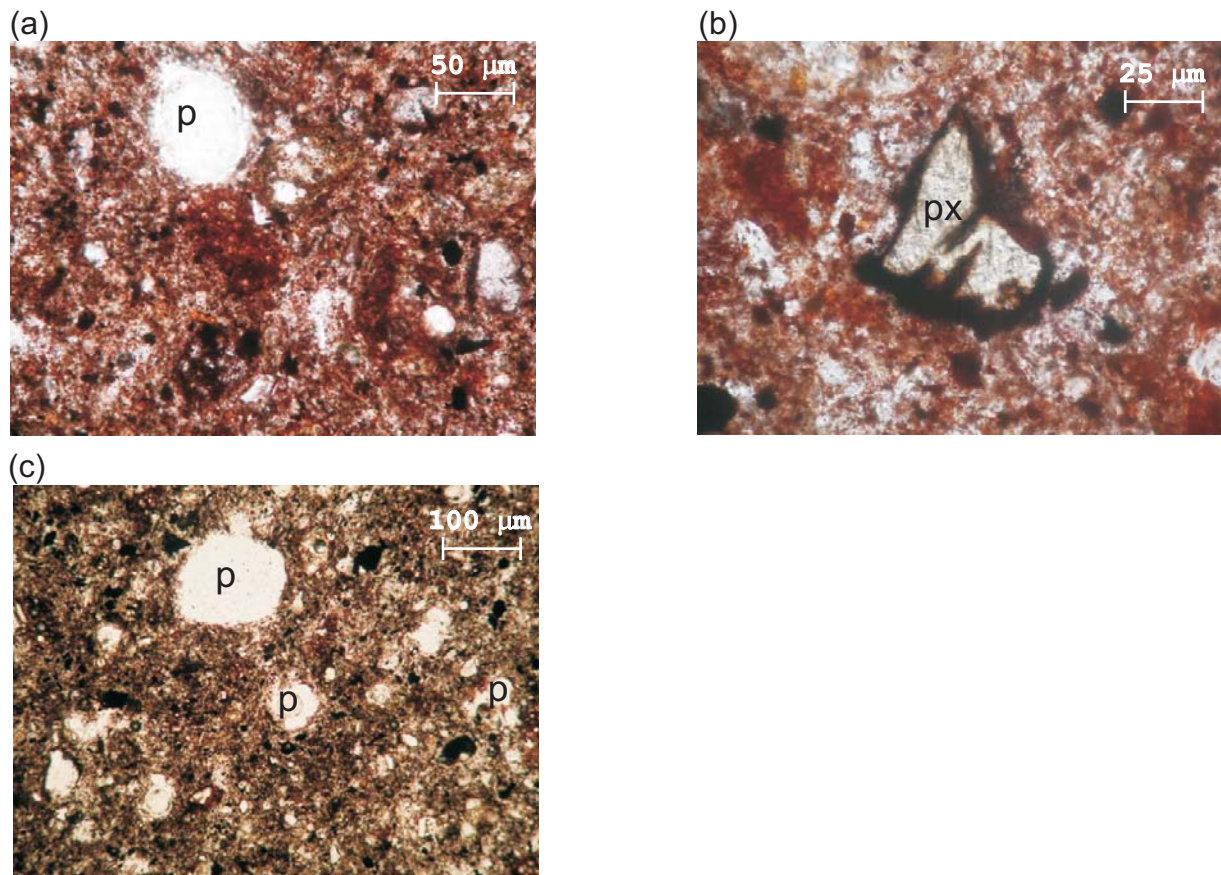


Figura 50. Fotomicrografias da amostra MB queimada em duas temperaturas: (a) 1110°C: observar poro (p) de 50 µm de diâmetro - polarizadores paralelos (PP); (b) 1110°C: detalhe de resquíio de piroxênio cujas bordas reagiram originando minerais opacos - PP; (c) 1130°C: observar poros entre 20 e 100 µm - PP.

## 6.6 CORAÇÃO NEGRO

Os testes de coração negro foram feitos queimando os corpos nas temperaturas onde atingiram um pouco menos de 3,0% de absorção de água e nas temperaturas de máxima densificação.

Três peças empilhadas de cada uma das amostras C e CV foram queimadas a 1070°C, que é a temperatura de máxima densificação, C também foi queimado a 1050°C e, CV, a 1040°C.

No caso da amostra CV+11,5% de caulim, as temperaturas testadas foram 1050 e 1090°C, CV+23% de caulim foi queimada a 1080 e 1100°C e CV + 30% de caulim foi ensaiado a 1080 e 1110°C.

A composição CV aditivada com 10% de feldspato foi testada na temperatura de 1050°C, com 20% de feldspato, a 1060 e 1080°C e, com 30%, a 1070 e 1090°C.

A amostra aditivada com diabásio foi ensaiada a 1040 e 1080°C e as com alumina, a 1050 e 1080°C.

As temperaturas de queima da massa MA para o teste de coração negro foram 1100 e 1140°C.

MB foi queimado a 1080 e 1100°C para testar a tendência do aparecimento do defeito de coração negro.

Os corpos-de-prova centrais foram cortados no sentido transversal. A figura 51 mostra as secções – a peça da direita em cada foto corresponde ao corpo que foi queimado na menor temperatura e, da esquerda, na temperatura maior. O defeito coração negro não apareceu em nenhuma das amostras.

O não aparecimento do defeito coração negro em nenhuma das amostras estudadas neste trabalho é devido à baixa presença de matéria orgânica nas matérias-primas. A quantidade de matéria orgânica pode ser indiretamente medida pelo teor de carbono orgânico. Nas argilas da Formação Corumbataí pesquisadas nos testes preliminares, determinou-se o teor de carbono orgânico. Os resultados de todas as argilas foram baixos, menos de 2000 ppm de carbono orgânico, CV continha 790 ppm de carbono orgânico.

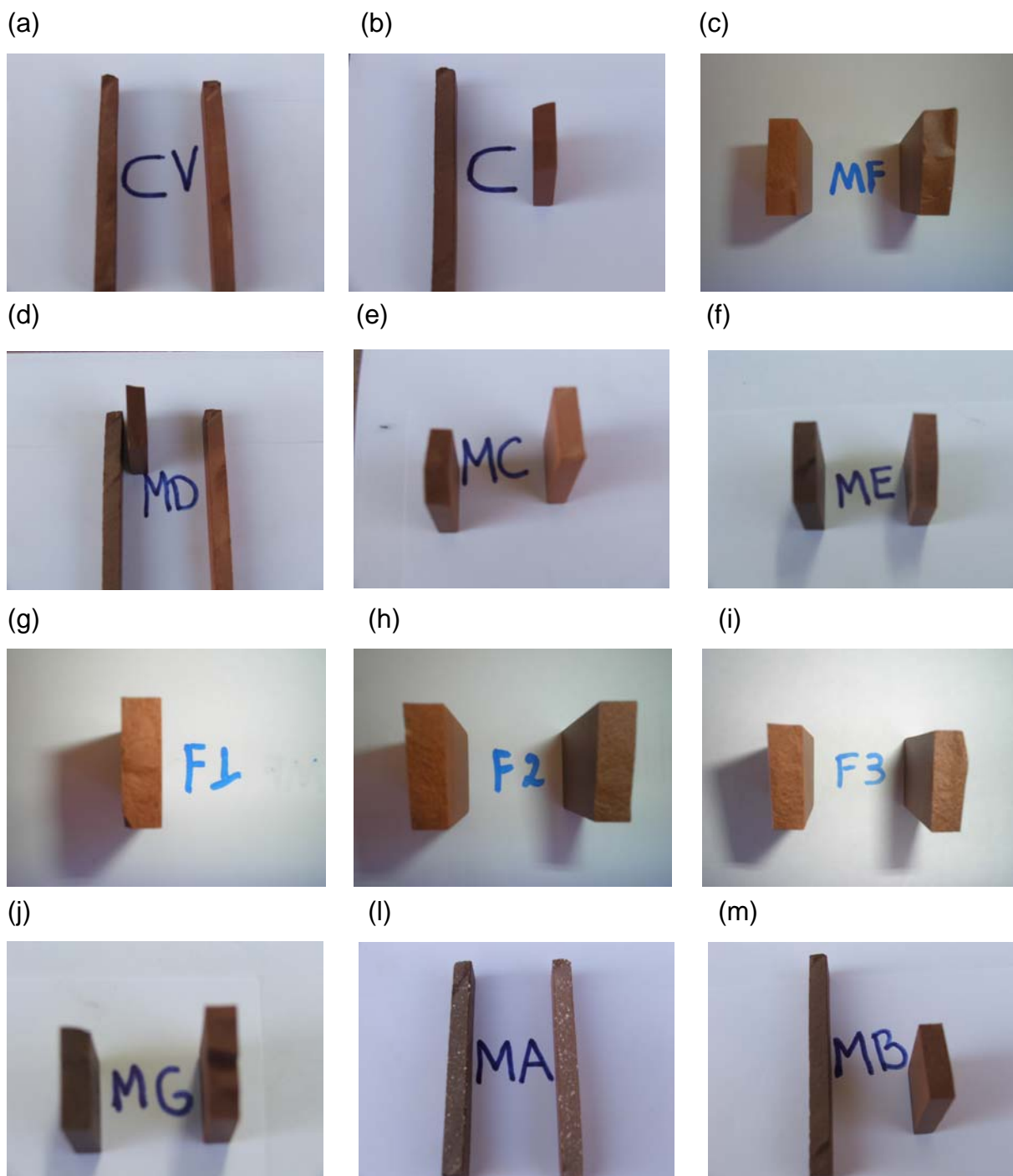


Figura 51. Seções transversais de peças submetidas ao teste de coração negro: (a) amostra CV; (b) amostra C; (c) 90% CV + 10% alumina; (d) 88,5% de CV + 11,5% caulim; (e) 77%CV + 23% caulim; (f) 70% CV + 30% caulim; (g) 90% CV + 10% feldspato MG; (h) 80% CV + 20% feldspato MG; (i) 70% CV + 30% feldspato MG; (j) 75% CV + 25% de diabásio; (l) massa MA; (m) massa MB. Os códigos MD, MC, ME, MF, F1, F2, F3 e MG que aparecem nas fotos são denominações internas da pesquisa. Todas as amostras não apresentaram o defeito de coração negro.

## 6.7 ÍNDICE DE PIROPLASTIDADE

Os resultados mais promissores do ponto de vista de estabilidade dimensional foram das amostras CV com adição de 23 e 30% de caulim, MB e MA. Porém, MA apresentou uma resistência mecânica muito baixa. Para corroborar com os resultados dos diagramas de gresificação, foram medidos os índices de piroplasticidade das amostras mais promissoras (MB e CV com adição de 23 e 30% de caulim). Estes índices foram comparados com os índices da amostra composta pelo litotipo Variegado da mina Cruzeiro e da massa industrial de porcelanato.

A compacidade dos corpos-de-prova das amostras Porcelanato, MB, CV + 23% de caulim e CV + 30% de caulim foi de 0,63 e da amostra CV, 0,64. Os ciclos de queima foram os mesmos empregados anteriormente. A figura 52 é um gráfico que compara o índice de piroplasticidade (IP) com a absorção de água (AA) dessas amostras.

De forma geral, as amostras MB e CV com adição de caulim apresentaram IP intermediários entre os índices de Porc e CV. Para aproximadamente a mesma AA, CV apresenta o maior índice e Porc, o menor.

Na faixa de AA do produto grés (0,5 a 3,0%), houve pouca diferença entre os índices de MB, CV + 23% de caulim e CV + 30% de caulim.

Como era esperado, os índices de piroplasticidade aumentaram com a redução da AA. A inclinação das curvas na faixa de AA entre 0,5 e 3,0% não foi alta, ou seja, IP variou relativamente pouco nesta faixa. Mas, para AA menores que 0,5%, a inclinação das curvas sofreu uma mudança drástica e IP passou a aumentar bruscamente conforme a AA diminuía. Pois, nesta faixa de AA, havia maior quantidade de fase líquida e a viscosidade dessa fase era mais baixa, assim a força peso é mais eficaz em deformar a peça cerâmica.

Comparando os IP das amostras quando a AA era mínima, a ordem decrescente do índice foi CV, MB, CV + 23% de caulim, CV + 30% de caulim e Porc.

A figura 53 traz a correlação de IP com a temperatura de queima. É interessante notar a inclinação das curvas – a inclinação da curva de CV foi maior do que a de MB e de CV + 23% de caulim (que foram muito próximas), que foram maiores que CV + 30% de caulim e que foi maior que Porc. Logo, outra vez concluiu-se que a faixa de temperaturas trabalhável diminuiu de Porc em direção a CV.

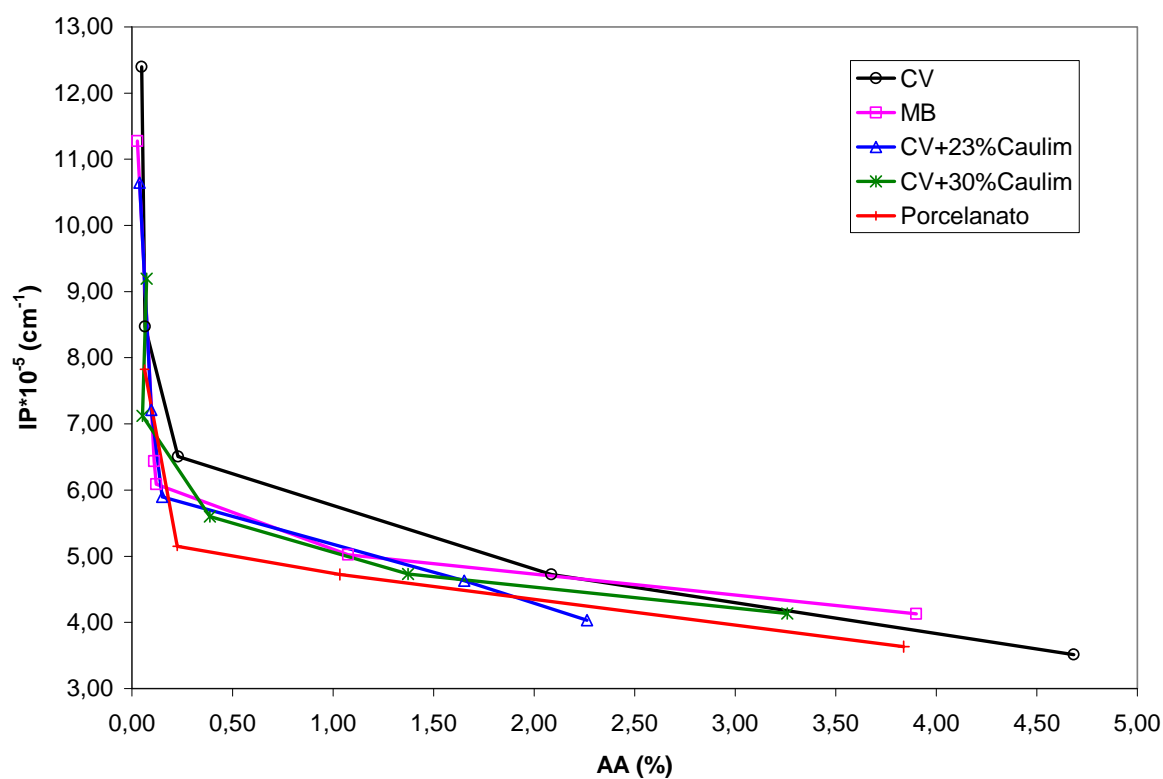


Figura 52. Variação do índice de piroplastidade com a absorção de água das amostras CV, CV mais 23% de caulim, CV mais 30% de caulim, MB e Porc.

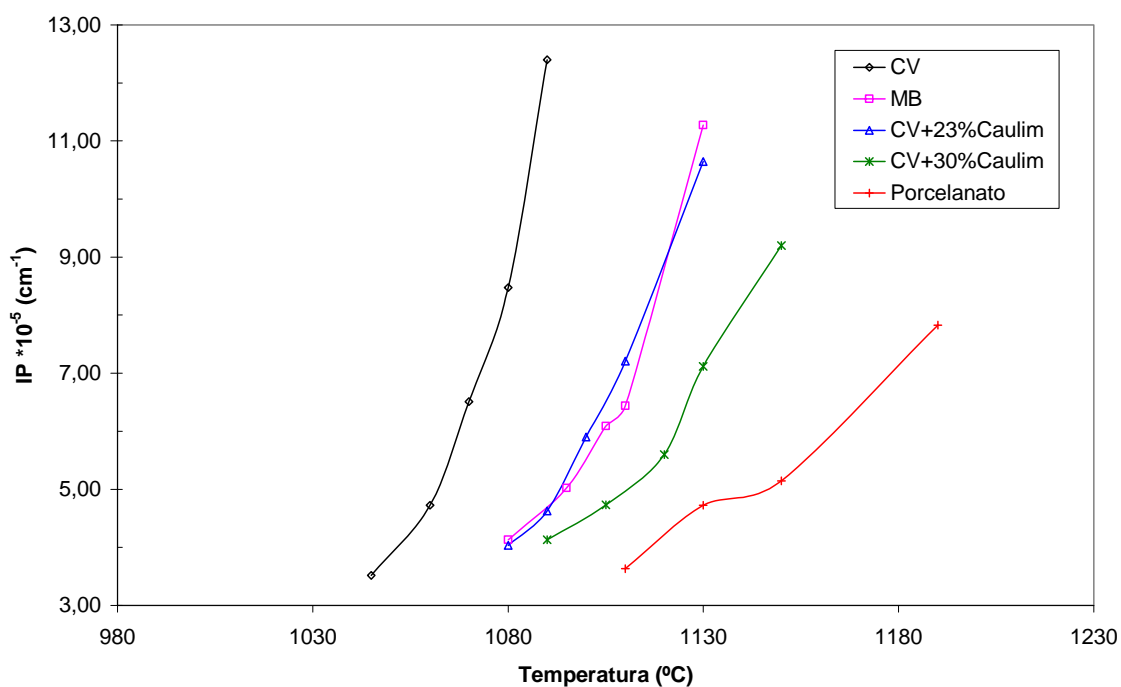


Figura 53. Variação do índice de piroplastidade com a temperatura de queima das amostras CV, CV mais 23% de caulim, CV mais 30% de caulim, MB e Porc.



A composição inicial das amostras influenciou a sinterização dos corpos, tanto na temperatura da formação da fase líquida, como na composição e viscosidade dessa fase e na formação de novas fases cristalinas. Isto refletiu na estabilidade dimensional.

De forma geral, o material da Formação Corumbataí não é indicado para ser a única fonte de matéria-prima para fabricar produtos de baixa porosidade. Porém, o litotipo Variegado apresentou uma composição mais indicada para este tipo de produto do que a média da formação. Este litotipo se localiza na porção estratigráfica basal da Formação Corumbataí. O litotipo Variegado está inserido na Assembléia Siltito Laminado da secção estratigráfica proposta por Christofolletti (2003). O litotipo Variegado é observado em várias minas da região, evidenciando uma continuidade lateral. E sua espessura pode chegar a 4 metros. A implementação da lavra seletiva desse litotipo para a produção de placas cerâmicas de baixa porosidade deve levar em conta as vantagens e desvantagens econômicas.

Os litotipos do topo estratigráfico da Formação Corumbataí reconhecidamente contém maior teor de carbonatos (ZANARDO, 2003) e por isso devem ser evitados na produção de grés e de porcelanatos.

O caulim foi a matéria-prima que mais beneficiou a estabilidade dimensional ao ser incorporado ao litotipo Variegado da Formação Corumbataí. Primeiro, porque diminuiu a quantidade de illita (que é o principal fundente tanto desse litotipo como de outros litotipos da formação), segundo, porque forma a mullita. A adição de 30% de caulim a CV foi muito promissora. E mesmo incorporando diabásio ao material da formação se a massa contiver caulim, o índice de piroplasticidade cai.

As matérias-primas usadas como aditivos nesta investigação apresentam alto grau de pureza (caulim, feldspatos, quartzo) ou são nobres (alumina). A escolha por matérias-primas com alto grau de pureza foi para impedir a interferência de outros componentes sobre a mudança do comportamento das propriedades com a temperatura. Porém, essas matérias-primas são bem mais caras do que os argilitos e siltitos da Formação Corumbataí, gerando um aumento do custo da massa cerâmica, o que pode inviabilizar seu uso industrial. Portanto, se recomenda em trabalhos futuros testar outras matérias-primas com menor grau de pureza e menos nobres – mais baratas – como, por exemplo, argilas de várzea ou rejeitos de mineração de caulim ou de feldspatos que são ricos em caulinita.

Atualmente, muitos industriais do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes buscam ampliar seu mercado consumidor, para tanto, eles estão interessados em fabricar porcelanatos de qualidade e baixo custo. Uma dificuldade que estes industriais terão na comercialização de revestimentos de baixa porosidade usando o material da Formação Corumbataí é o preconceito do mercado contra placas cerâmicas de base vermelha (existe um paradigma que a qualidade revestimentos de base vermelha é baixa). Para combater este conceito, recomenda-se, primeiramente, realizar trabalhos técnico-científicos, como este, que visem à melhoria da qualidade dos produtos e desenvolver e implementar estratégias de marketing para a conscientização do consumidor que a cor da base de uma placa cerâmica não é o parâmetro essencial para medir sua qualidade.

## **7. INFLUÊNCIA DE ALGUNS PARÂMETROS FÍSICOS SOBRE O COMPORTAMENTO DURANTE A QUEIMA**

Além da composição, outros fatores influenciam as características das placas cerâmicas. Fatores ligados ao processo, como o preparo dos grânulos e as condições de conformação e de queima. Neste capítulo, alguns parâmetros são abordados.

A variável estudada no preparo da massa foi a distribuição granulométrica das partículas. As amostras testadas foram o litotipo Variegado e duas formulações que se destacaram pela maior estabilidade de suas propriedades físicas frente à variação da máxima temperatura de queima (MB e CV mais 30% de caulim).

Em condições de conformação, modificou-se a compactidade das amostras (MB e CV mais 30% de caulim), para isso, a pressão de compactação foi alterada.

### ***7.1 INFLUÊNCIA DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA***

A moagem a seco foi a escolhida para cominuir as amostras pesquisadas e duas distribuições granulométricas foram examinadas, principalmente porque a moagem a úmido dos siltitos/argilitos da Formação Corumbataí ainda não é usual. Nos testes realizados nos capítulos 5 e 6, procurou-se manter a distribuição

granulométrica próxima a uma distribuição de uma massa de grés (AMÓROS et al., 1988). Nesta parte da pesquisa, esses resultados foram comparados com um segundo exemplo de distribuição granulométrica - semelhante à distribuição empregada por uma fábrica do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes que produz placas BIIb (ROCHA, 2006), a fim de verificar se com o atual sistema do pólo é possível produzir pisos de baixa porosidade.

### ***7.1.1 Métodos para Avaliar a Influência da Distribuição Granulométrica***

Analisando os resultados anteriores, as amostras CV, CV com adição de 30% de caulim e a mistura MB foram escolhidas para verificar a influência da distribuição granulométrica.

No laboratório, a argila CV e o diabásio foram moídos no moinho cruzeta e suas distribuições granulométricas foram determinadas através de peneiramento a úmido. Analisando essas distribuições, verificou-se a necessidade de moer a matéria-prima CV um pouco mais, portanto, CV foi moída por 1 hora em moinho de bolas a seco. Os procedimentos de mistura, umidificação, homogeneização, prensagem, secagem, queima e caracterização foram iguais aos descritos nos capítulos anteriores. Os resultados das amostras de mesma composição e de granulação diferentes foram comparados. As novas amostras foram denominadas CV grossa, CV grossa + 30% de caulim e MB grossa.

### ***7.1.2 Resultados da Variação da Distribuição Granulométrica***

Os testes granulométricos demonstram que após a moagem no moinho cruzeta e posterior moagem no moinho de bolas a seco por 1 hora, tanto o litotipo

CV como as amostras MB e CV + 30% caulim apresentaram granulação bem mais grossa do que o ensaiado anteriormente. As distribuições granulométricas de CV grossa, MB grossa e CV grossa + 30% de caulim são mais próximas da distribuição de uma massa usada em uma indústria do Pólo de Santa Gertrudes que produz placas Bllb (tabela 21 e figura 54).

Tabela 21. Distribuição granulométrica das amostras mais grossas e a distribuição granulométrica de uma massa usada na fabricação de pisos Bllb da região de Santa Gertrudes (modificado de ROCHA, 2006).

Tamanho equivalente da partícula - $\phi$ ( $\mu\text{m}$ )	Porcentagem de Partículas Retidas (%)			
	CV grossa **	MB grossa	CV grossa ** + 30% de caulim	Massa de Bllb
$\phi > 180$	11,67	3,67	7,51	17,2
$180 > \phi > 150$	5,54	3,20	4,35	3,5
$150 > \phi > 62$	15,81	15,92	12,50	
$62 > \phi > 45$	5,77	4,85	3,49	79,3
$\phi < 45$	61,21	72,36	72,15	

\*\* moída no moinho cruzeta e por 1 hora no moinho de bolas a seco

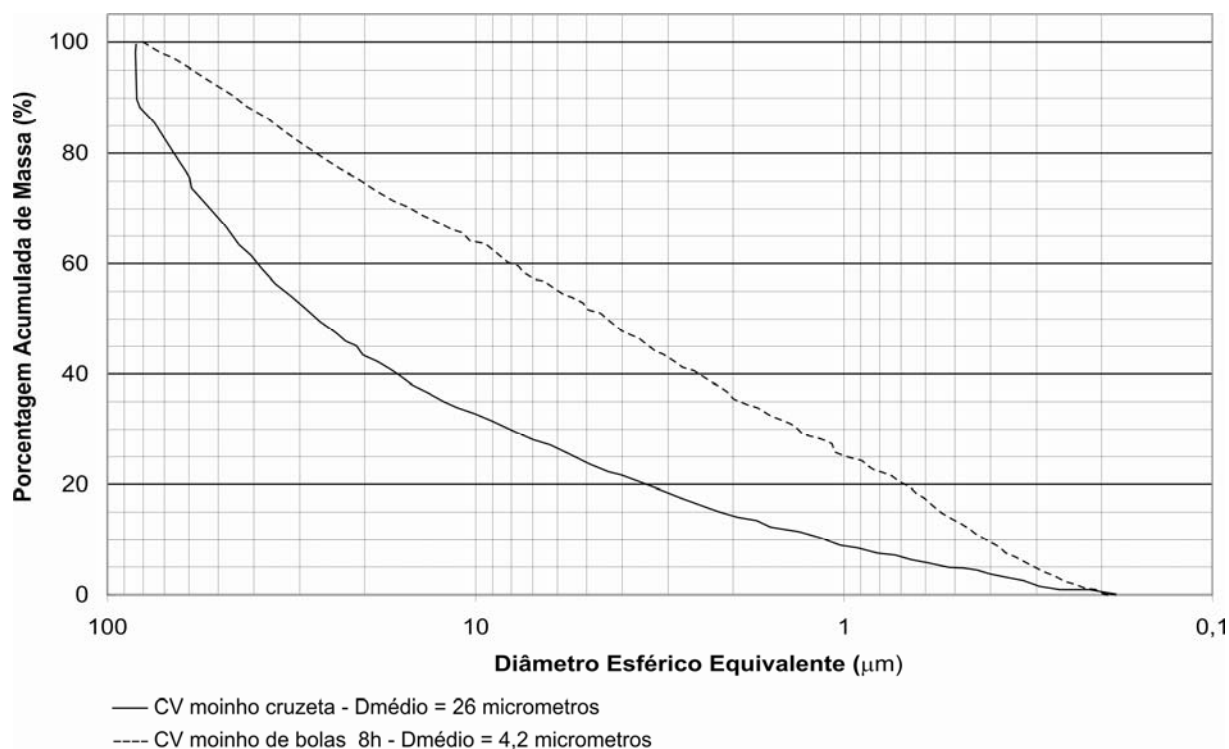


Figura 54. Curvas das distribuições granulométricas de CV moída em moinho cruzeta e em moinho de bolas por 8 horas. As partículas resultantes após a moagem no moinho cruzeta são mais grossas do que no moinho de bolas. CV após a moagem no moinho cruzeta contém aproximadamente 12% de partículas com diâmetros maiores que  $80\mu\text{m}$ , 74% inferiores a  $60\mu\text{m}$ , 63% menores que  $45\mu\text{m}$ , 50% inferiores que  $26\mu\text{m}$ , 22% menores que  $4\mu\text{m}$ , 14% inferiores a  $2\mu\text{m}$ .

As figuras 55, 56 e 57 mostram respectivamente os diagramas de gresificação, as variações do MRF com a temperatura de queima e a interferência da temperatura sobre as porosidades da amostra CV em duas distribuições granulométricas. Verifica-se que o maior tamanho das partículas dificultou a sinterização – além da maior refratariedade, a amostra CV grossa retraiu menos e a resistência mecânica diminuiu acentuadamente. A curva da retração com a temperatura apresentou inversão da inclinação durante a redução da porosidade na faixa de AA de 3,0 a 0,5% - tanto que a variação da retração com a temperatura é positiva (ver tabela 22). Assim, a porosidade aberta ainda não estava minimizada, muito menos anulada, quando a peça começou a expandir. A porosidade aberta continuou a diminuir com a temperatura até valores de AA inferiores a 0,5%, porém neste ponto, o aumento das porosidades fechada e total com a temperatura já era brusco.

A temperatura em que a porosidade total começou a subir e a peça expandir foi de aproximadamente 1080°C, nesta temperatura, a pressão dos gases inclusos nos poros superou a tensão superficial da fase líquida. Por outro lado, identificou-se, com a queima da massa industrial de porcelanato, a possibilidade das temperaturas descritas nesta tese corresponderem a temperaturas de fornos industriais 50°C mais altas. E, segundo Barba et al. (2002), a decomposição da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) em formas reduzidas liberando  $\text{O}_2$  ocorre a 1100-1150°C, o que faz com que aumente a pressão interna dos poros. Assim, a temperatura de 1080°C (determinada como a superação da pressão interna dos poros sob a pressão externa) pode estar relacionada com a transformação da hematita em magnetita.

A redução da resistência mecânica de CV grossa em relação a CV é explicada por dois motivos: (1) os agregados grossos funcionaram como defeitos críticos, mesmo que parte desses agregados mais grossos seja composta por argilo-minerais; (2) a porosidade total e aberta de CV grossa foi superior a porosidade de CV, os poros abertos também funcionaram como defeitos críticos.

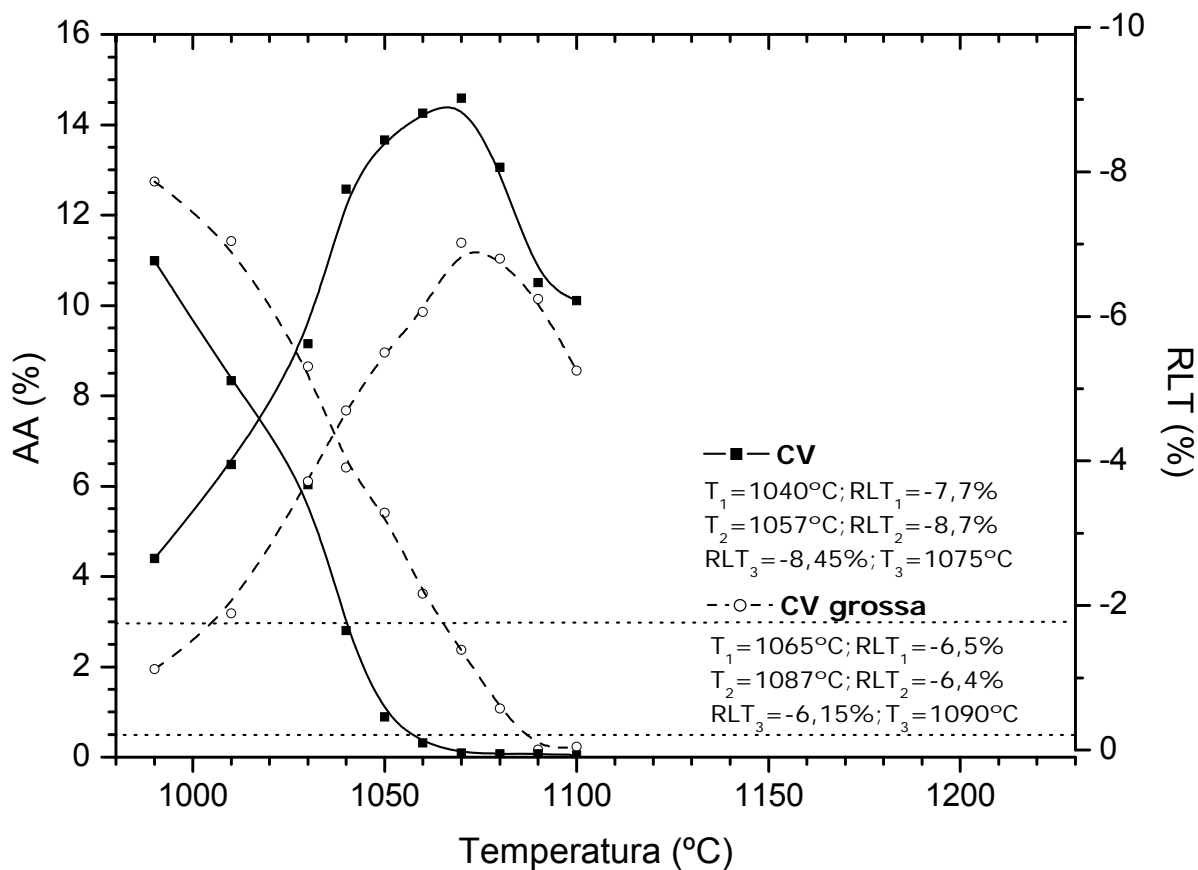


Figura 55. Diagramas de gresificação da amostra CV em duas distribuições granulométricas.

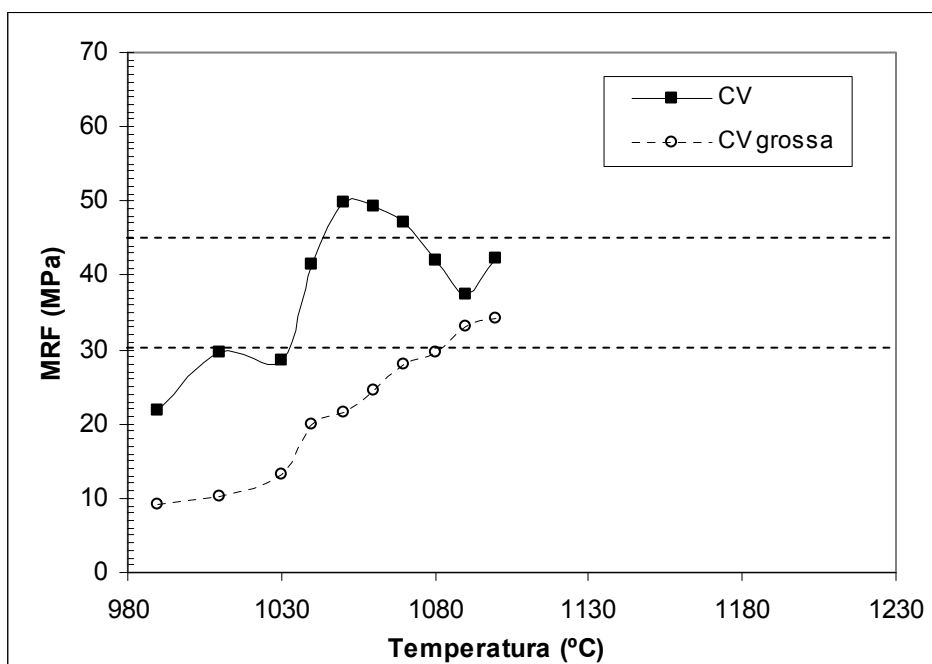


Figura 56. Variação da resistência à flexão com a temperatura da amostra CV em duas distribuições granulométricas.

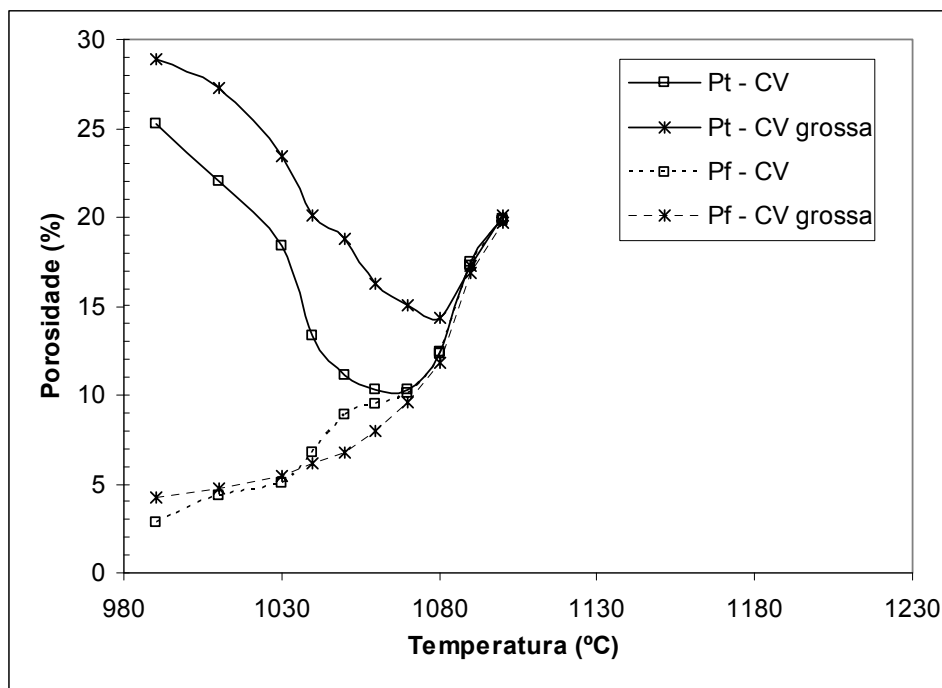


Figura 57. Variação das porosidades com a temperatura da amostra CV em duas distribuições granulométricas.

Tabela 22. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura quando a AA está entre 0,5 e 3,0% ( $\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}$ ) e quando a AA é menor que 0,5% ( $\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}$ ) de CV em duas distribuições granulométricas.

Amostra	$\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}$ (%/°C)	$\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}$ (%/°C)
CV	0,059	0,014
CV grossa	0,005*	0,083

\* variação positiva, ou seja, os corpos-de-prova expandiram.

O mesmo efeito da granulação sobre as propriedades das placas cerâmicas foi verificado na amostra MB, porém em uma proporção um pouco menor. Isto pode ser atribuído ao fato de MB grossa não conter tantas partículas grossas quanto CV grossa (tabela 21). O aumento das temperaturas de sinterização de MB grossa em relação a MB não foi tão alto – aproximadamente 10°C (ver os diagramas de gresificação mostrados na figura 58). Na faixa de produção de grés (0,5% < AA ≤ 3,0%), a sensibilidade da retração linear com a temperatura de MB grossa foi menor do que MB (tabela 23).

Por outro lado, antes de minimizar a porosidade aberta, a peça começou a expandir. Isto foi detectado pela ausência de patamar na curva da retração linear versus temperatura e pelas inclinações das curvas de variação das porosidades (a inclinação da curva da porosidade total mudou antes desta propriedade se igualar a



porosidade fechada – ver figura 59). Assim, a superação da pressão dos gases inclusos nos poros sob a tensão superficial da fase líquida ocorreu antes do fechamento dos poros abertos.

A resistência mecânica de MB grossa também diminuiu (figura 60). Os motivos foram os mesmos enumerados para a amostra CV grossa.

Tabela 23. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura quando a AA está entre 0,5 e 3,0% ( $\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}$ ) e quando a AA é menor que 0,5% ( $\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}$ ) de MB em duas distribuições granulométricas.

Amostra	$\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}$ (%/°C)	$\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}$ (%/°C)
MB	0,050	0,013
MB grossa	0,042	0,063

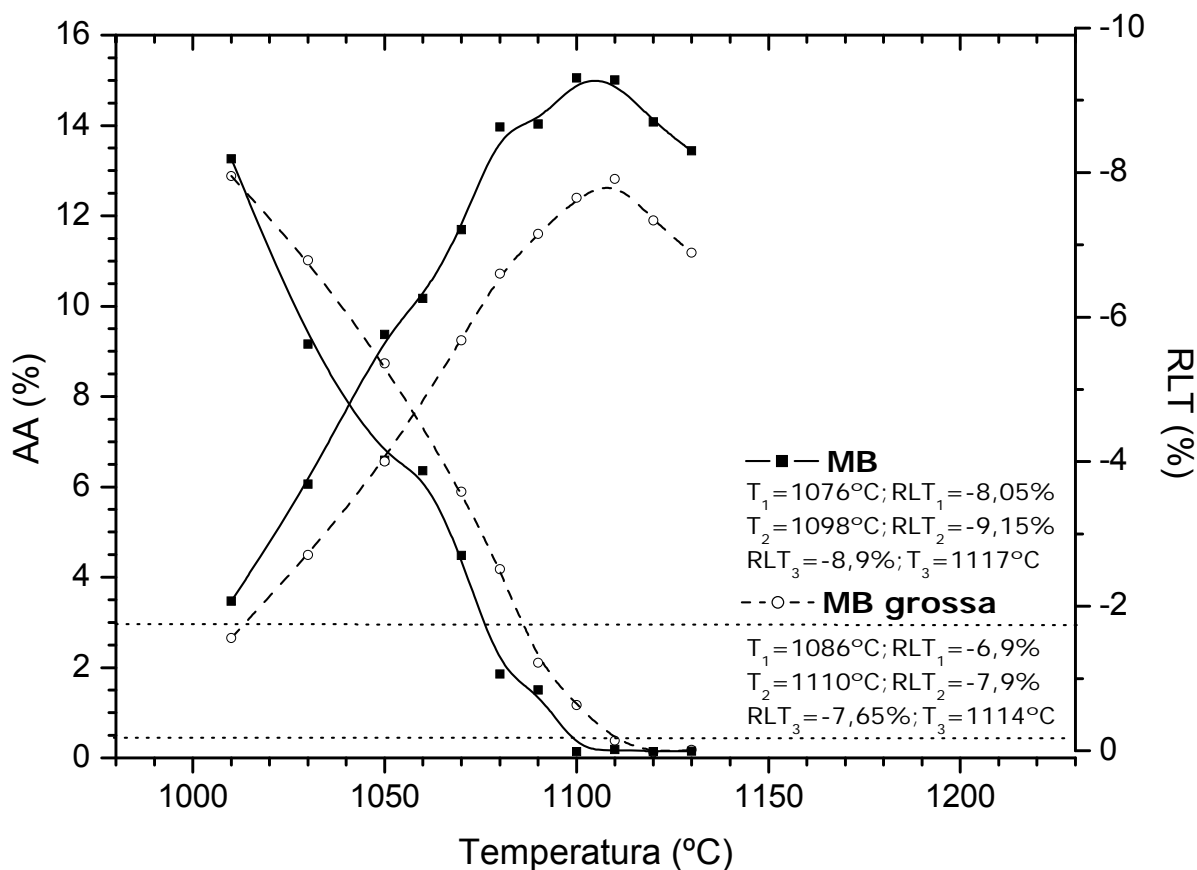


Figura 58. Diagramas de gresificação da amostra MB em duas distribuições granulométricas.

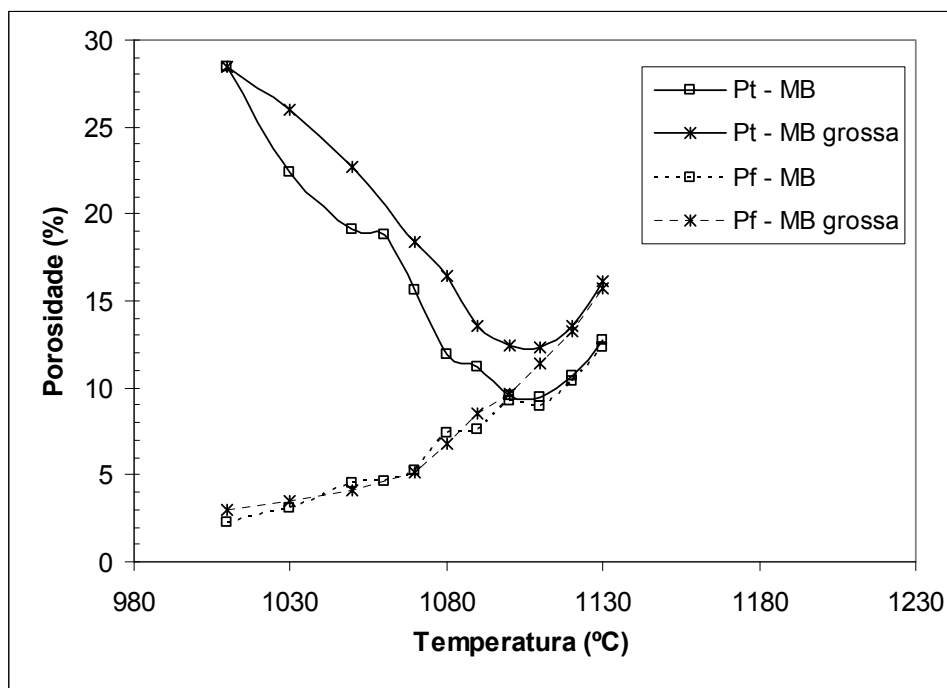


Figura 59. Variação das porosidades com a temperatura da amostra MB em duas distribuições granulométricas.

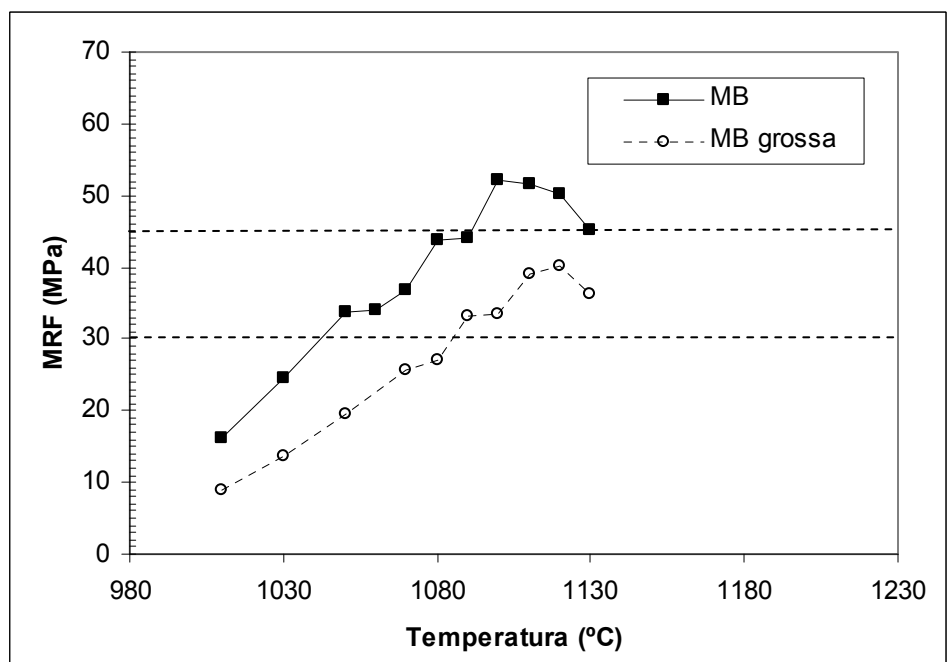


Figura 60. Variação da resistência à flexão com a temperatura da amostra MB em duas distribuições granulométricas.

O efeito do aumento do tamanho das partículas em CV com 30% de caulim foi mais grave. A figura 61 mostra os diagramas de gresificação de CV + 30% de caulim das duas granulações. CV grossa + 30% de caulim é muito refratária, a absorção de água ainda estava em torno de 6% quando ocorreu a inversão da curva da retração.

A porosidade aberta não se anulou, muito pelo contrário, até nas mais altas temperaturas, a porosidade aberta era em torno 9% (ver a diferença entre as curvas das porosidades total e fechada mostrada na figura 62). E o MRF de CV grossa + 30% de caulim também foi extremamente baixo (figura 63).

É possível que a consequência do aumento do tamanho da granulação tenha sido mais grave na amostra CV grossa + 30% de caulim por causa das distribuições granulométricas muito distintas das duas matérias-primas usadas para compor essa amostra. O caulim era composto por partículas finas, praticamente todas menores que  $45\mu\text{m}$ . CV continha mais de 17% de agregados maiores que  $150\mu\text{m}$ . A parte mais fina dessa mistura, o caulim, é refratária e, a outra parte, fundente. Os fragmentos maiores ficaram envoltos pela matriz muito rica em caulim, desse modo, a fusão ocorreu em núcleos isolados pelo material refratário, dificultando a sinterização pela falta de homogeneidade.

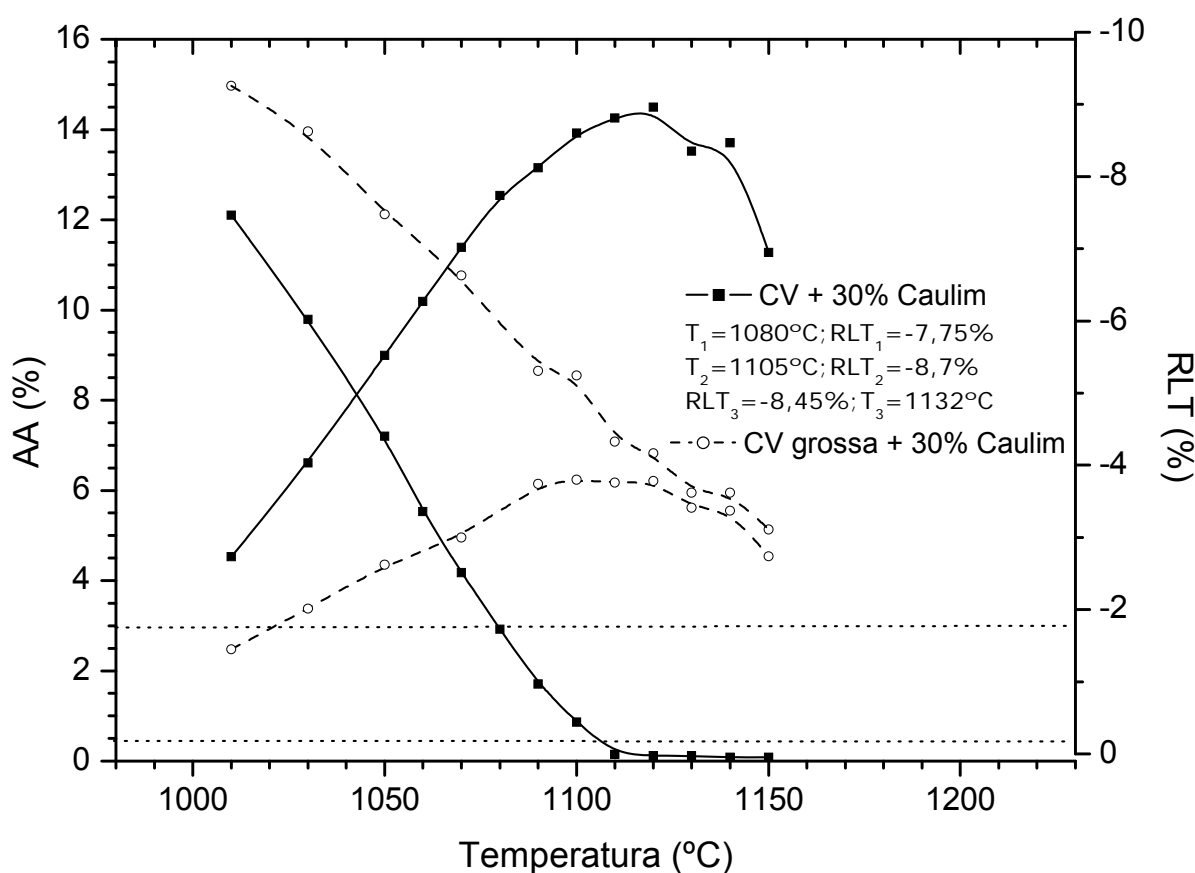


Figura 61. Diagramas de gresificação de CV + 30% de caulim em duas distribuições granulométricas.

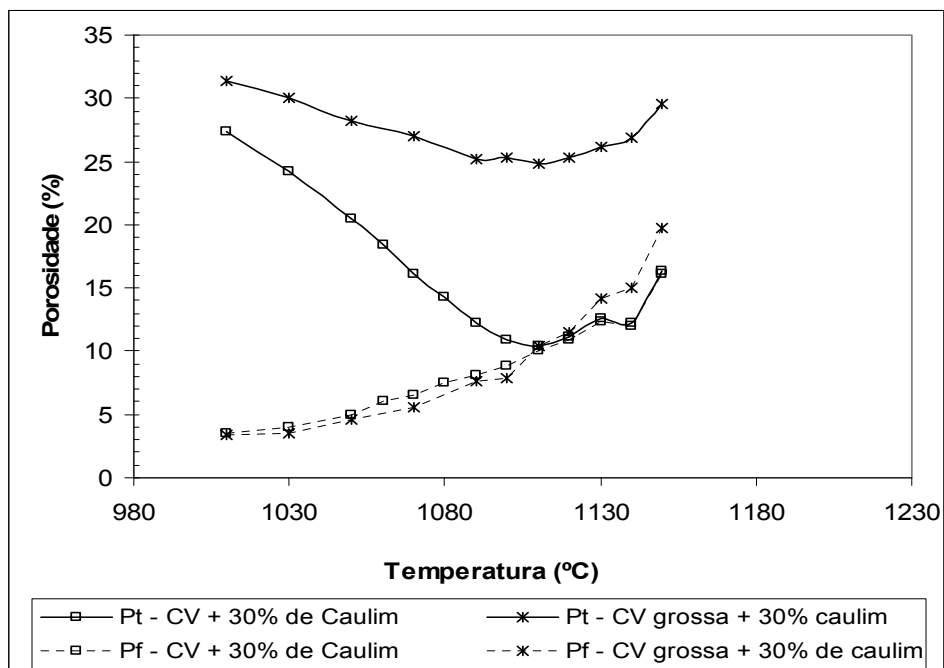


Figura 62. Variação da porosidade com a temperatura de CV + 30% de caulim em duas distribuições granulométricas.

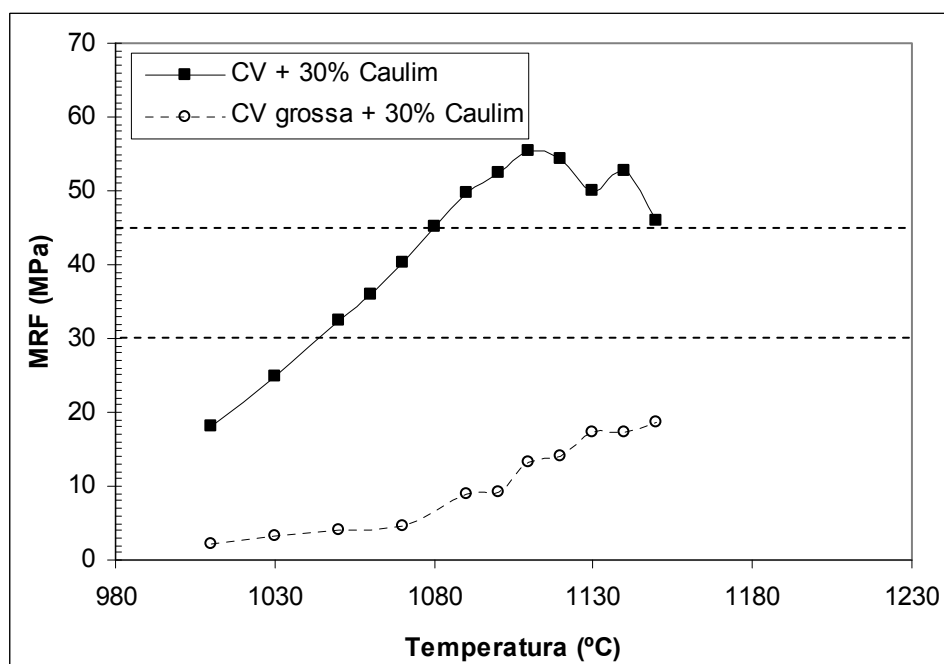


Figura 63. Variação da resistência à flexão com a temperatura de CV + 30% de caulim em duas distribuições granulométricas.

Apesar da mesma compactidade, a granulação mais grossa reduziu os pontos de contato entre as partículas e, conseqüentemente, a formação de fase líquida e as reações foram mais tardias. Ou seja, a temperatura de queima necessária para o fechamento dos poros aumentou e, por conseguinte, a quantidade da fase líquida

aumentou e sua viscosidade diminuiu. O que tornou as amostras com granulação mais grossa ainda mais suscetíveis à super-queima e à deformação pirolástica.

## **7.2 INFLUÊNCIA DA COMPACIDADE**

Como já foi dito anteriormente, uma maior compactação reduz o risco de ocorrência da deformação pirolástica (AMORÓS et al., 1990). A compactação (Comp) é a razão entre a densidade a seco - ou a densidade de prensagem - e a densidade real do corpo cerâmico (BARBA et al., 2002). Portanto mede o volume ocupado pelas partículas – quanto maior a compactação, menor é o volume de vazios (poros). Os principais fatores que influenciam a compactação são: distribuição granulométrica das partículas; tamanho e formato do grânulo; preenchimento do molde; pressão de prensagem; e umidade de prensagem. A pressão de prensagem foi modificada com o objetivo de variar a compactação.

### **7.2.1 Métodos para Avaliar a Influência da Compactação**

Os testes realizados anteriormente foram feitos a partir de corpos-de-prova com compactação (densidade a seco/densidade real) igual a 0,69.

As amostras escolhidas para testar a influência da compactação sobre as propriedades das cerâmicas foram CV + 30% de caulim e MB.

As massas foram preparadas da mesma maneira dos ensaios precedentes – a umidade foi mantida em 6,5%. A amostra CV + 30% de caulim foi prensada com outras duas compactações: 0,66 e 0,72. E MB foi prensada com as compactações de 0,66 e 0,71. Para obter tais compactações, a pressão de prensagem foi modificada.

A secagem, queima e caracterização seguiram os métodos empregados nos testes precedentes. A análise dos resultados consistiu em comparar amostras com a mesma composição, porém, com compacidades diferentes.

### **7.2.2 Resultados da Variação da Compacidade**

Os valores absolutos da retração linear e as temperaturas de densificação da composição CV + 30% de caulim diminuíram à medida que se aumentou a compacidade, porém a faixa de temperatura perto da máxima densificação onde a RLT não varia significativamente também diminuiu (figura 64).

Na faixa de produção do grés, a sensibilidade da retração com a temperatura aumentou com a maior compacidade (tabela 24). Diferente da pesquisa de Escardino, Amóros e Navarro (1981) que afirmaram que a inclinação das curvas de retração e absorção na zona de gresificação diminuiu com o aumento da densidade aparente a seco (ou seja, maior compacidade, menor variação), por outro lado, essa afirmação não ficou muito evidente no gráfico apresentado pelos pesquisadores no artigo.

Segundo Amorós et al. (1990), a compacidade afeta a deformação pirolástica, pois ao diminuir a porcentagem e tamanho dos poros mais grossos da peça crua (maior compacidade) diminui-se a temperatura necessária pra obter peças com AA inferior a 3% e, em temperaturas de queima mais baixas, a quantidade e a viscosidade da fase líquida formada é menor e maior, respectivamente, o que reduz a susceptibilidade à deformação pirolástica

Na faixa de produção do porcelanato, essa sensibilidade diminui ligeiramente e depois também aumenta com a maior compacidade. A mais baixa compacidade aumentou a temperatura de máxima densificação o que elevou a quantidade e diminui a viscosidade da fase líquida, portanto, a sensibilidade da variação da RLT com a temperatura da amostra com 0,66 de compacidade foi maior que a com 0,69.

Porém, a sensibilidade da amostra CV + 30% caulim com compacidade de 0,72 também é maior do que a com 0,69. Apesar da temperatura de máxima

densificação ser mais baixa, a interação entre as partículas da amostra mais compactada foi grande o que diminui consideravelmente a faixa de temperatura que a porosidade aberta é praticamente nula e a retração linear não varia. Escardino, Amorós e Navarro (1981) e Sánchez et al. (1996) também concluíram que essa faixa de temperatura diminui com o aumento da densidade aparente, sendo que Escardino, Amorós e Navarro (1981) estudaram esse efeito em uma massa vermelha e, Sánchez et al. (1996), em uma massa branca de porcelanato.

Conforme Arantes et al. (2001), a compacidade afeta as propriedades da cerâmica, pois, quanto maior a compacidade, menor é a necessidade de fechamento dos poros na etapa de sinterização. Existe um ponto ótimo de compactação, abaixo do qual o volume inicial dos poros é muito grande e, acima do qual, o volume de poros é equivalente ao ponto ótimo. Além do que, a maior compactação dificulta a saída de gases e baixa a permeabilidade da peça durante a sinterização, o que compensa a maior compactação.

Em relação à resistência mecânica, a variação da compacidade de CV + 30% de caulim influenciou na temperatura em que foi alcançado um determinado valor de MRF. Contudo, ao comparar corpos-de-prova com a mesma absorção de água, a resistência é aproximadamente a mesma (figura 65).

Tabela 24. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura quando a AA está entre 0,5 e 3,0% ( $\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}$ ) e quando a AA é menor que 0,5% ( $\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}$ ) de CV + 30% de caulim em diferentes compacidades.

<b>Amostra</b>	<b><math>\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}</math> (%°C)</b>	<b><math>\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}</math> (%°C)</b>
CV + 30% de caulim – Comp = 0,66	0,022	0,012
CV + 30% de caulim – Comp = 0,69	0,038	0,009
CV + 30% de caulim – Comp = 0,72	0,042	0,018

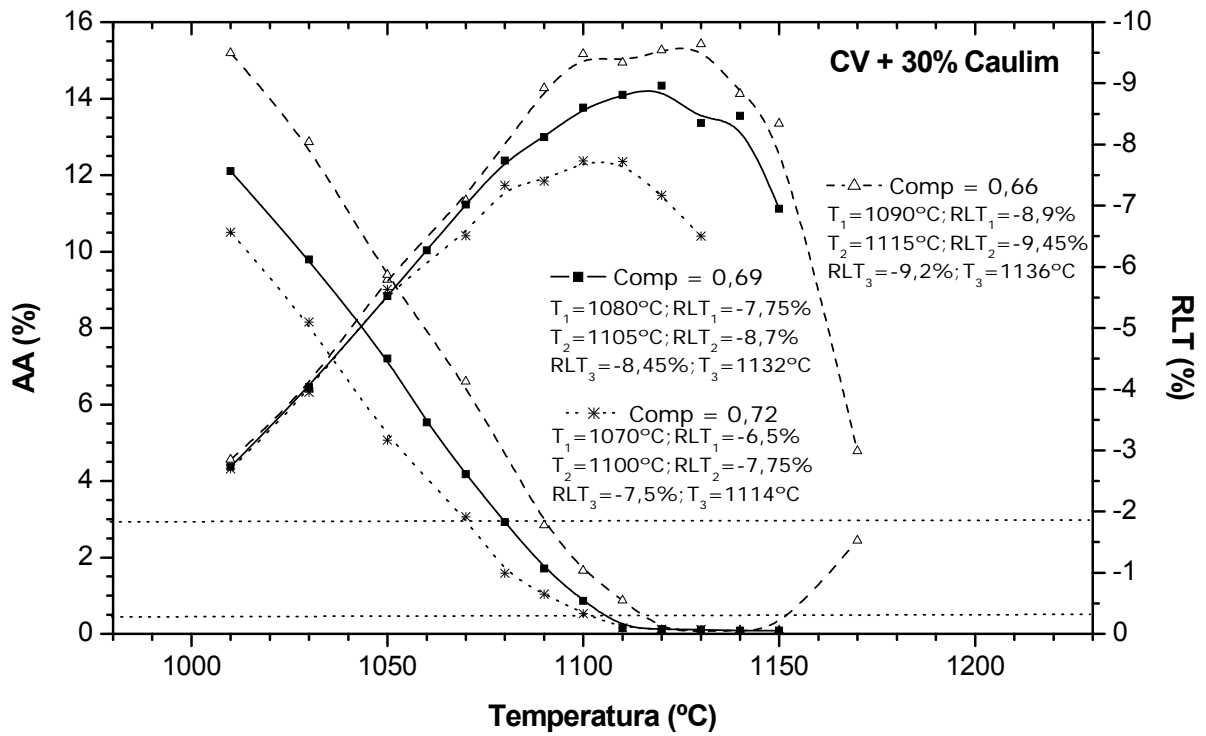


Figura 64. Diagramas de gresificação da composição 70% argila CV mais 30% de caulim variando a compacidade a seco.

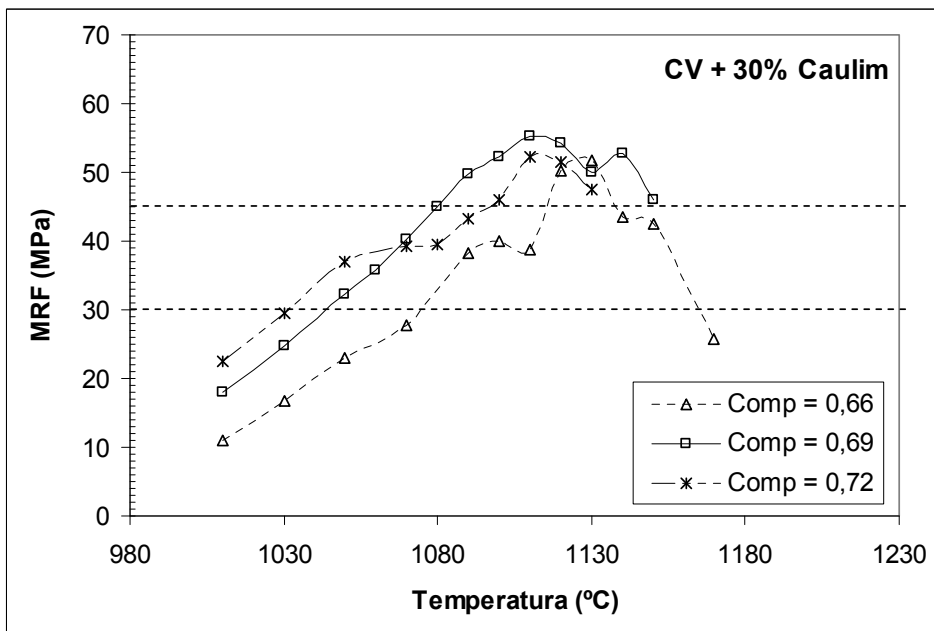


Figura 65. Variação da resistência à flexão com a temperatura da composição 70% argila CV mais 30% de caulim em diferentes compacidades a seco.



As temperaturas de queima para alcançar a mesma absorção de água não foram muito distintas para as amostras MB com compacidade de 0,69 e 0,66. Mas, MB com compacidade de 0,71 alcançou os valores de AA em temperaturas menores do que as amostras menos compactadas. Segundo Rebmann e Salvetti (2000), a influência da compactação sobre a AA em altas temperaturas não é muito grande. Mas, ao contrário, a RLT é muito afetada por essa propriedade em temperaturas elevadas. Os valores absolutos da retração, da temperatura de máxima densificação e a faixa de temperatura onde não houve evidência de super-queima de MB também aumentaram com a maior compacidade (figura 66).

Para uma mesma AA, o MRF de MB não se alterou com a compacidade (figura 67).

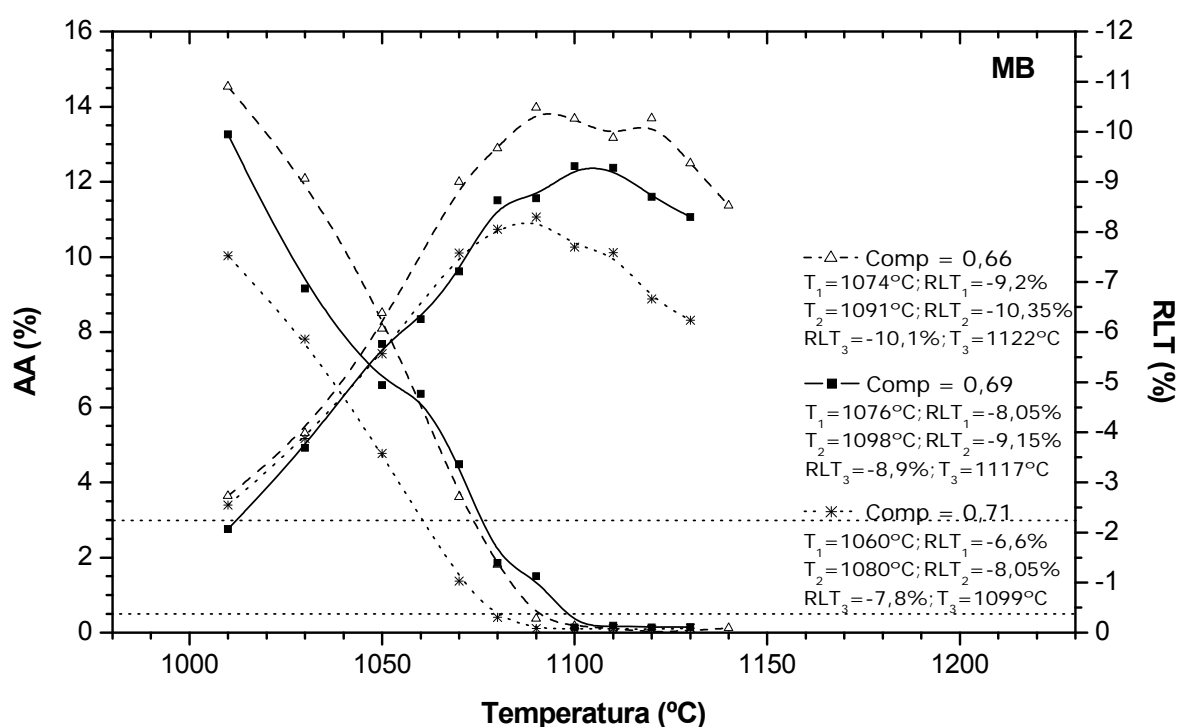


Figura 66. Diagramas de gresificação da massa MB variando a compacidade a seco.

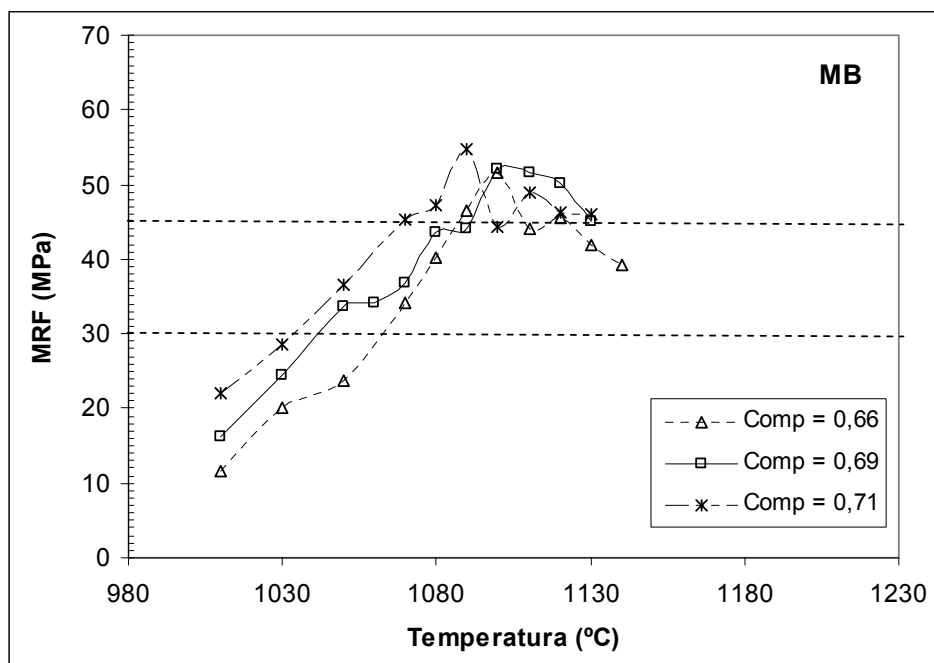


Figura 67. Variação do módulo de resistência à flexão com a temperatura de queima da massa MB em diferentes compacidades a seco.

A variação da retração na faixa de AA entre 0,5 e 3,0% foi menor na amostra com compacidade de 0,69. Já, na faixa onde a AA foi menor que 0,5% e a retração linear não variou mais que 0,25%, a menor sensibilidade da amostra MB foi a com compacidade de 0,66 (tabela 25).

Tabela 25. Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura quando a AA está entre 0,5 e 3,0% ( $\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}$ ) e quando a AA é menor que 0,5% ( $\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}$ ) de MB em diferentes compacidades.

Amostra	$\Delta RLT_{1-2}/\Delta T_{1-2}$ (%°C)	$\Delta RLT_{2-3}/\Delta T_{2-3}$ (%°C)
MB – Comp = 0,66	0,068	0,008
MB – Comp = 0,69	0,050	0,013
MB – Comp = 0,71	0,073	0,013

A maior compacidade dificulta a saída de gases, o que pode gerar o defeito de coração negro. O procedimento para avaliar a tendência ao aparecimento desse defeito foi empregado nas amostras CV + 30% de caulim com 0,72 de compacidade e MB com 0,71 de compacidade. A figura 68 mostra secções dos corpos-de-prova dessas amostras que foram submetidos a esse teste. CV + 30% de caulim foi queimada a 1070 e 1110°C e, MB, a 1060 e 1090°C. O coração negro não ocorreu, pois as quantidades de matéria orgânica das matérias-primas que compõem as amostras são pequenas.

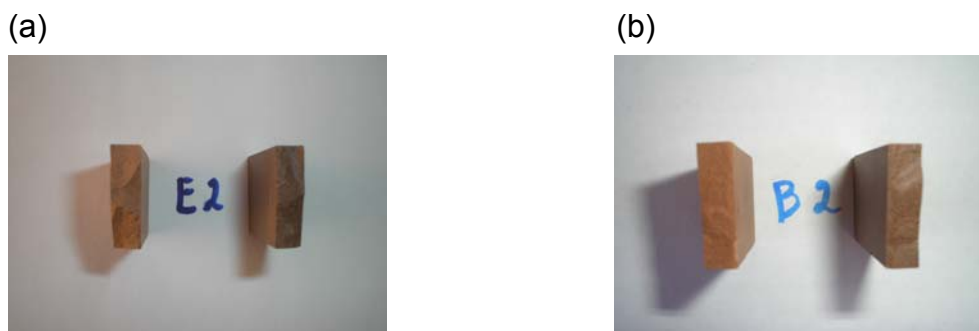


Figura 68. Fotos de secção de corpos-de-prova mais compactados que foram submetidos ao ensaio de tendência ao aparecimento de coração negro: (a) composição CV + 30% de caulim com 0,72 de compactidade; (b) composição MB com 0,71 de compactidade. O corpo da esquerda de cada foto corresponde a menor temperatura de queima e, da direita, maior. O defeito de coração negro não ocorreu. Os códigos E2 e B2 que aparecem nas fotos são denominações internas da pesquisa.

Os resultados da influência da compactidade sobre a sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura de queima não foram conclusivos. Logo, não é possível afirmar se a tendência à deformação piropiástica aumentará ou diminuirá à medida que se aumenta o grau de compactação inicial de amostras compostas primordialmente por rochas sedimentares da Formação Corumbataí, moídas a seco e apresentando uma granulação similar a massas de grés. Porém, comprovou-se (do mesmo modo que em outras pesquisas) que uma maior compactidade diminui a temperatura de sinterização, a retração linear e a faixa de temperatura onde a retração não varia significativamente.

Uma das sugestões para trabalhos futuros é um estudo comparativo com um maior número de compactidades. Pois, estes gerarão resultados mais conclusivos sobre a faixa ideal de densificação inicial de composições predominantemente illíticas contendo minerais de ferro com vistas para a fabricação de placas cerâmicas de baixa porosidade.

## 8. CONCLUSÃO

O material da Formação Corumbataí não é adequado para ser usado como única fonte de matéria-prima para a fabricação de placas cerâmicas para revestimento de baixa porosidade. Devido ao fato da sua constituição mineral ser propícia para a ocorrência de problemas de instabilidade dimensional causados pela super-queima e pela deformação pirolástica. O principal mineral das rochas dessa formação é a illita e, conforme já foi comprovado por diversos autores, este mineral é um poderoso formador de fase líquida de baixa viscosidade.

Há um litotipo dentro da Formação Corumbataí, denominado, por causa de sua aparência, Variegado, que contém menor quantidade de illita e maior quantidade de quartzo e, especialmente, de feldspato alcalino neoformado. Essa composição o torna menos sensível a variação das propriedades físicas com a temperatura de queima. Este litotipo pode ser usado como uma das matérias-primas para a produção de placas de baixa porosidade. Este litotipo está localizado nas porções mais basais da formação.

A introdução de diabásio ao litotipo albitico da Formação Corumbataí não alterou a inclinação da curva de gresificação e, assim, não influenciou na susceptibilidade à super-queima e à deformação pirolástica.

As adições de alumina e de feldspato à matéria-prima da região de Santa Gertrudes reduziram diretamente o teor de illita, que é o primeiro e principal fundente dessas massas. Em consonância com a literatura, isto tornou as massas mais refratárias e levou a uma melhora da estabilidade dimensional das placas com

absorção de água entre 0,5 e 3,0%. Posteriormente, o aumento na temperatura de máxima densificação aumentou a susceptibilidade à super-queima.

O primeiro formador de fase líquida nas composições do litotipo Variegado com o feldspato continuou sendo a illita, entretanto, o feldspato influenciou tanto na quantidade de fase líquida formada, como em sua viscosidade.

A adição de caulim em porcentagens superiores a 23% ao litotipo albítico estudado reduziu a susceptibilidade à ocorrência da super-queima e da deformação piropiástica. Este efeito benéfico do caulim ficou claro até quando se adicionou além do caulim outro material formador de fase líquida de baixa viscosidade, caso da massa MB que continha diabásio.

A massa formulada com 52% de argila da Formação Corumbataí, 23% de caulim, 23% de feldspato e 2% de quartzo continha aproximadamente 30% de illita e 20% de caulinita. Esta composição mineralógica reduziu consideravelmente a susceptibilidade à deformação piropiástica, porém, também diminuiu muito a resistência mecânica, pois os grãos de feldspatos e quartzo não reagiram efetivamente com a matriz argilosa.

Distribuições granulométricas semelhantes às empregadas atualmente no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes não são propícias para a fabricação de placas cerâmicas de baixa porosidade. Uma granulação de partículas mais fina é necessária, para que a sinterização ocorra em temperaturas relativamente mais baixas. Assim, a quantidade de fase líquida formada não é excessiva, sua viscosidade não é tão baixa e a pressão interna dos poros não supera as forças externas.

Diante dos resultados da variação da compactação de algumas amostras, não é possível afirmar o efeito dessa propriedade sobre a estabilidade dimensional de revestimentos de baixa porosidade usando como matéria-prima principal material da Formação Corumbataí.

## 9. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA – ABC. **Informações técnicas:** matérias-primas naturais – argila. São Paulo: ABC, 2002. Disponível em: <[http://www.abceram.org.br/asp/abc\\_53.asp](http://www.abceram.org.br/asp/abc_53.asp)>. Acesso em: 5 mar. 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Placas cerâmicas para revestimentos:** classificação: 13817. Rio de Janeiro, 1997a. 3p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Placas cerâmicas para revestimentos:** especificação e métodos de ensaios: 13818. Rio de Janeiro, 1997b. 78p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Placas cerâmicas para revestimento – porcelanato:** 15463. Rio de Janeiro, 2007. 6p.

ASSOCIAZIONE COSTRUTTORI ITALIANI MACCHINE ATTREZZATURE PER CERAMICA - ACIMAC. La macinazione a secco. Confronto fra i diversi processi di macinazione. In: \_\_\_\_\_. **Preparazione materie prime e formatura di piastrelle ceramiche.** Modena, Itália: S.A.L.A., [entre 1988 e 2001], cap.3-appendice B, p.89-112; 263-276.

AMORÓS ALBARO, J.L. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte 1: o preenchimento das cavidades do molde. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.5, n.5. p.23-28. set./out. 2000a.

AMORÓS ALBARO, J.L. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte 2: a compactação. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.5, n.6, p.14-20. nov./dez. 2000b.

AMORÓS ALBARO, J.L. et al. Estudio de la compactacion de soportes ceramicos (bizcochos) de pavimento y revestimiento. II: influencia de La presion y humedad de prensado. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, Madrid, v.21, n. 1, p. 9-18, 1983.

AMORÓS ALBARO, J.L. et al. Estudio de la compactacion de soportes ceramicos (bizcochos) de pavimento y revestimiento. I: influencia del tamaño de granulo de atomizado. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, Madrid, v.21, n. 4-5, p. 245-250, 1982.

AMORÓS, J.L. et al. La operación de prensado en la fabricación de pavimentos por monococción. I. Influencia de la naturaleza del polvo de prensas sobre las propiedades de las piezas en crudo. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, Madrid, v.27, n.5, p.273-282, set./oct. 1988.

AMORÓS, J.L. et al. Melhoría da estabilidade dimensional de peças de grês porcelânico através da medida contínua da umidade dos suportes prensados. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.9, n.2, p.6-15, mar./abr. 2004.

AMORÓS, J.L. et al. La operación de prensado en la fabricación de pavimentos por monococción: II. Influencia de la naturaleza del polvo de prensas sobre las propiedades de las piezas en cocido. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, Madrid, v.29, n.3, p.151-158, may./jun., 1990.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO - ANFACER. **Perfil da produção**: tipos de produto. São Paulo: ANFACER. 2005. Disponível em: < <http://www.anfacer.org.br> >. Acesso em: 29 ago. 2005.

ARANTES, F.L.S. et al. Manchamento e a porosidade de grês porcelanato. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.6, n.3. p18-26. mai./jun. 2001.

ASSOCIAÇÃO PAULISTA DAS CERÂMICAS DE REVESTIMENTO - ASPACER. **Estatísticas**. Campinas: DH STUDIO, 2006. Disponível em: <<http://www.aspacer.com.br>>. Acesso em: 10 nov. 2006.

ASSOCIAÇÃO PAULISTA DAS CERÂMICAS DE REVESTIMENTO – ASPACER. **Estatísticas**: comparativo jan/set 2005 vs 2006 Mi M2 Estado de SP e Pólo Santa Gertrudes. Campinas: DH STUDIO, 2007a. Disponível em: <<http://www.aspacer.com.br/estatisticas2006.html>>. Acesso em: 20 fev. 2007.

ASSOCIAÇÃO PAULISTA DAS CERÂMICAS DE REVESTIMENTO - ASPACER.  
**Estatísticas:** Principais Produtores Mundiais - Mi M2. Campinas: DH STUDIO, 2007b. Disponível em: <<http://www.aspacer.com.br/estatisticas2006.html>>. Acesso em: 20 fev. 2007.

ASSOCIAZIONE NAZIONALE DEI PRODUTTORI DI PIASTRELLE DI CERAMICA E DI MATERIALI REFRATTARI - ASSOPIASTRELLE. **25th National statistics survey:** production. Sassuolo: Edi.Cer SpA, 2005. Disponível em: <[http://www.assopiastrelle.it/asso/articoli.nsf/VSNW01\\_AI/979A1C5A670AE38FC125700E00339C4D](http://www.assopiastrelle.it/asso/articoli.nsf/VSNW01_AI/979A1C5A670AE38FC125700E00339C4D)>. Acesso em: 29 ago. 2005.

BALAGUER SALES, V.A. et al. Metodologia para la formulación de gres porcelánico: una experiencia de alumnos de 3º curso de 2º grau de la especialidad experimental de cerámica industrial de formación profesional. **Técnica Cerámica**, Barcelona, n. 187, p. 578-599, 1990.

BARBA, A. et al. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. 2ed. Castellón, Espanha: Instituto de Tecnología Cerámica – ITC/AICE; Castañeda, 2002. 292p.

BELTRÁN, V. et al. Influencia de las características del polvo de prensas y de la temperatura de cocción sobre la microestructura porosa y resistencia a las manchas de baldosas de gres porcelánico. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 4., 1996, Castellón, Espanha. **Anais...** Castellón: Qualicer, 1996. p. 137-152.

BIASINI, V. et al. Influencia de la composición de fases y porosidad sobre la resistencia a la abrasión profunda del gres porcelánico. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 7., 2002. Castellón, Espanha. **Anais...** Castellón: QUALICER, 2002, v. Pos, p. 183-187.

BIFFI, G. Defeitos provenientes das matérias-primas e da preparação da massa. In: \_\_\_\_\_. (Org.). **Defeitos de fabricação das placas cerâmicas**. Tradução de J. Pedrassani. Rio Claro: Faenza Editrice do Brasil, 2000. p. 13-38.

BIFFI, G. **Il gres porcellanato**: manuale di fabbricazione e tecniche di impiego. Faenza, Itália: Faenza, 1997. 312p.



BRUSA, A.; DESIDERIO, G.R.; RIVOLA, P. Defeitos provenientes da prensagem. In: BIFFI, G. (Org.) **Defeitos de fabricação das placas cerâmicas**. Tradução de J. Pedrassani. Rio Claro: Faenza Editrice do Brasil Ltda, 2000. p. 39-56.

CHRISTOFOLETTI, S.R. **Um modelo de classificação geológico-tecnológica das argilas da Formação Corumbataí utilizadas nas indústrias do pólo cerâmico de Santa Gertrudes**. 2003. 187f. Tese (Doutorado em Geociências). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 2003.

CONSTANTINO, A.O.; SILVEIRA DA ROSA, S.E.; CORRÊA, A.R. **Panorama do setor de revestimentos cerâmicos**. Disponível em: <[http://www.bndes.gov.br/conhecimento/relato/rs\\_rev\\_ceramicos.pdf](http://www.bndes.gov.br/conhecimento/relato/rs_rev_ceramicos.pdf)> 2006. Acesso em: 31 out. 2006.

COUTINHO JÚNIOR, T.A. **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 pelo processo via úmida**. 2005. 76f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 76f. 2005.

DAMIANI, J.C. et al. Coração negro em revestimentos cerâmicos: principais causas e possíveis soluções. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.6, n.2, p.12-16, mar./abr. 2001.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas: uma introdução**. Tradução L.E.N. Conde. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1966. p. 281-282.

ESCARDINO, A. et al. Defectos de planaridad en las piezas de pavimento gresificado motivados por deformación pirolástica: influencia de las variables de proceso. **Taulells**, [local], n.3, p. 3-9, 1985.

ESCARDINO, A. et al. Comportamiento de las pastas de cocción roja y blanca durante el proceso de fabricación de baldosas cerâmicas: influencia sobre las características del producto. **Técnica Cerâmica**, Barcelona, n. 219, p. 794-802, 1993.

ESCARDINO, B.A.; AMORÓS, A.J.L.; ENRIQUE, N.J.E. El diagrama de gresificación de pavimentos de gres. **Cerâmica Informação**, Castellón, Espanha, n. 84, p. 211-220, may. 1981.

FERRARI, S. et al. Posibilidad de empleo de lãs illitas de Füzérradvány (Hungria) em pastas de grés porcelânico. **Cerâmica Informação**, Castellón, Espanha, v.31. n. 323. p. 70-78, out. 2005.

GARCÍA, J. et al. Composiciones para la fabricación de baldosas cerâmicas influencia de los distintos componentes sobre su comportamiento en el proceso de fabricación. **Cerâmica Informação**, Castellón, Espanha, n. 243. jun 1998. p. 37-43.

GARCÍA-TEN, J.; QUEREDA, P.; SABURIT, A. Influencia del talco CV3 piedra sobre el comportamiento y propiedades del gres porcelânico: Parte 2: composiciones de elevada blancura. **Técnica Cerâmica**, Barcelona, n. 300. p. 56-63. 2002.

GÁSPAR JÚNIOR, L.A. **Adição experimental de novos materiais às argilas da região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (SP)**. 2003. 170f Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.

GINÉS, F. et al. Empleo del espodumeno para fabricar pastas de grés porcelânico tecnico. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 4. 1996, Castellón, Espanha. **Anais...** Castellón: Logui Impresión. 2004. v. Pos, p. 233-236.

INSTITUTO ITALIANO PARA O COMÉRCIO EXTERIOR – ICE; ASSOCIAÇÃO DOS FABRICANTES DE MÁQUINAS E EQUIPAMENTOS PARA CERÂMICA – ACIMAC. **Moagem e conformação na fabricação de pisos e azulejos**: curso de formação para profissionais da indústria de cerâmica. Criciúma, SC, 2001. 211p. Apostila.

LOLLI, L.; NASSETTI, G.; MARINO, L.F.B. A preparação a seco de massas cerâmicas. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.5, n.2, p.23-27, mar./abr. 2000.

MELCHIADES, F.G. **Características moagem a seco** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por e-mail de <[fabio@ceramicaindustrial.org.br](mailto:fabio@ceramicaindustrial.org.br)> em 5 maio 2006.

MENEGAZZO, A.P.M. **Estudo da correlação entre a microestrutura e as propriedades finais de revestimentos cerâmicos do tipo grés porcelânico**. 2001. 251f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear/Materiais) – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MOTTA, J.F.M. **As matérias-primas cerâmicas e o estudo de três casos de rochas fundentes**. 2000. 208f. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 2000.

MOTTA, J.F.M. **Preço de Argilas Cerâmicas no Mercado Brasileiro: 1º. semestre 2004**. Arquivo pessoal. 2004.

MOTTA, J.F.M. et al. Características do pólo 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.

MOTTA, J.F.M.; ZANARDO, A.; NAVARRO, F.C. Rochas miloníticas de Piedade (SP) como matéria-prima fundente para a indústria cerâmica: potencialidade geológica e característica cerâmica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43.; CONGRESSO DO MERCOSUL DE CERÂMICA, 4., 1999, Florianópolis. **Anais...** São Paulo : Microservice Tecnologia Digital, 1999. 1 CD-ROM.

NAGA, S.M.; SALLAM, E.M.H.; ABD ELAZIZ, D.A. Assessment of some basalt and low-grade clays for ceramic tiles manufacture. **Industrial Ceramics**, Local, v.13, n.3-4, p. 143-148. 1993.

PARRAS, J. et al. Ceramic applications of Middle Ordovician shales from central Spain. **Applied Clay Science**, Local, v.11, n. 1, p. 25-41, out. 1996.

PASCHOAL, J.O.A. et al. Estudio de la resistencia a las manchas del grés porcelánico. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 7., 2002, Castellón, Espanha. **Anais...** Castellón: Qualicer. 2002. Pos 213-215.

PAULA, S.M.; ALBERS, A.P.F.; BALDO, J.B. El efecto de los boratos sobre el comportamiento en la vitrificación de una pasta de gres porcelánico. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 7., 2002, Castellón, Espanha. **Anais...** Castellón: Qualicer. Pos 133-137.

PEÑALVER, J. et al. Desenvolvimento de placas de porcelanato em massa vermelha esmaltadas, com elevado desempenho técnico, com matérias-primas espanholas. **Cerâmica Informação**, Rio Claro, n. 16, p. 27-31, maio/jun. 2001.

PRADO, A. C. A. **Argilas da Formação Corumbataí como base para obtenção de grés porcelanato por via seca**. 115f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 2003.

PRADO, A.C.A. et al. Rheology of clays from the Corumbataí Formation and their application in porcelain tile production. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 9., Castellón, Espanha. **Anais...** Castellón: Logui Impresión, 2006. v. Pos, p. 245-250, 2006.

PRIMIO, S.; ARGNANI, A. Impasti nazionali per gres porcellanato smaltato: situazione attuale e prospettive. **Ceramica Informazione**, Faenza, Itália, n. 446, p. 742-748, nov. 2005.

REBMANN, S.R.; SALVETTI, A.R. Influência da densidade a verde e da temperatura de queima nas propriedades dos corpos cerâmicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44., 2000, São Pedro. **Anais...** São Paulo: Microservice Tecnologia Digital, 2000. 1 CD-ROM.

ROCHA, R.R. **Re: informação urgente** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por e-mail de <[roger@rochaforte.com.br](mailto:roger@rochaforte.com.br)> em 30 novembro 2006.

ROVERI, C.D.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Estudo da deformação pioplástica em revestimentos cerâmicos gresificados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44., 2000, São Pedro. **Anais ...** São Paulo: Microservice Tecnologia Digital, 2000. 1 CD-ROM.

ROVERI, C.D. et al. Variación composicional de la Formación Corumbataí y la ubicación de las minas del polo cerámico de Santa Gertrudes – Brasil. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 9., 2006. Castellón, Espanha. **Anais...** Castellón: Logui Impresión, 2006, v. Pos, p. 185-189.

SACMI. Prodotti greificati: gres rosso. In: \_\_\_\_\_. **Dalla tecnologia alle macchine ai forni per la piastrella Sacmi**: note tecnologiche sulla fabbricazione delle piastrelle ceramiche. [s.l.]: M D M – Forli, 1986, v.1, cap. 4B-4C, p. IV 17-59.

SANCHÉZ, E. et al. Aspectos a mejorar en las características y homogeneidad de las arcillas rojas empleadas en la fabricación de baldosas cerâmicas. **Técnica Cerámica**, Barcelona, n. 240, p. 16-29, 1996.

SÁNCHEZ, E. et al. Evaluating lamination in porcelain tile, parte III: influence of body composition and PSD. **The American Ceramic Society Bulletin**, Westerville, Estados Unidos, p. 70-73, nov. 1998.

SÁNCHEZ, E. et al. Criterios de selección de materias primas para la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos. **Cerámica Información**, Castellón, Espanha, n.157, p.13-21, jul-ago. 1990.

SÁNCHEZ, E. et al. Polishing porcelain tile. Part 1: wear mechanism. **The American Ceramic Society Bulletin**, Westerville, Estados Unidos, v.81, n.9, p. 50-54, sep. 2002b.

SÁNCHEZ, E. et al. Polishing porcelain tile. Part 2: influence of microstructure and microhardness. **The American Ceramic Society Bulletin**, Westerville, Estados Unidos, v.81, n.12, p. 57-61, sep. 2002a.

SCHEPPOKAT, S.; JANSSEN, R.; CLAUSEN, N. In-situ synthesis of mullite – a route to zero shrinkage. **The American Ceramic Society Bulletin**, Westerville, Estados Unidos, p.67-69, nov. 1998.

SOUZA, P.E.C. et al. Pólos cerâmicos de Mogi Guaçu e Santa Gertrudes: características das indústrias de revestimentos e das matérias-primas locais utilizadas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 41.; CONGRESSO DE CERÂMICA E MINERAIS INDUSTRIAS DO MERCOSUL, 2., 1997, São Paulo. **Anais ...** São Paulo: Indústria Gráfica Senador, 1997. v. 2, p. 700-703.

TEIXEIRA, W. et al. **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2000. 333p.

THOMAZELLA, H.R. et al. Utilização da Formação Corumbataí em processo de fabricação cerâmica via úmida. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44., 2000, São Pedro. **Anais ...** São Paulo: Microservice Tecnologia Digital, 2000. 1 CD-ROM.

VILCHES, E.S. Consideraciones técnicas sobre el producto y el proceso de fabricación del grês porcelánico. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 7., 2002, Castellón, Espanha. **Anais ...** Castellón: Qualicer, 2002., v. Con, p.57-83.

WINGE, M. et. al. **Glossário geológico ilustrado: argila**. Disponível em: <<http://www.unb.br/ig/glossario/>>. Acesso em: 5 mar. 2007.

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. Características mineralógicas y texturales de la materia prima utilizada por vía seca em el polo cerámico de Santa Gertrudes–Brasil. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 9., Castellón, Espanha. **Anais...** Castellón: Logui Impresión, 2006, v. Pos, p.183-186.

ZANELLI, C. et al. Sintering mechanisms of porcelain stonewares tiles. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 8., Castellón, Espanha. **Anais...** Castellón: Logui Impresión, 2004. p.GI 247-259.

**APÊNDICE A - Difração das amostras provenientes da  
Formação Corumbataí**

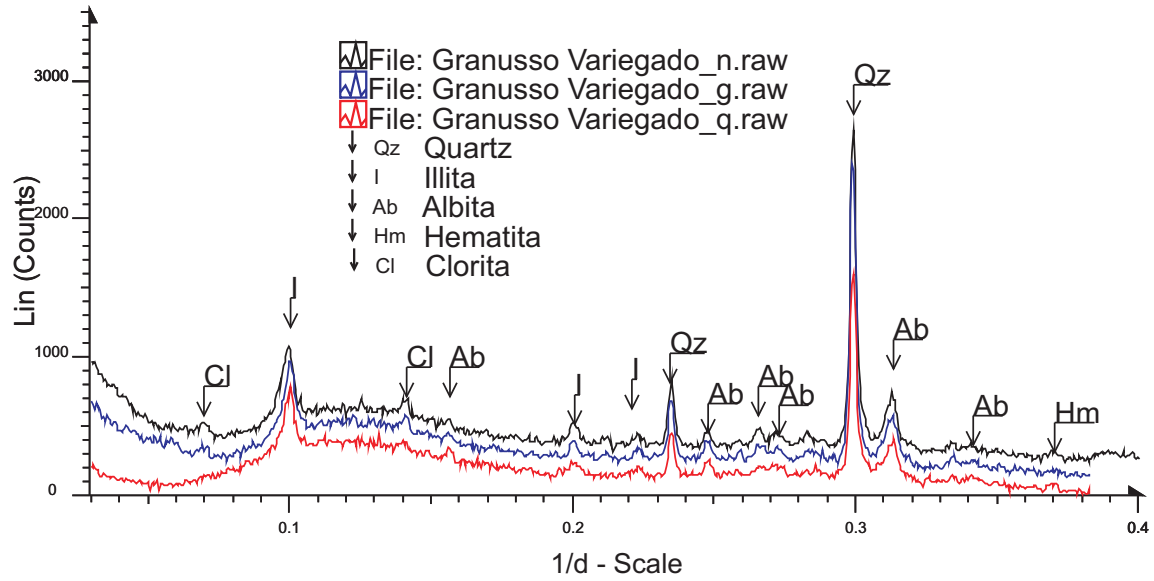


Figura 69. Difração de raios X da fração fina da amostra Granusso Variegada.

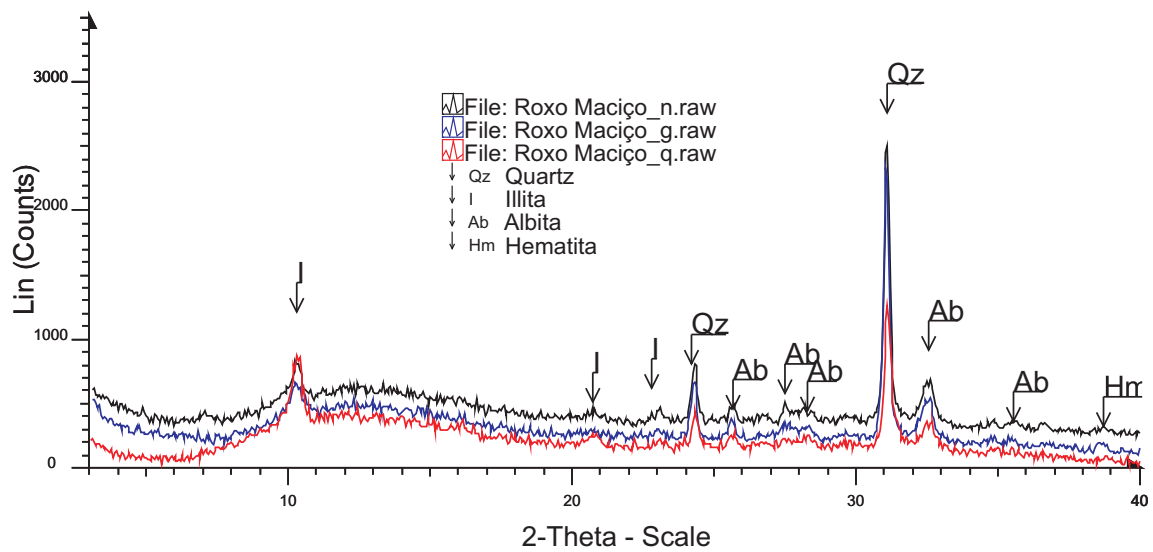


Figura 70. Difração de raios X da fração fina da amostra Granusso Roxo Maciço.



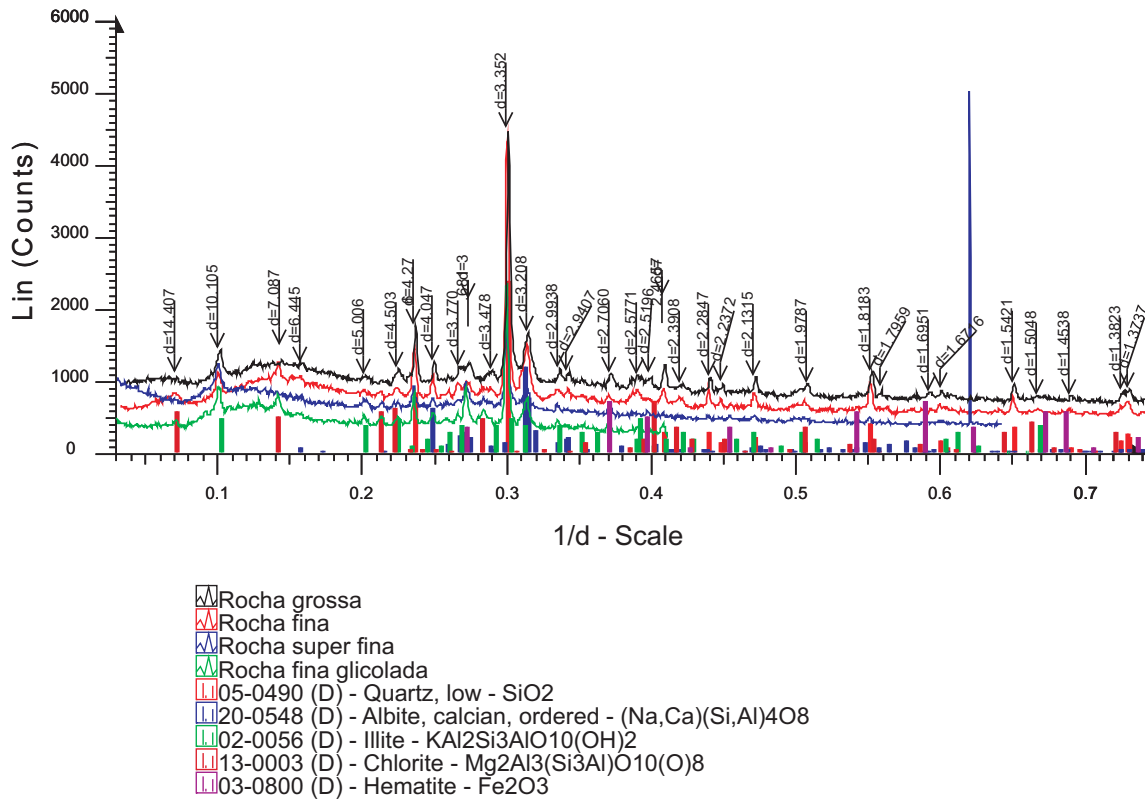


Figura 71. Difração de raios X da amostra Cruzreiro Rocha.

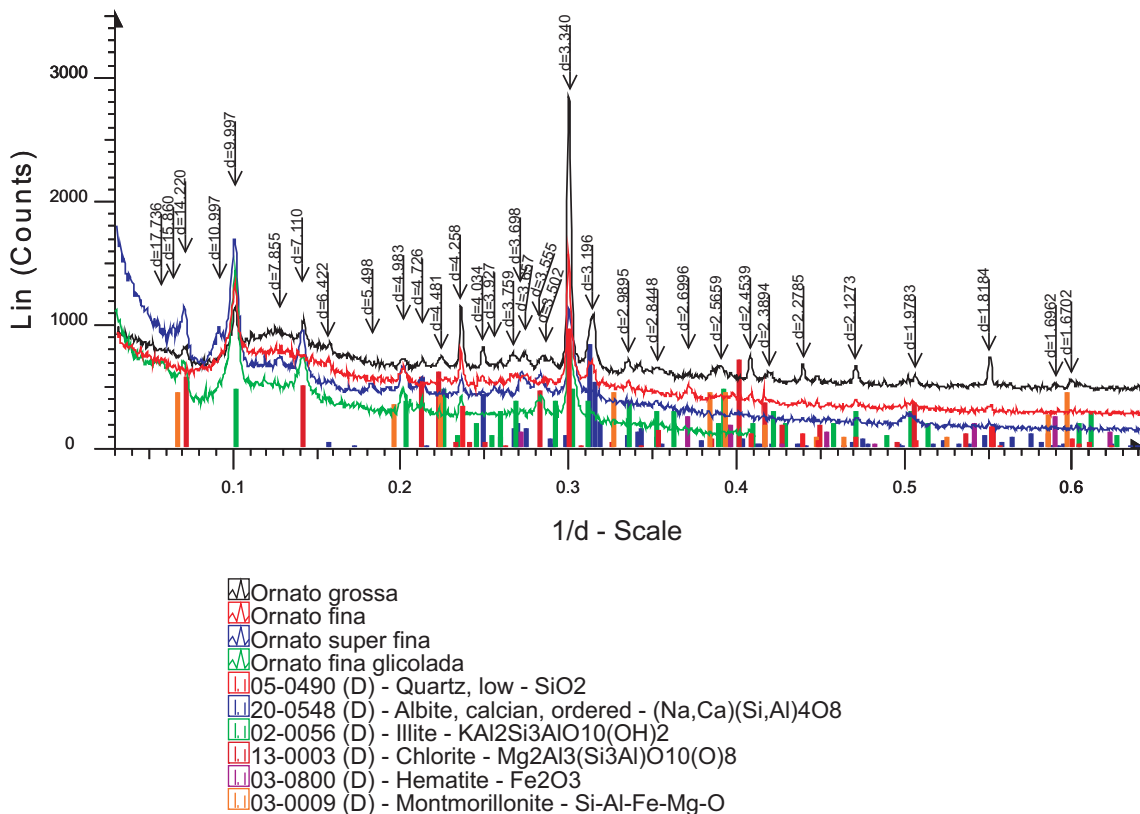


Figura 72. Difração de raios X da amostra Cruzreiro Ornato.

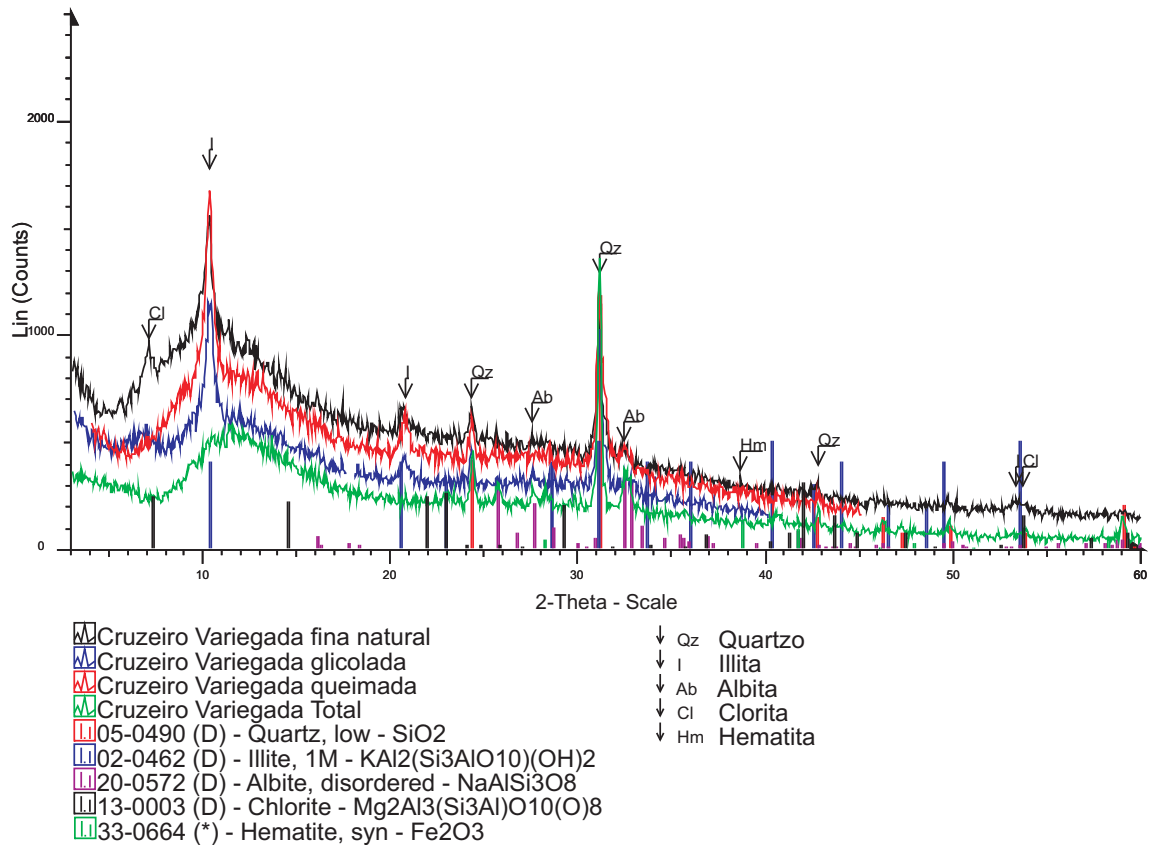


Figura 73. Difração de raios X da fração fina da amostra Cruzeiro Variegada.

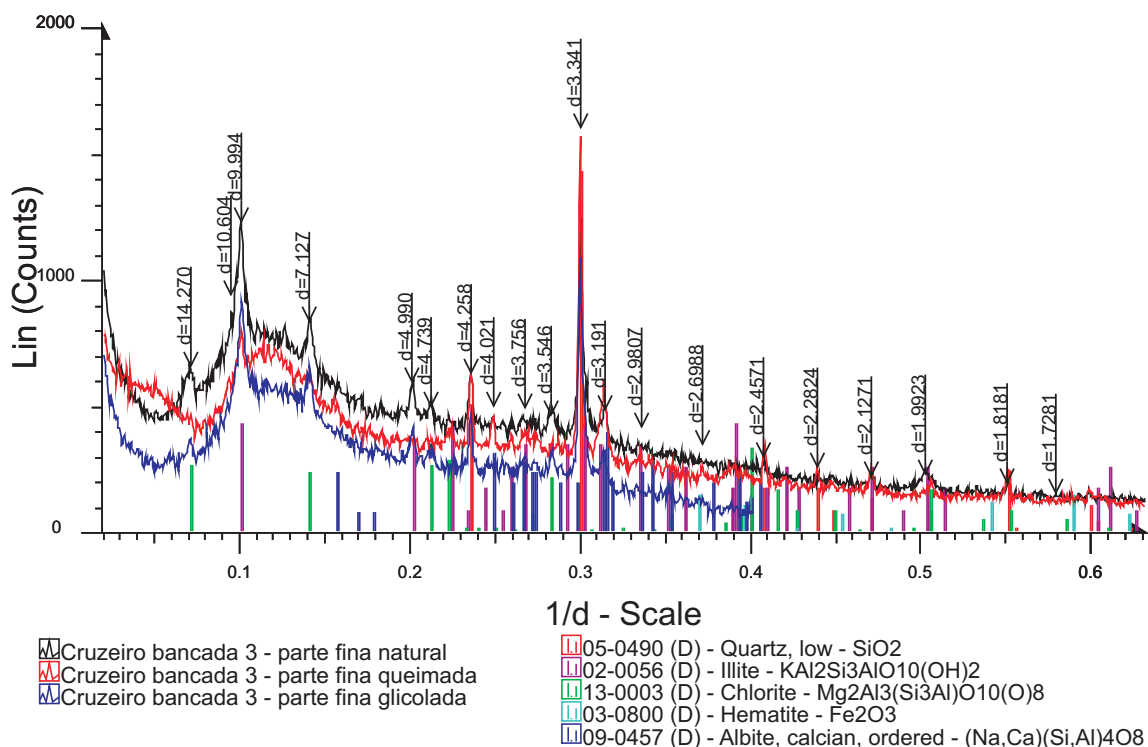


Figura 74. Difração de raios X da fração fina da bancada 3 da mina Cruzeiro. A bancada 3 juntamente com a bancada 4 compõe a amostra C.

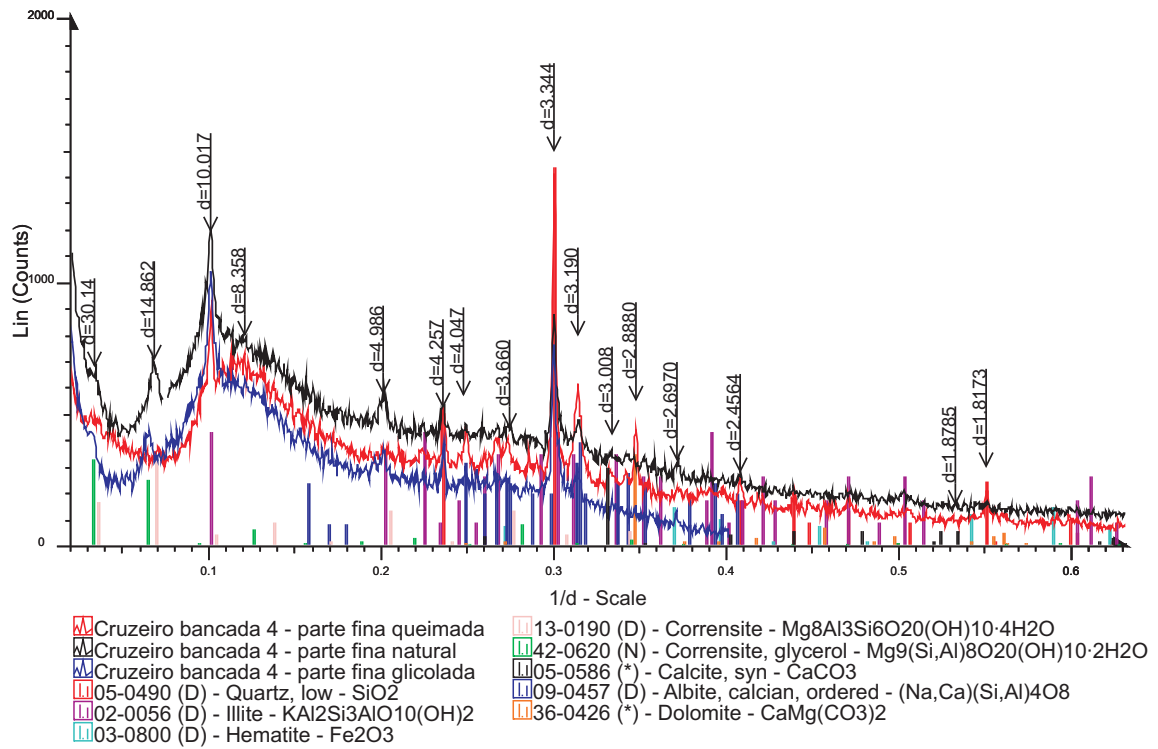


Figura 75. Difração de raios X da fração fina da bancada 4 da mina Cruzeiro. A bancada 4 juntamente com a bancada 3 compõe a amostra C.

## **APÊNDICE B – Resultados dos ensaios físicos**

Tabela 26. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de CRC, CO, CV, GRM e GV prensadas em formato 2 x 7 cm e queimadas no forno elétrico.

	CRC		CO		CV		GRM		GV	
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP
<b>Ensaio dos cp secos</b>										
U Pr.(%)	8,48	0,14	7,83	0,26	6,74	0,27	6,92	0,12	7,37	0,83
D Pr. (g/cm <sup>3</sup> )	2,02	0,03	2,00	0,02	1,99	0,03	2,00	0,01	2,00	0,01
RLS (%)	-0,22	0,04	-0,08	0,03	-0,05	0,06	0,04	0,06	-0,05	0,05
MRF(MPa)	0,83	0,06	0,73	0,15	1,17	0,06	0,50	0,08	0,98	0,07
MRF mín (MPa)	0,76		0,60		1,13		0,44		0,90	
CR (N)	42,38		18,42		29,15		30,35		40,06	
<b>Ensaio dos corpos de prova queimados a 1060°C</b>										
PF (%)	-2,98	0,05	-2,88	0,04	-2,84	0,06	-2,32	0,07	-2,48	0,02
RLT (%)	-8,76	0,40	-9,26	0,07	-9,47	0,35	-8,19	0,31	-9,48	0,22
MRF(MPa)	35,02	2,40	41,79	9,47	51,34	9,35	32,62	3,51	41,91	5,10
MRF mín (MPa)	32,64		30,21		42,02		29,02		37,10	
CR (N)	1515,96		1130,19		1036,04		1408,26		1503,57	
AA (%)	2,61	0,47	0,48	0,14	0,81	0,23	2,91	0,30	0,63	0,22
AA máx (%)	3,25		0,70		1,10		3,21		0,88	
PA (%)	6,11	1,05	1,15	0,34	1,95	0,55	7,11	1,09	1,54	0,52
DA (g/cm <sup>3</sup> )	2,35	0,02	2,40	0,04	2,41	0,04	2,44	0,14	2,43	0,01
<b>Ensaio dos corpos de prova queimados a 1070°C</b>										
PF (%)	-3,11	0,04	-2,84	0,02	-2,84	0,03	-2,42	0,04	-2,63	0,03
RLT (%)	-9,34	0,31	-8,40	0,27	-9,68	0,13	-8,74	0,26	-9,57	0,17
MRF(MPa)	39,34	5,68	42,42	9,05	58,56	7,66	34,20	6,66	49,81	3,16
MRF mín (MPa)	32,82		32,72		51,80		24,43		47,30	
CR (N)	1665,64		1194,02		1113,72		934,25		1780,25	
AA (%)	1,33	0,20	0,21	0,11	0,30	0,06	1,28	0,36	0,29	0,25
AA máx (%)	1,45		0,33		0,33		1,60		0,65	
PA (%)	3,17	0,48	0,48	0,25	0,73	0,14	3,07	0,85	0,70	0,60
DA (g/cm <sup>3</sup> )	2,39	0,00	2,32	0,02	2,44	0,01	2,40	0,02	2,43	0,01
<b>Ensaio dos corpos de prova queimados a 1080°C</b>										
PF (%)	-3,07	0,05	-2,84	0,05	-3,03	0,25	-2,50	0,05	-2,66	0,09
RLT (%)	-9,43	0,13	-8,02	0,51	-9,56	0,14	-8,88	0,14	-9,41	0,16
MRF(MPa)	38,67	4,12	44,75	9,65	53,95	8,71	34,45	4,90	43,24	5,76
MRF mín (MPa)	33,62		30,30		44,31		30,78		35,40	
CR (N)	1621,97		1247,06		1104,11		706,38		1523,03	
AA (%)	0,44	0,22	0,18	0,07	0,16	0,03	1,05	0,11	0,09	0,05
AA máx (%)	0,69		0,27		0,20		1,17		0,15	
PA (%)	1,05	0,52	0,42	0,15	0,38	0,07	2,50	0,25	0,21	0,11
DA (g/cm <sup>3</sup> )	2,39	0,03	2,28	0,02	2,43	0,01	2,39	0,01	2,41	0,01
<b>Ensaio dos corpos de prova queimados a 1090°C</b>										
PF (%)	-3,03	0,03	-2,93	0,11	-2,92	0,05	-2,46	0,04	-2,68	0,07
RLT (%)	-8,72	0,48	-6,49	0,42	-8,94	0,12	-8,57	0,15	-8,32**	0,20
MRF(MPa)	37,01	4,10	37,62	3,27	52,13	10,74	35,23	1,09	43,49	3,22
MRF mín (MPa)	32,28		34,69		41,49		34,16		40,42	
CR (N)	1611,55		1250,44		947,14		823,39		1596,56	
AA (%)	0,38	0,19	0,25	0,03	0,21	0,06	0,20	0,10	0,13	0,04
AA máx (%)	0,60		0,28		0,29		0,31		0,16	
PA (%)	0,88	0,45	0,52	0,09	0,51	0,15	0,48	0,23	0,30	0,10
DA (g/cm <sup>3</sup> )	2,31	0,03	2,08	0,12	2,37	0,00	2,37	0,01	2,32	0,01
<b>Ensaio dos corpos de prova queimados a 1100°C</b>										
PF (%)	-3,14	0,05	-2,83	0,03	-2,97	0,08	-2,41	0,07	-2,56	0,05
RLT (%)	-7,88*	0,75	-5,32**	0,22	-9,03*	0,90	-8,18	0,11	-7,33**	0,34
MRF(MPa)	39,12	4,13	34,38	5,51	47,39	7,45	34,44	8,18	35,26	4,69
MRF mín (MPa)	32,60		27,48		33,71		26,13		30,47	
CR (N)	1715,46		1045,33		1020,32		852,35		1335,20	
AA (%)	0,11	0,05	0,29	0,21	0,15	0,05	0,21	0,10	0,21	0,10
AA máx (%)	0,16		0,70		0,24		0,31		0,33	
PA (%)	0,24	0,10	0,65	0,52	0,36	0,11	0,48	0,24	0,47	0,23
DA (g/cm <sup>3</sup> )	2,27	0,07	2,18	0,16	2,33	0,02	2,32	0,01	2,23	0,01

\* deformou levemente; \*\* deformou bastante; \*\*\* erro durante a pesagem dos corpos secos

Tabela 27. Características físicas de CRC, CO, CV, GRM e GV queimadas no forno a rolos.

	CRC		CO		CV		GRM		GV	
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP
<b>Ensaio dos corpos de prova secos a 110°C</b>										
U Pr.(%)	7,64	0,05	7,20	0,05	8,10	0,23	7,74	0,02	7,67	0,05
D Pr. (g/cm <sup>3</sup> )	1,96	0,01	1,93	0,01	1,89	0,02	1,94	0,01	1,95	0,01
RLS (%)	-0,13	0,03	-0,09	0,04	-0,19	0,03	-0,08	0,03	-0,07	0,03
MRF(Mpa)							0,84		0,51	
CR (N)							31,24		16,91	
<b>Ensaio dos corpos-de-prova queimados a 1130°C / 40 minutos - forno a gás</b>										
PF (%)	-2,25	0,45	-2,87	0,03	-2,19	0,02	-2,13	0,03	-2,13	0,02
RLT (%)	-9,45	0,11	-9,88	0,24	-11,04	0,07	-9,87	0,14	-8,79	0,20
MRF(Mpa)	42,84	6,60	36,01	4,54	40,03	17,75	41,71	2,79	24,85	7,71
MRF mín (MPa)	37,00		30,14		9,34		38,10		14,93	
CR (N)	1127,70		912,31		1050,58		1072,22		14,93	
AA (%)	1,37	0,36	1,36	0,34	0,58	0,22	1,44	0,32	2,64	0,49
AA máx (%)	1,80		1,71		0,85		1,91		3,05	
<b>Ensaio dos corpos-de-prova queimados a 1140°C / 40 minutos - forno a gás</b>										
PF (%)	-2,04	0,01	-2,85	0,01	-2,22	0,06	-2,15	0,05	-2,12	0,02
RLT (%)	-8,69	0,91	-10,03	0,14	-11,35	0,20	-10,17	0,14	-9,16	0,19
MRF(Mpa)	35,54	6,01	35,61	13,97	44,97	12,22	37,54	12,86	31,70	5,82
MRF mín (MPa)	25,42		11,02		34,01		23,29		27,47	
CR (N)	997,23		936,42		1188,73		978,36		986,31	
AA (%)	0,33	0,18	0,46	0,27	0,23	0,13	0,88	0,30	1,60	0,49
AA máx (%)	0,60		0,86		0,42		1,22		2,01	
<b>Ensaio dos corpos-de-prova queimados a 1140°C / 45 minutos - forno a gás</b>										
PF (%)	-2,54	0,53	-2,57	0,20	-2,20	0,04	-2,13	0,00	-2,13	0,03
RLT (%)	-7,97	0,07	-5,43	0,04	-9,72	0,19	-9,06	0,17	-8,60	0,33
MRF(Mpa)	28,39	9,04	23,07	7,77	14,74	4,16	30,50	12,15	24,97	8,70
MRF mín (MPa)	17,10		6,69		10,94		18,51		9,41	
CR (N)	630,20		515,93		400,05		764,92		753,10	
AA (%)	0,18	0,00	0,15	0,03	0,08	0,03	0,10	0,03	0,11	0,02
AA máx (%)	0,28		0,19		0,15		0,13		0,15	
PA (%)	0,38	0,13	0,33	0,06	0,20	0,08	0,24	0,06	0,26	0,05
DA ( g/cm <sup>3</sup> )	2,10	0,22	2,18	0,07	2,33	0,01	2,35	0,01	2,33	0,02

Tabela 28. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos antes da queima de todas as amostras.

AMOSTRA	U Pr.(%)		D. Pr. (g/cm <sup>3</sup> )		RLS (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP	Méd	Méd
Porcelanato	5,88	0,08	1,99	0,01	0,01	0,06	2,14	0,14	1,96	55
Cruzeiro Variegada (CV)	5,33	0,17	1,99	0,02	0,03	0,04	1,48	0,20	1,21	38
CV grosso	6,28	0,09	2,00	0,02	-0,05	0,04	0,32	0,04	0,30	8
Cruzeiro bancadas 3 e 4 (C)	6,03	0,10	2,00	0,01	-0,02	0,05	1,29	0,19	1,18	33
88,5%CV + 11,5%Caulim	5,96	0,14	1,99	0,01	0,06	0,04	1,31	0,49	0,83	34
77%CV + 23%Caulim	6,00	0,15	2,00	0,01	0,11	0,05	1,71	0,70	0,97	44
70%CV + 30%Caulim	5,87	0,28	1,99	0,01	0,15	0,05	0,88	0,21	0,60	23
70%CV + 30%Caulim - Compacidade = 0,66	5,44	0,17	1,90	0,01	0,03	0,05	0,51	0,12	0,44	14
70%CV + 30%Caulim - Compacidade = 0,72	5,69	0,12	2,07	0,01	0,05	0,04	1,03	0,16	0,80	24
70% CV grosso + 30% Caulim	6,23	0,22	1,99	0,01	0,12	0,08	0,58	0,04	0,53	15
90% CV + 10% feldspato MG	5,84	0,20	1,99	0,01	0,05	0,05	0,81	0,15	0,60	21
80% CV + 20% feldspato MG	5,92	0,20	1,98	0,01	0,07	0,03	0,97	0,25	0,59	25
70% CV + 30% feldspato MG	6,46	0,14	1,97	0,01	0,08	0,04	0,43	0,11	0,34	12
75%CV + 25%Diabásio	5,78	0,22	2,03	0,01	0,02	0,05	0,58	0,21	0,37	15
90%CV + 10%Alumina	5,50	0,29	2,02	0,01	0,10	0,05	0,99	0,05	0,93	25
MA - 52%CV + 23%Feldspato-K + 23%Caulim + 2%Quartzo	6,10	0,15	1,97	0,01	0,05	0,04	1,51	0,45	0,77	40
MA2 (MA desaglomerada)	5,84	0,09	1,96	0,01	0,15	0,04	0,52	0,31	0,23	14
MB - 57%CV + 23%Caulim + 20%Diabásio	6,01	0,09	2,03	0,01	0,09	0,04	2,03	0,39	1,57	51
MB - Compacidade = 0,66	5,95	0,10	1,93	0,01	0,03	0,04	0,38	0,17	0,28	10
MB - Compacidade = 0,71	5,72	0,14	2,09	0,01	0,05	0,05	1,34	0,39	1,00	30
MB grossa (57% CV grossa + 20% Diabásio grosso + 23% Caulim)	5,84	0,12	2,04	0,01	0,06	0,03	0,52	0,18	0,39	12

Tabela 29. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de Porcelanato queimada em diversas temperaturas (Temp.).

Porcelanato (P) – Dreal = 2,72g/cm <sup>3</sup> – Compacidade = 0,69																	
Temp. (°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
1010	-4,10	0,12	-2,15	0,21	20,59	1,10	18,74	506	12,85	0,33	12,85	0,33	13,32	25,03	0,52	28,40	3,38
1030	-4,15	0,03	-3,20	0,23	25,37	1,40	23,83	613	11,08	0,30	11,08	0,30	11,43	22,23	0,46	26,27	4,04
1050	-4,18	0,02	-4,88	0,31	34,52	1,10	33,22	798	7,30	0,49	7,30	0,49	8,10	15,43	0,91	22,27	6,84
1070	-4,21	0,01	-6,12	0,15	39,21	0,82	38,27	885	4,65	0,43	4,65	0,43	5,22	10,23	0,88	19,05	8,82
1090	-4,23	0,02	-7,27	0,15	46,58	2,57	43,51	1032	2,10	0,27	2,10	0,27	2,35	4,85	0,61	15,06	10,21
1100	-4,22	0,01	-7,36	0,13	46,32	3,64	39,85	1025	2,12	0,17	2,12	0,17	2,31	4,90	0,37	14,97	10,07
1110	-4,21	0,07	-7,83	0,13	47,24	10,20	29,28	1036	1,27	0,21	1,27	0,21	1,58	2,98	0,47	13,61	10,63
1120	-4,28	0,01	-7,99	0,29	51,08	4,75	44,64	1104	0,88	0,17	0,88	0,17	1,17	2,08	0,40	13,10	11,02
1130	-4,27	0,02	-8,47	0,15	67,75	1,46	65,54	1470	0,23	0,07	0,23	0,07	0,29	0,56	0,17	11,99	11,43
1150	-4,28	0,04	-8,61	0,20	61,97	4,35	54,41	1326	0,13	0,03	0,13	0,03	0,18	0,31	0,06	11,64	11,33
1170	-4,28	0,03	-8,53	0,40	55,47	6,75	48,23	1179	0,14	0,05	0,14	0,05	0,18	0,34	0,13	12,20	11,86
1190	-4,27	0,01	-7,42	0,18	61,97	4,35	54,41	1326	0,06	0,06	0,06	0,06	0,12	0,14	0,14	13,51	13,37

Tabela 30. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de CV queimada em diversas temperaturas.

Cruzeiro Variegada (CV) – Dreal = 2,72g/cm <sup>3</sup> – Compacidade = 0,69																	
Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
990	-2,08	0,14	-2,65	0,05	21,8	3,75	17,9	522	10,99	0,37	11,53	22,35	0,72	2,03	0,01	25,22	2,87
1010	-1,99	0,02	-3,95	0,26	29,7	8,09	18,0	710	8,33	0,50	8,97	17,67	0,90	2,12	0,02	21,99	4,32
1030	-2,08	0,02	-5,62	0,27	28,7	4,21	25,0	660	6,03	0,54	6,83	13,38	1,01	2,22	0,03	18,42	5,04
1040	-2,15	0,04	-7,76	0,33	41,4	9,70	29,8	923	2,80	0,61	3,42	6,59	1,39	2,36	0,02	13,36	6,77
1050	-2,13	0,04	-8,44	0,14	49,8	8,19	41,1	1093	0,89	0,38	1,48	2,16	0,91	2,42	0,01	11,06	8,91
1060	-1,73	0,03	-8,81	0,23	49,2	15,57	32,3	1061	0,32	0,10	0,46	0,78	0,25	2,44	0,00	10,29	9,51
1070	-2,18	0,05	-9,02	0,28	47,2	11,46	34,4	1035	0,09	0,03	0,11	0,22	0,08	2,44	0,01	10,34	10,12
1080	-2,10	0,04	-8,06	0,23	41,9	11,23	29,6	931	0,07	0,03	0,11	0,16	0,06	2,38	0,02	12,47	12,30
1090	-2,16	0,04	-6,47	0,52	37,5	6,70	32,2	895	0,07	0,05	0,11	0,15	0,11	2,24	0,03	17,47	17,32
1100	-2,16	0,03	-6,22	0,32	42,2	4,89	33,7	1052	0,05	0,05	0,11	0,10	0,10	2,18	0,02	19,89	19,80

Tabela 31. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de CV grossa.

Cruzeiro Variegada Grossa – Dreal = 2,72g/cm <sup>3</sup> – Compacidade = 0,69																	
Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
990	-2,20	0,07	-1,12	0,10	9,26	0,63	8,71	232	12,74	0,19	12,96	24,65	0,29	1,93	0,01	28,88	4,22
1010	-2,24	0,04	-1,89	0,29	10,27	0,39	9,58	254	11,42	0,28	11,82	22,58	0,45	1,98	0,01	27,31	4,73
1030	-2,27	0,03	-3,72	0,27	13,09	2,64	9,41	314	8,65	0,16	8,84	18,00	0,28	2,08	0,01	23,48	5,48
1040	-2,27	0,06	-4,70	0,22	20,05	2,19	16,68	461	6,41	0,36	6,87	13,94	0,70	2,17	0,01	20,06	6,13
1050	-2,29	0,03	-5,50	0,24	21,62	2,58	17,60	505	5,41	0,37	6,07	11,95	0,73	2,21	0,02	18,76	6,81
1060	-2,31	0,01	-6,06	0,13	24,45	2,22	21,26	551	3,62	0,36	4,09	8,26	0,78	2,28	0,01	16,23	7,97
1070	-2,32	0,05	-7,02	0,16	27,98	2,36	24,75	623	2,38	0,59	3,17	5,48	1,31	2,31	0,02	15,05	9,57
1080	-2,30	0,02	-6,80	0,47	29,66	5,67	23,22	661	1,08	0,30	1,56	2,52	0,69	2,33	0,00	14,32	11,80
1090	-2,32	0,02	-6,24	0,20	33,16	3,40	27,59	762	0,17	0,06	0,23	0,39	0,13	2,25	0,02	17,25	16,86
1100	-2,33	0,03	-5,25	0,19	34,08	2,32	30,86	802	0,23	0,04	0,29	0,50	0,09	2,17	0,02	20,15	19,65

Tabela 32. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de C.

Perfil de 27 metros da mina Cruzeiro (C) – Dreal = 2,73g/cm <sup>3</sup> – Compacidade = 0,69																	
Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
990	-3,37	0,07	-1,41	0,07	19,03	0,70	18,43	482	14,02	0,45	14,68	26,98	0,66	1,93	0,01	29,49	2,50
1010	-3,30	0,02	-2,25	0,05	21,94	3,76	17,18	540	12,92	0,29	13,31	25,41	0,44	1,97	0,01	27,96	2,54
1030	-3,41	0,04	-4,36	0,41	34,63	4,49	28,41	831	9,15	0,37	9,68	19,22	0,65	2,10	0,01	23,09	3,87
1040	-3,35	0,02	-6,39	0,45	36,38	6,65	30,43	854	5,78	0,48	6,53	12,87	0,96	2,23	0,02	18,37	5,50
1050	-3,44	0,03	-7,44	0,25	47,03	5,39	40,38	1049	3,14	0,40	3,79	7,28	0,90	2,32	0,01	14,87	7,58
1060	-3,45	0,07	-7,75	0,32	46,15	2,89	42,57	1038	2,64	0,48	3,24	6,17	1,09	2,34	0,01	14,28	8,11
1070	-3,41	0,02	-9,00	0,11	54,37	12,33	41,95	1196	0,16	0,13	0,35	0,39	0,30	2,40	0,00	12,05	11,66
1080	-3,51	0,03	-8,50	0,27	52,67	9,57	38,46	1174	0,16	0,03	0,18	0,39	0,06	2,38	0,01	12,85	12,46
1090	-3,50	0,03	-7,18	0,07	49,87	5,93	40,38	1164	0,14	0,05	0,17	0,32	0,12	2,29	0,02	16,21	15,89



Tabela 33. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos das amostras adicionadas com caulim.

88.5%CV + 11.5%Caulim – Dreal = 2,72g/cm <sup>3</sup> – Compacidade = 0,69																	
Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
1010	-3,24	0,04	-3,80	0,14	29,50	4,24	22,44	709	9,17	0,31	9,70	19,05	0,52	2,08	0,01	23,59	4,53
1030	-3,38	0,03	-5,14	0,44	36,02	4,12	30,86	850	7,52	1,12	9,46	16,14	1,99	2,15	0,05	20,87	4,72
1050	-3,36	0,03	-7,98	0,27	43,68	6,38	38,17	980	2,39	0,38	2,96	5,64	0,84	2,36	0,02	13,34	7,70
1060	-3,42	0,03	-8,69	0,05	54,76	8,46	47,51	1182	0,86	0,24	1,16	2,09	0,57	2,44	0,01	10,40	8,31
1070	-3,43	0,03	-9,18	0,18	52,23	8,53	40,29	1113	0,50	0,05	0,58	1,22	0,13	2,44	0,00	10,30	9,08
1080	-3,40	0,03	-9,15	0,09	55,46	6,92	47,58	1194	0,21	0,06	0,30	0,52	0,13	2,44	0,00	10,24	9,73
1090	-3,41	0,04	-8,91	0,14	52,96	9,68	41,02	1149	0,13	0,05	0,17	0,31	0,12	2,43	0,01	10,67	10,36
1100	-3,57	0,22	-7,98	0,26	50,96	7,75	41,97	1144	0,01	0,03	0,06	0,03	0,06	2,36	0,01	13,07	13,05
1110	-3,54	0,24	-7,29	0,29	48,58	3,70	43,58	1148	0,05	0,05	0,12	0,11	0,11	2,28	0,02	16,01	15,91

77%CV + 23%Caulim – Dreal = 2,72g/cm <sup>3</sup> – Compacidade = 0,69																	
Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
1010	-4,40	0,11	-2,83	0,23	23,46	3,19	18,56	570	12,11	0,75	13,24	24,03	1,18	1,98	0,02	27,03	3,00
1030	-4,45	0,04	-4,56	0,17	31,38	2,74	28,18	725	8,74	0,43	9,21	18,44	0,77	2,11	0,02	22,40	3,96
1050	-4,41	0,06	-6,15	0,30	40,01	1,67	38,35	870	5,50	0,34	6,01	12,26	0,67	2,23	0,01	18,03	5,77
1060	-4,43	0,01	-7,22	0,22	44,54	6,03	35,36	964	3,38	0,45	4,05	7,89	0,99	2,33	0,02	14,23	6,34
1070	-4,52	0,03	-7,57	0,22	41,43	3,37	35,88	894	3,58	0,82	4,47	8,31	1,78	2,33	0,03	14,52	6,20
1080	-4,52	0,03	-8,28	0,19	42,72	8,76	31,48	884	2,13	0,25	2,47	5,09	0,58	2,38	0,01	12,37	7,28
1090	-4,50	0,07	-8,87	0,13	51,43	6,87	39,35	1088	0,54	0,10	0,71	1,32	0,25	2,44	0,01	10,33	9,01
1100	-4,49	0,02	-8,87	0,14	57,49	5,23	51,40	1202	0,24	0,07	0,35	0,58	0,18	2,44	0,00	10,27	9,69
1110	-4,54	0,02	-8,89	0,21	48,87	5,44	42,76	1034	0,09	0,03	0,12	0,23	0,08	2,43	0,00	10,52	10,29
1120	-4,64	0,04	-8,11	0,16	51,41	4,16	46,49	1079	0,11	0,06	0,18	0,25	0,15	2,38	0,01	12,47	12,22
1130	-4,56	0,10	-7,80	0,13	51,51	4,59	46,25	1081	0,08	0,03	0,12	0,19	0,07	2,34	0,01	13,90	13,71
1140	-4,54	0,07	-6,91	0,35	50,49	5,51	45,17	1105	0,13	0,05	0,18	0,29	0,11	2,26	0,02	16,99	16,70
1150	-4,55	0,04	-5,82	0,53	44,74	4,13	41,38	1014	0,13	0,08	0,24	0,28	0,18	2,16	0,05	20,49	20,21

70%CV + 30%Caulim – Dreal = 2,72g/cm <sup>3</sup> – Compacidade = 0,69																	
Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
1010	-5,14	0,03	-2,73	0,11	18,00	1,48	15,89	445	12,10	0,37	12,71	23,90	0,56	1,98	0,01	27,36	3,46
1030	-5,15	0,02	-4,03	0,10	24,84	3,91	18,86	587	9,79	0,33	10,33	20,19	0,57	2,06	0,01	24,17	3,98
1050	-5,24	0,07	-5,52	0,20	32,37	2,14	29,51	738	7,20	0,45	7,84	15,57	0,82	2,16	0,02	20,50	4,94
1060	-5,35	0,23	-6,27	0,28	35,82	5,83	28,04	807	5,53	0,56	6,29	12,28	1,11	2,22	0,02	18,37	6,09
1070	-5,18	0,02	-7,02	0,26	40,19	2,59	36,83	883	4,18	0,54	4,87	9,52	1,14	2,28	0,02	16,11	6,59
1080	-5,23	0,01	-7,74	0,21	45,09	3,00	41,32	972	2,92	0,50	3,75	6,80	1,09	2,33	0,02	14,30	7,50
1090	-5,25	0,02	-8,12	0,20	49,66	5,21	41,26	1054	1,71	0,28	2,14	4,08	0,65	2,39	0,01	12,22	8,14
1100	-5,37	0,03	-8,60	0,20	52,34	6,25	47,48	1101	0,86	0,22	1,25	2,07	0,54	2,42	0,01	10,95	8,88
1110	-5,35	0,03	-8,81	0,11	55,37	3,28	51,06	1170	0,15	0,07	0,24	0,38	0,16	2,44	0,00	10,43	10,05
1120	-5,30	0,01	-8,96	0,14	54,25	3,31	48,65	1171	0,12	0,07	0,18	0,29	0,17	2,42	0,01	11,19	10,91
1130	-5,38	0,03	-8,35	0,21	49,92	4,18	44,83	1093	0,11	0,03	0,12	0,25	0,06	2,38	0,01	12,60	12,35
1140	-5,32	0,01	-8,47	0,33	52,68	7,79	41,64	1157	0,08	0,03	0,12	0,20	0,08	2,39	0,01	12,21	12,01
1150	-5,32	0,02	-6,95	0,29	45,98	3,23	41,13	1058	0,08	0,03	0,12	0,19	0,07	2,28	0,03	16,33	16,15

Tabela 34. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de CV com adição de 30% de caulim com compacidade igual a 0,66.

70%CV + 30%Caulim – Compacidade = 0,66																	
Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
1010	-5,41	0,01	-2,85	0,13	11,03	0,52	10,56	293	15,19	0,22	15,50	28,50	0,32	1,88	0,01	30,96	2,46
1030	-5,44	0,04	-4,01	0,32	16,81	2,10	13,52	436	12,86	0,39	13,54	25,12	0,59	1,95	0,01	28,11	3,00
1050	-5,47	0,02	-5,87	0,34	23,10	2,93	18,75	568	9,26	0,49	10,05	19,29	0,85	2,08	0,02	23,32	4,04
1070	-5,50	0,03	-7,09	0,28	27,71	3,02	23,74	663	6,60	0,41	7,10	14,42	0,78	2,18	0,02	19,60	5,18
1090	-5,52	0,07	-8,92	0,06	38,35	4,13	31,80	867	2,84	0,29	3,26	6,63	0,66	2,33	0,01	14,19	7,56
1100	-5,47	0,25	-9,48	0,19	40,02	4,72	34,15	886	1,65	0,16	1,84	3,91	0,37	2,38	0,01	12,50	8,59
1110	-5,50	0,02	-9,34	0,11	38,80	4,33	32,22	867	0,87	0,08	0,95	2,10	0,18	2,41	0,00	11,47	9,36
1120	-5,53	0,01	-9,54	0,32	50,25	3,17	45,29	1121	0,09	0,03	0,12	0,23	0,08	2,40	0,01	11,58	11,36
1130	-5,54	0,01	-9,64	0,08	51,78	3,97	45,71	1151	0,06	0,04	0,12	0,14	0,10	2,38	0,01	12,42	12,28
1140	-5,59	0,05	-8,83	0,14	43,46	2,84	39,50	1002	0,09	0,09	0,24	0,22	0,21	2,32	0,01	14,70	14,48
1150	-5,56	0,02	-8,34	0,36	42,40	3,00	38,49	1006	0,08	0,05	0,12	0,19	0,12	2,25	0,03	17,21	17,02
1170	-5,49	0,24	-2,99	0,40	25,63	1,53	23,85	731	2,44	1,28	3,78	4,40	2,25	1,82	0,05	32,86	28,46

Tabela 35. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de CV com adição de 30% de caulim com compacidade igual a 0,72.

70%CV + 30%Caulim – Compacidade = 0,72																	
Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
1010	-5,30	0,01	-2,70	0,23	22,50	2,55	19,60	492	10,51	0,35	11,10	21,62	0,58	2,06	0,01	24,28	2,66
1030	-5,31	0,03	-3,95	0,17	29,56	3,22	25,96	628	8,16	0,34	8,66	17,53	0,61	2,15	0,01	20,96	3,43
1050	-5,34	0,05	-5,63	0,24	37,05	3,11	32,17	756	5,07	0,37	5,52	11,49	0,76	2,27	0,01	16,54	5,05
1070	-5,45	0,04	-6,51	0,24	39,33	1,65	36,46	782	3,06	0,36	3,62	7,16	0,79	2,34	0,02	13,74	6,58
1080	-5,60	0,01	-7,33	0,09	39,40	4,20	33,94	763	1,59	0,26	2,02	3,83	0,61	2,41	0,01	11,39	7,56
1090	-5,57	0,02	-7,40	0,14	43,15	5,53	35,05	834	1,04	0,22	1,42	2,54	0,53	2,43	0,01	10,47	7,93
1100	-5,61	0,05	-7,73	0,24	46,10	3,30	41,69	886	0,53	0,28	0,89	1,30	0,68	2,44	0,01	10,18	8,88
1110	-5,62	0,01	-7,72	0,08	52,34	2,86	47,57	1017	0,16	0,03	0,18	0,38	0,08	2,44	0,00	10,29	9,91
1120	-5,60	0,02	-7,17	0,18	51,46	3,75	45,40	1011	0,12	0,00	0,12	0,29	0,00	2,39	0,01	12,05	11,77
1130	-5,64	0,05	-6,50	0,18	47,40	2,56	43,87	948	0,11	0,05	0,18	0,25	0,12	2,34	0,01	13,79	13,54

Tabela 36. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de CV moída grossa com adição de 30% de caulim.

70%CV grossa + 30%Caulim – Compacidade = 0,69																	
Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
1010	-5,35	0,02	-1,45	0,12	2,19	0,66	1,00	55	14,97	0,19	15,23	27,96	0,28	1,87	0,01	31,32	3,36
1030	-5,33	0,06	-2,01	0,13	3,23	0,15	3,05	79	13,96	0,21	14,24	26,55	0,33	1,90	0,01	30,07	3,52
1050	-5,44	0,05	-2,62	0,16	4,00	0,15	3,90	97	12,12	0,10	12,23	23,66	0,17	1,95	0,00	28,26	4,60
1070	-5,37	0,02	-3,00	0,11	4,70	0,77	4,09	112	10,77	0,21	11,14	21,40	0,37	1,99	0,01	26,97	5,57
1090	-5,44	0,04	-3,74	0,14	8,96	1,15	6,96	209	8,65	0,27	8,99	17,59	0,49	2,03	0,01	25,21	7,62
1100	-5,46	0,10	-3,80	0,10	9,15	1,61	6,79	214	8,55	0,31	8,93	17,38	0,56	2,03	0,01	25,28	7,90
1110	-5,47	0,05	-3,76	0,05	13,21	1,22	11,39	309	7,08	0,21	7,37	14,47	0,42	2,04	0,00	24,83	10,36
1120	-5,24	0,03	-3,78	0,05	14,05	4,63	6,19	333	6,82	0,28	7,17	13,85	0,54	2,03	0,01	25,31	11,46
1130	-5,50	0,05	-3,41	0,09	17,25	0,69	16,38	419	5,95	0,16	6,18	11,95	0,26	2,01	0,02	26,10	14,16
1140	-5,59	0,04	-3,37	0,32	17,25	1,42	15,78	403	5,95	0,03	5,99	11,84	0,16	1,99	0,02	26,83	14,99
1150	-5,49	0,02	-2,74	0,09	18,64	2,16	15,32	481	5,13	0,09	5,24	9,82	0,25	1,92	0,01	29,57	19,75

Tabela 37. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos das amostras adicionadas com feldspato.

90%CV + 10% Feldspato MG – Dreal = 2,71g/cm <sup>3</sup> – Compacidade = 0,69																	
Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
1010	-1,93	0,03	-3,85	0,29	25,43	2,26	22,80	625	8,95	0,45	9,59	18,67	0,79	2,09	0,02	22,97	4,30
1030	-1,97	0,08	-5,33	0,44	30,74	4,21	26,20	736	6,29	0,63	7,27	13,78	1,19	2,19	0,03	19,12	5,34
1050	-1,92	0,04	-7,33	0,40	38,55	6,24	31,29	894	2,71	0,88	4,13	6,30	1,93	2,34	0,04	13,72	7,41
1060	-1,92	0,02	-8,45	0,24	42,89	3,46	38,38	962	0,64	0,29	1,15	1,55	0,69	2,41	0,01	10,89	9,34
1070	-1,99	0,04	-8,52	0,09	42,14	11,57	27,37	945	0,31	0,18	0,63	0,75	0,45	2,41	0,00	10,95	10,20
1080	-1,99	0,02	-7,72	0,31	45,97	9,86	30,72	1070	0,07	0,03	0,11	0,16	0,06	2,34	0,02	13,69	13,53
1090	-2,00	0,04	-7,49	0,42	39,45	2,71	36,17	928	0,10	0,05	0,17	0,24	0,11	2,31	0,03	14,74	14,50
1100	-1,93	0,02	-5,95	0,36	40,93	5,64	33,29	1010	0,10	0,07	0,23	0,23	0,16	2,19	0,03	19,13	18,90

80%CV + 20% Feldspato MG – Dreal = 2,70g/cm <sup>3</sup> – Compacidade = 0,69																	
Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
1010	-1,85	0,01	-2,86	0,24	15,88	1,02	14,74	401	10,65	0,54	11,55	21,47	0,87	2,02	0,02	25,27	3,80
1030	-1,91	0,02	-4,30	0,35	21,77	2,98	19,42	538	8,35	0,41	8,94	17,57	0,73	2,10	0,02	22,07	4,50
1050	-1,76	0,03	-6,11	0,41	28,83	3,79	24,04	684	4,87	0,68	6,01	10,92	1,37	2,24	0,03	16,91	5,99
1060	-1,94	0,03	-7,72	0,25	35,91	3,43	33,56	823	2,21	0,44	2,80	5,18	1,00	2,35	0,01	13,10	7,92
1070	-1,76	0,02	-8,16	0,25	34,51	3,61	29,47	790	1,17	0,38	1,78	2,78	0,89	2,38	0,01	11,94	9,17
1080	-1,82	0,03	-8,20	0,17	45,03	5,45	37,87	1031	0,16	0,05	0,23	0,38	0,12	2,38	0,01	11,99	11,61
1090	-1,85	0,04	-7,98	0,37	46,99	2,82	42,66	1096	0,11	0,04	0,17	0,27	0,10	2,35	0,02	12,84	12,57
1100	-1,77	0,03	-6,64	0,26	43,61	4,89	38,60	1065	0,10	0,05	0,17	0,23	0,11	2,25	0,02	16,65	16,42

70%CV + 30% Feldspato MG – Dreal = 2,69g/cm <sup>3</sup> – Compacidade = 0,68																	
Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
1010	-1,65	0,04	-2,06	0,24	10,04	0,57	9,40	261	12,59	0,32	13,13	24,52	0,50	1,95	0,01	27,63	3,11
1030	-1,67	0,01	-3,21	0,23	13,97	1,01	12,35	355	10,55	0,34	10,97	21,27	0,56	2,02	0,01	25,02	3,75
1050	-1,70	0,01	-5,40	0,40	19,90	1,47	18,35	490	6,93	0,76	8,22	14,91	1,39	2,16	0,03	19,89	4,98
1060	-1,69	0,02	-6,02	0,18	22,21	1,66	20,35	539	5,58	0,49	6,30	12,32	0,98	2,21	0,02	17,82	5,50
1070	-1,67	0,02	-7,27	0,46	29,20	3,39	23,41	688	3,64	0,65	4,72	8,31	1,38	2,29	0,03	15,02	6,71
1080	-1,72	0,05	-8,10	0,22	32,31	2,70	29,82	746	2,02	0,37	2,53	4,74	0,85	2,34	0,01	12,94	8,20
1090	-1,69	0,02	-8,49	0,07	33,90	1,90	32,64	772	0,47	0,19	0,69	1,12	0,46	2,37	0,01	11,79	10,67
1100	-1,77	0,05	-7,39	0,16	40,50	1,43	38,58	959	0,13	0,03	0,17	0,29	0,06	2,29	0,01	14,90	14,61
1110	-1,74	0,01	-6,61	0,50	35,25	1,18	33,85	873	0,14	0,03	0,17	0,30	0,07	2,20	0,03	18,09	17,79

Tabela 38. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de CV aditivado com diabásio.

75% CV + 25% Diabásio – Dreal = 2,77g/cm <sup>3</sup> – Compacidade = 0,69																	
Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
1010	-1,80	0,04	-3,44	0,31	25,65	0,63	24,91	613	9,38	0,40	9,94	19,81	0,69	2,11	0,02	23,72	3,91
1030	-1,75	0,02	-5,13	0,56	28,76	2,61	25,76	668	6,63	0,55	7,49	14,73	1,07	2,22	0,02	19,74	5,01
1050	-1,80	0,00	-8,60	0,26	42,54	7,11	36,68	933	1,34	0,52	2,06	3,27	1,25	2,45	0,02	11,58	8,31
1060	-1,86	0,04	-8,81	0,17	47,24	6,05	38,62	1034	0,66	0,28	1,09	1,64	0,68	2,47	0,01	10,70	9,06
1070	-1,89	0,01	-8,76	0,08	50,84	7,82	40,40	1120	0,11	0,04	0,17	0,28	0,10	2,47	0,01	10,85	10,57
1080	-1,81	0,05	-8,48	0,11	53,78	8,79	38,64	1171	0,11	0,00	0,12	0,28	0,00	2,44	0,01	11,82	11,54
1090	-1,86	0,14	-7,24	0,34	48,86	3,09	44,23	1115	0,06	0,04	0,11	0,14	0,10	2,36	0,01	14,80	14,67
1100	-1,77	0,15	-6,31	0,17	44,85	2,85	40,35	1072	0,14	0,08	0,23	0,32	0,18	2,31	0,01	16,70	16,39

Tabela 39. Média dos parâmetros físicos da amostra com adição de alumina.

90% CV + 10% Alumina – Dreal = 2,78g/cm <sup>3</sup> – Compacidade = 0,69																	
Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
1010	-2,63	0,03	-3,69	0,11	30,29	4,42	25,81	705	9,11	0,34	9,54	19,30	0,61	2,12	0,01	23,78	4,48
1030	-2,65	0,01	-5,60	0,33	41,38	4,90	37,83	930	6,02	0,53	6,72	13,53	1,04	2,25	0,02	19,07	5,54
1050	-2,72	0,03	-7,69	0,38	46,39	2,24	44,45	1091	2,43	0,71	3,57	5,80	1,62	2,39	0,02	14,06	8,25
1060	-2,69	0,02	-7,73	0,18	44,93	8,81	34,42	977	2,00	0,36	2,42	4,81	0,84	2,40	0,01	13,52	8,71
1070	-2,84	0,18	-8,45	0,11	51,04	10,52	39,55	1102	0,47	0,20	0,81	1,15	0,47	2,44	0,02	12,21	11,05
1080	-2,78	0,01	-8,44	0,07	56,32	14,74	37,96	1199	0,24	0,06	0,35	0,59	0,15	2,43	0,00	12,51	11,92
1090	-2,76	0,03	-8,10	0,16	50,41	10,96	32,73	1102	0,10	0,03	0,12	0,25	0,06	2,40	0,01	13,73	13,48
1100	-2,83	0,01	-7,59	0,16	50,30	7,09	38,91	1134	0,10	0,03	0,12	0,24	0,06	2,34	0,02	15,69	15,44

Tabela 40. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos da mistura MA.

MA = 52% CV + 23% caulim + 23% feldspato-K + 2% quartzo – Dreal = 2,68g/cm <sup>3</sup> – Compacidade = 0,69																	
Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
1010	-4,27	0,04	-1,72	0,09	11,04	0,79	10,18	280	14,82	0,12	14,99	27,93	0,14	1,89	0,01	29,66	1,73
1030	-4,65	0,02	-2,54	0,12	12,96	0,83	11,87	323	13,24	0,30	13,67	25,64	0,46	1,94	0,01	27,76	2,13
1050	-4,35	0,03	-3,63	0,17	16,00	0,49	15,26	384	11,38	0,84	12,53	22,82	1,49	2,01	0,02	25,16	2,34
1060	-4,31	0,03	-4,53	0,10	20,42	1,47	18,73	487	9,17	0,21	9,42	19,09	0,39	2,08	0,01	22,27	3,17
1070	-4,33	0,01	-5,00	0,36	21,33	1,20	19,42	493	8,62	0,45	9,38	18,13	0,79	2,10	0,02	21,49	3,35
1080	-4,60	0,03	-6,15	0,16	24,48	0,76	23,81	557	6,58	0,45	7,26	14,36	0,86	2,19	0,02	18,45	4,08
1090	-4,30	0,34	-6,43	0,17	26,81	2,07	24,74	615	6,02	0,39	6,59	13,30	0,77	2,21	0,02	17,51	4,21
1100	-4,40	0,01	-7,80	0,17	28,99	0,98	27,49	644	2,76	0,33	3,24	6,44	0,73	2,33	0,01	13,08	6,65
1110	-4,69	0,01	-8,17	0,25	27,66	2,47	25,00	605	2,27	0,22	2,60	5,34	0,50	2,35	0,01	12,18	6,84
1120	-4,71	0,01	-9,11	0,19	31,72	1,55	29,81	676	0,70	0,18	1,00	1,67	0,43	2,40	0,00	10,59	8,92
1130	-4,72	0,03	-9,02	0,18	35,49	2,99	30,88	755	0,37	0,08	0,47	0,88	0,18	2,41	0,01	10,08	9,19
1140	-4,50	0,02	-8,80	0,17	34,77	2,55	31,55	731	0,15	0,03	0,18	0,37	0,08	2,42	0,00	9,89	9,52
1150	-4,71	0,03	-9,25	0,33	34,80	3,08	29,46	746	0,11	0,07	0,24	0,26	0,17	2,41	0,01	9,91	9,65
1160	-4,73	0,03	-7,96	0,20	31,48	4,41	24,58	733	0,08	0,03	0,12	0,19	0,08	2,32	0,02	13,48	13,29
1170	-4,72	0,04	-5,97	0,28	26,33	1,17	24,56	629	0,11	0,03	0,12	0,23	0,06	2,20	0,04	17,91	17,68

Tabela 41. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos da mistura MA2.

MA2 = 52% CV + 23% caulim + 23% feldspato-K + 2% quartzo (desaglomerada) - Dreal = 2,68g/cm <sup>3</sup> – Compacidade = 0,69																	
Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
1050	-4,45	0,03	-4,15	0,25	17,49	1,22	16,17	429	10,38	0,24	10,69	21,10	0,38	2,03	0,01	24,12	3,02
1070	-4,36	0,02	-5,44	0,28	24,64	2,19	21,85	592	7,97	0,50	8,69	16,91	0,89	2,12	0,02	20,78	3,86
1090	-4,46	0,02	-7,46	0,26	34,15	2,39	31,25	779	4,11	0,36	4,65	9,36	0,75	2,28	0,01	15,06	5,69
1110	-4,56	0,02	-9,18	0,17	32,89	1,38	31,65	727	0,97	0,23	1,35	2,33	0,55	2,41	0,01	10,04	7,71
1130	-4,59	0,01	-9,35	0,06	37,80	2,02	34,73	831	0,11	0,05	0,18	0,26	0,12	2,43	0,01	9,16	8,90
1150	-4,58	0,02	-9,13	0,08	33,80	2,81	30,40	752	0,13	0,03	0,18	0,31	0,06	2,40	0,00	10,46	10,15
1170	-4,60	0,04	-6,74	0,41	30,62	3,22	27,41	723	0,09	0,05	0,18	0,21	0,11	2,22	0,03	17,26	17,05

Tabela 42. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos da mistura MB.

**MB = 57% CV + 23% caulim + 20% diabásio – Dreal = 2,76 g/cm<sup>3</sup> – Compacidade = 0,69**

Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
1010	-4,08	0,05	-2,07	0,09	16,28	1,07	15,09	389	13,26	0,37	13,76	26,19	0,57	1,97	0,01	28,45	2,27
1030	-4,14	0,01	-3,69	0,33	24,45	2,67	21,68	564	9,16	2,90	11,16	19,29	5,44	2,14	0,14	22,43	3,13
1050	-4,10	0,03	-5,76	0,24	33,72	1,84	31,34	743	6,59	0,58	7,54	14,69	1,12	2,23	0,02	19,16	4,47
1060	-4,17	0,02	-6,26	0,39	34,14	3,41	29,51	743	6,36	0,66	7,41	14,23	1,29	2,24	0,03	18,81	4,58
1070	-4,12	0,03	-7,21	0,43	36,80	2,78	33,45	770	4,48	0,54	5,34	10,42	1,15	2,33	0,02	15,64	5,21
1080	-4,16	0,02	-8,63	0,23	43,71	1,83	40,44	898	1,86	0,22	2,12	4,53	0,51	2,43	0,01	11,89	7,36
1090	-4,19	0,05	-8,67	0,27	44,13	1,54	42,30	915	1,50	0,43	2,23	3,66	1,03	2,45	0,02	11,24	7,59
1100	-4,19	0,01	-9,31	0,13	52,07	2,14	50,21	1057	0,14	0,03	0,18	0,35	0,08	2,50	0,00	9,56	9,21
1110	-4,16	0,03	-9,28	0,10	51,71	3,02	48,34	1041	0,19	0,08	0,29	0,47	0,19	2,50	0,01	9,44	8,97
1120	-4,21	0,01	-8,70	0,29	50,15	5,79	41,28	1026	0,14	0,03	0,18	0,35	0,08	2,46	0,00	10,72	10,37
1130	-4,23	0,01	-8,30	0,21	45,05	3,08	41,17	963	0,15	0,03	0,18	0,37	0,08	2,41	0,01	12,74	12,37

Tabela 43. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de MB com compacidade igual a 0,66.

**MB – Dreal = 2,76g/cm<sup>3</sup> – Compacidade = 0,66**

Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
1010	-4,31	0,01	-2,73	0,20	11,56	0,32	11,11	297	14,53	0,20	14,81	27,86	0,29	1,92	0,01	30,43	2,57
1030	-4,32	0,02	-3,98	0,38	20,16	7,49	15,00	501	12,08	0,51	12,75	24,17	0,80	2,00	0,02	27,47	3,31
1050	-4,33	0,02	-6,07	0,37	23,76	2,82	19,79	567	8,51	0,61	9,41	18,19	1,09	2,14	0,02	22,53	4,34
1070	-4,42	0,02	-9,00	0,46	34,18	4,62	30,16	767	3,61	0,46	4,30	8,44	1,01	2,34	0,02	15,19	6,75
1080	-4,46	0,02	-9,67	0,27	40,19	2,57	37,28	893	1,81	0,28	2,17	4,37	0,65	2,41	0,01	12,55	8,18
1090	-4,47	0,02	-10,5	0,30	46,52	2,83	44,13	991	0,37	0,09	0,47	0,91	0,22	2,48	0,01	10,10	9,19
1100	-4,49	0,01	-10,3	0,29	51,69	4,17	47,88	1113	0,18	0,07	0,29	0,44	0,18	2,49	0,00	9,82	9,38
1110	-4,45	0,02	-9,88	0,19	44,14	3,84	39,34	974	0,11	0,03	0,12	0,26	0,06	2,46	0,01	10,89	10,63
1120	-4,44	0,01	-10,3	0,09	45,53	4,36	39,05	1005	0,01	0,03	0,06	0,03	0,06	2,44	0,01	11,55	11,53
1130	-4,43	0,02	-9,37	0,16	41,86	3,92	36,58	950	0,06	0,06	0,12	0,14	0,14	2,37	0,01	14,13	13,99
1140	-4,46	0,01	-8,53	0,12	39,15	2,99	36,14	922	0,12	0,07	0,18	0,27	0,17	2,28	0,02	17,36	17,09

Tabela 44. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de MB com compacidade igual a 0,71.

**MB – Dreal = 2,76g/cm<sup>3</sup> – Compacidade = 0,71**

Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
1010	-4,30	0,03	-2,55	0,14	21,93	2,29	19,45	469	10,03	0,44	10,74	21,02	0,78	2,10	0,01	24,07	3,05
1030	-4,26	0,04	-3,88	0,12	28,65	1,22	26,87	597	7,81	0,21	8,16	17,04	0,39	2,18	0,01	20,91	3,87
1050	-4,26	0,03	-5,57	0,23	36,51	2,53	32,23	731	4,77	0,45	5,28	10,99	0,94	2,31	0,02	16,38	5,39
1070	-4,38	0,05	-7,58	0,18	45,25	3,42	39,76	883	1,37	0,22	1,76	3,37	0,53	2,46	0,01	10,98	7,62
1080	-4,37	0,02	-8,05	0,19	47,23	2,52	43,82	924	0,41	0,22	0,76	1,01	0,55	2,50	0,01	9,43	8,42
1090	-4,38	0,07	-8,30	0,19	54,78	3,80	49,30	1056	0,11	0,08	0,18	0,27	0,19	2,51	0,00	9,03	8,77
1100	-4,34	0,04	-7,70	0,24	44,35	2,48	40,03	847	0,09	0,03	0,12	0,23	0,08	2,49	0,01	9,71	9,48
1110	-4,33	0,02	-7,59	0,34	48,97	1,66	47,27	952	0,11	0,08	0,18	0,26	0,19	2,46	0,01	10,95	10,70
1120	-4,34	0,03	-6,66	0,26	46,37	3,07	41,66	920	0,08	0,05	0,12	0,20	0,12	2,39	0,02	13,51	13,32
1130	-4,38	0,03	-6,24	0,27	46,11	2,79	41,70	933	0,12	0,09	0,24	0,28	0,22	2,34	0,01	15,24	14,96

Tabela 45. Média e desvio padrão dos parâmetros físicos de MB grossa.

MB grossa – Dreal = 2,76g/cm <sup>3</sup> – Compacidade = 0,69																	
Temp.(°C)	PF (%)		RLT (%)		MRF(MPa)		MRF <sub>min</sub> (MPa)	CR (N)	AA (%)		AA <sub>máx</sub> (%)	PA (%)		DA (g/cm <sup>3</sup> )		Pt (%)	Pf (%)
	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP			Méd	DP		Méd	DP	Méd	DP		
1010	-4,17	0,02	-1,56	0,29	8,98	2,70	4,27	241	12,88	0,24	13,26	25,44	0,40	1,98	0,01	28,43	2,99
1030	-4,28	0,04	-2,71	0,23	13,56	0,18	13,31	310	11,02	0,36	11,56	22,50	0,61	2,04	0,01	26,01	3,50
1050	-4,27	0,04	-4,00	0,16	19,54	1,07	18,70	433	8,73	0,40	9,27	18,62	0,73	2,13	0,01	22,69	4,06
1070	-4,35	0,01	-5,68	0,21	25,52	2,98	21,13	548	5,89	0,48	6,69	13,26	0,97	2,25	0,02	18,40	5,14
1080	-4,41	0,02	-6,60	0,26	27,10	1,73	24,96	565	4,18	0,42	4,81	9,63	0,89	2,31	0,02	16,41	6,78
1090	-4,42	0,02	-7,15	0,15	33,24	1,72	31,57	684	2,11	0,34	2,65	5,04	0,80	2,39	0,01	13,57	8,53
1100	-4,46	0,04	-7,65	0,12	33,41	1,94	30,75	679	1,17	0,24	1,52	2,84	0,57	2,42	0,01	12,46	9,63
1110	-4,46	0,02	-7,91	0,04	38,95	2,90	35,35	793	0,38	0,14	0,53	0,91	0,34	2,42	0,00	12,30	11,39
1120	-4,47	0,04	-7,34	0,15	40,06	2,48	36,39	830	0,12	0,06	0,18	0,28	0,14	2,39	0,01	13,56	13,28
1130	-4,46	0,02	-6,89	0,23	36,15	1,83	33,24	777	0,18	0,06	0,24	0,41	0,13	2,31	0,01	16,16	15,75

## **APÊNDICE C - Difração dos aditivos e da massa de porcelanato**

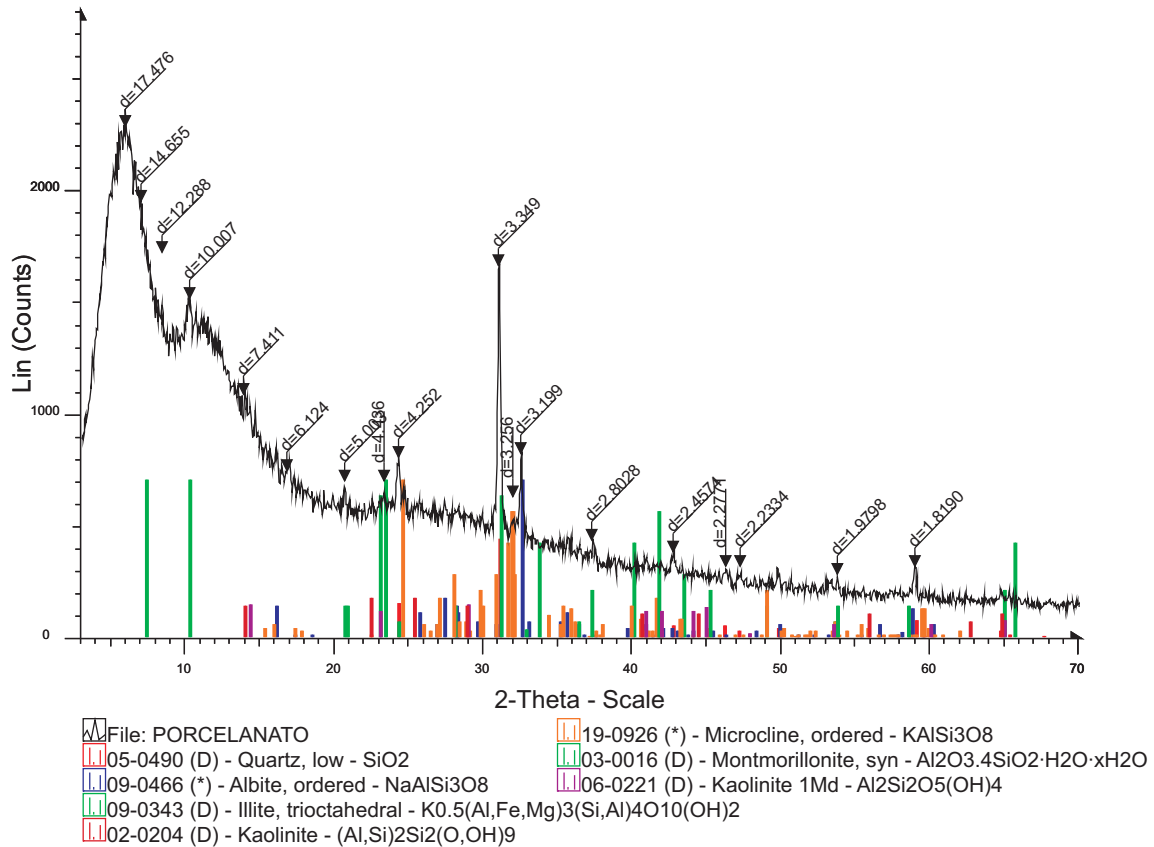


Figura 76. Difração de raios X da massa industrial de porcelanato.

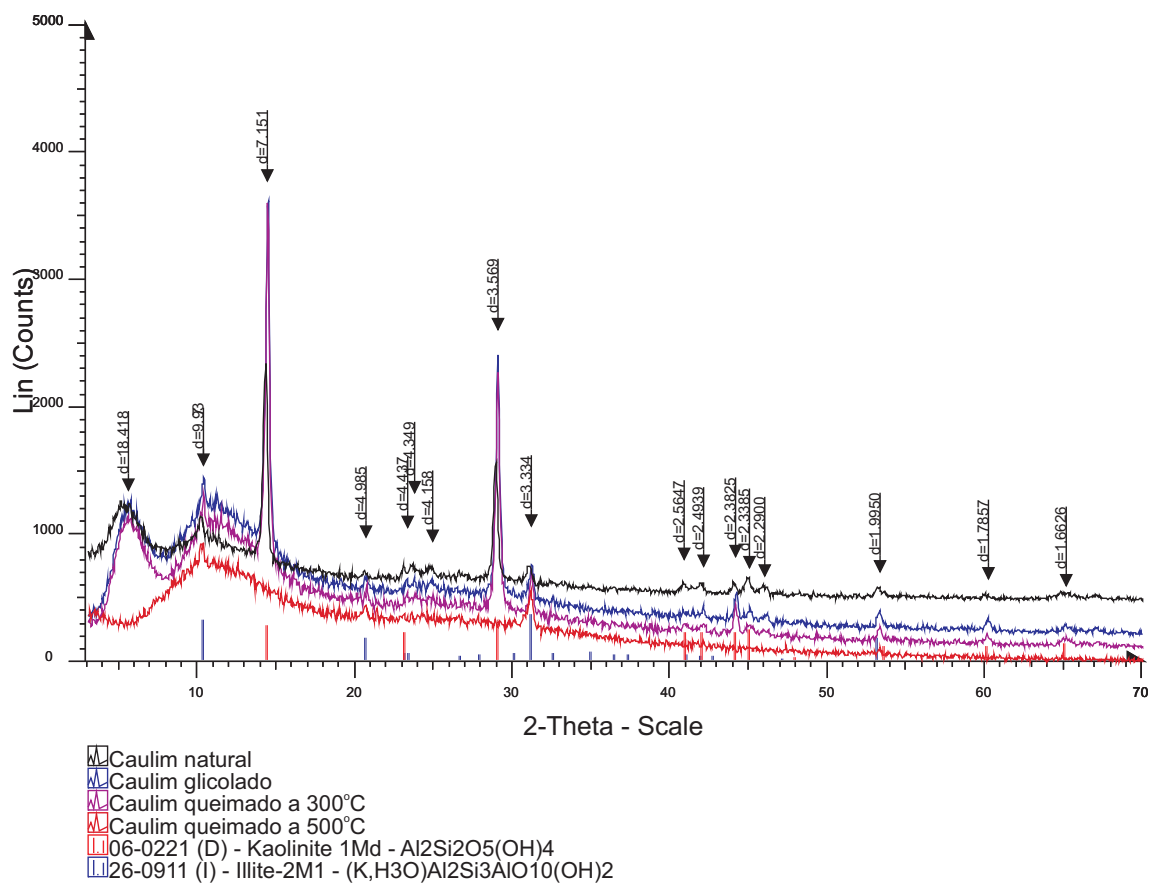


Figura 77. Difração de raios X do caulim.



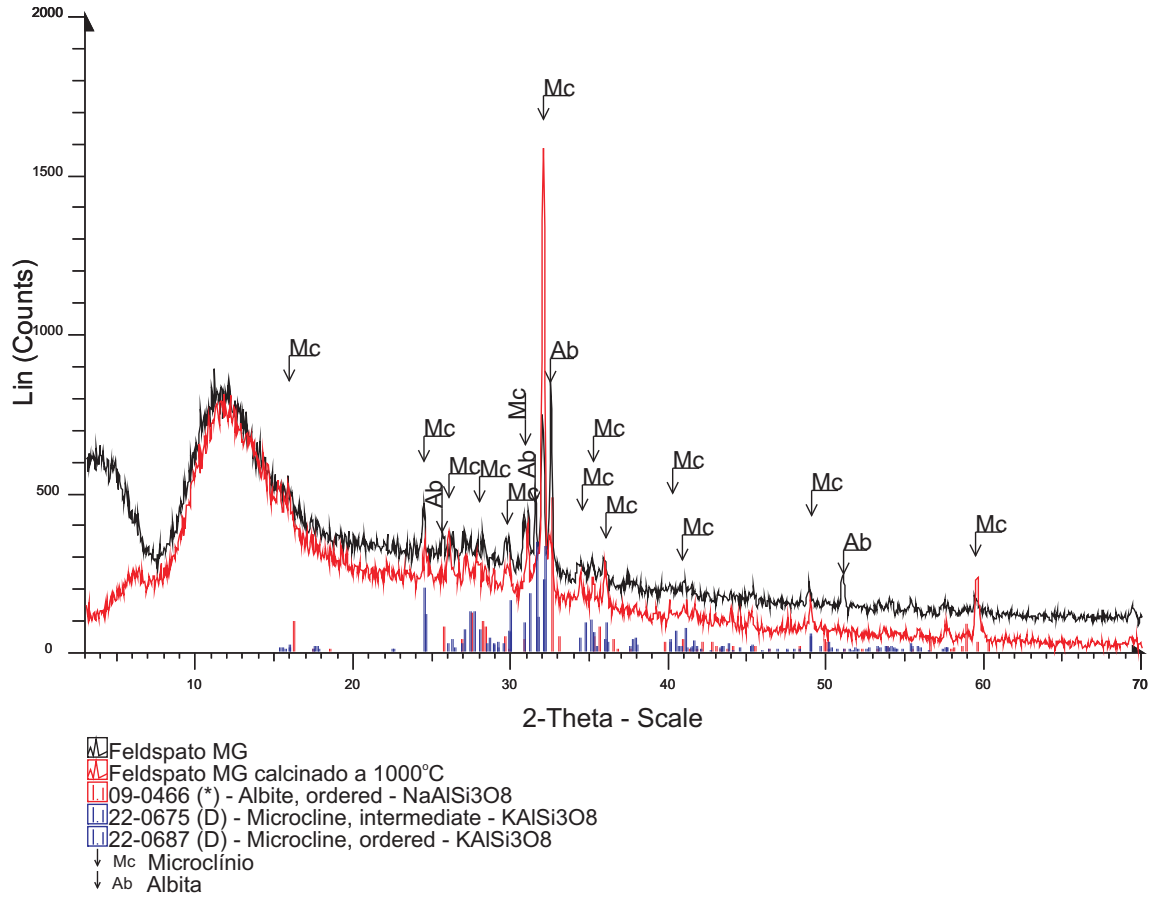


Figura 78. Difração de raios X do feldspato MG.

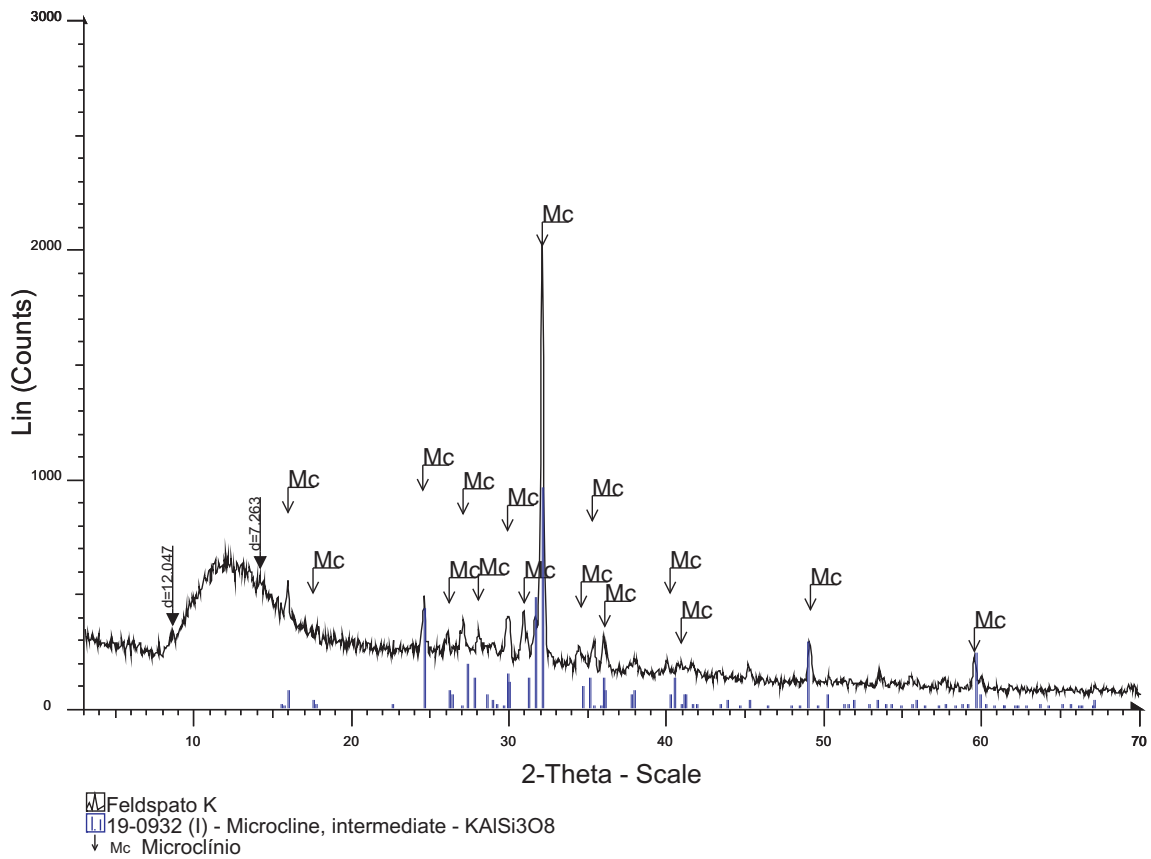


Figura 79. Difração de raios X do feldspato K.

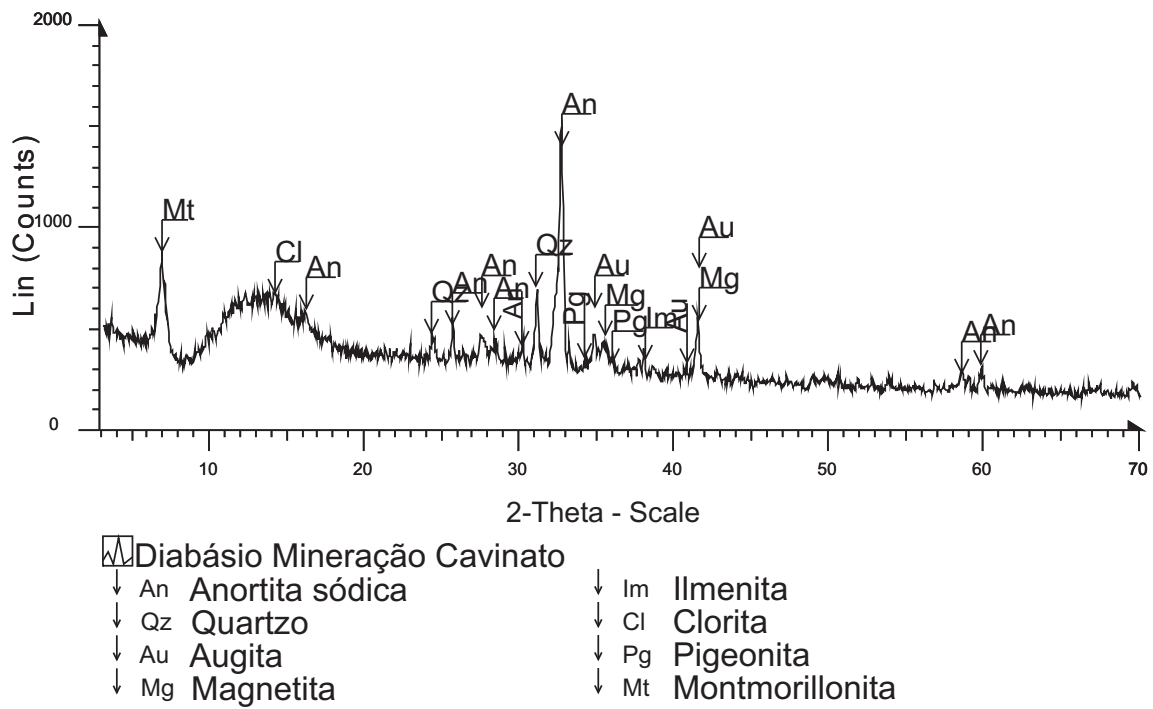


Figura 80. Difração de raios X do diabásio.

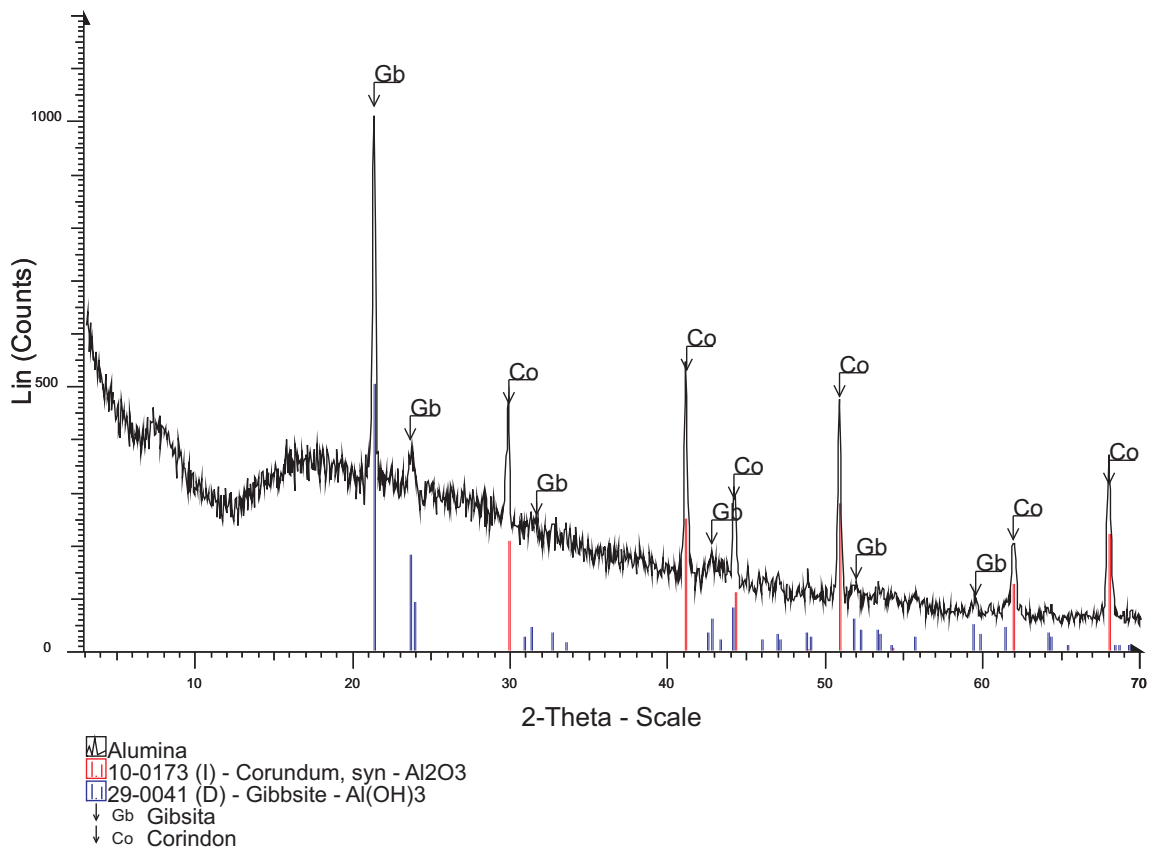


Figura 81. Difração de raios X da alumina.

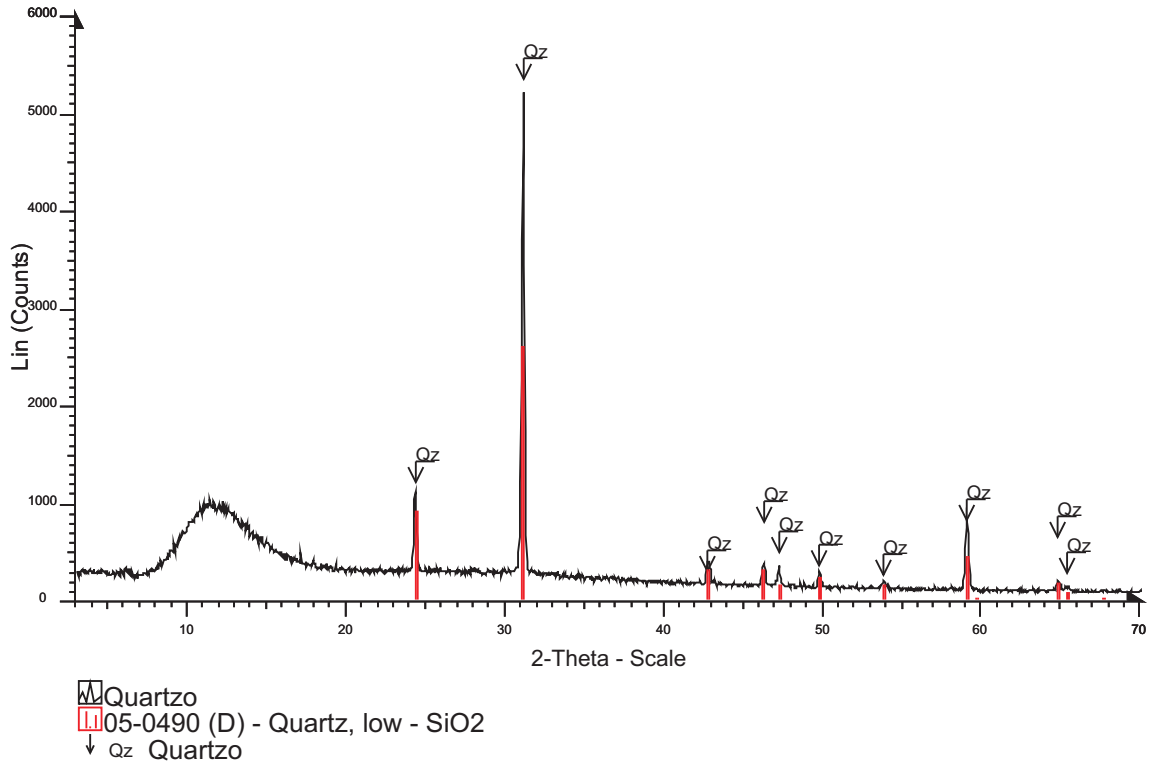


Figura 82. Difração de raios X do quartzo.

## **APÊNDICE D - Difração dos corpos cerâmicos após a queima**

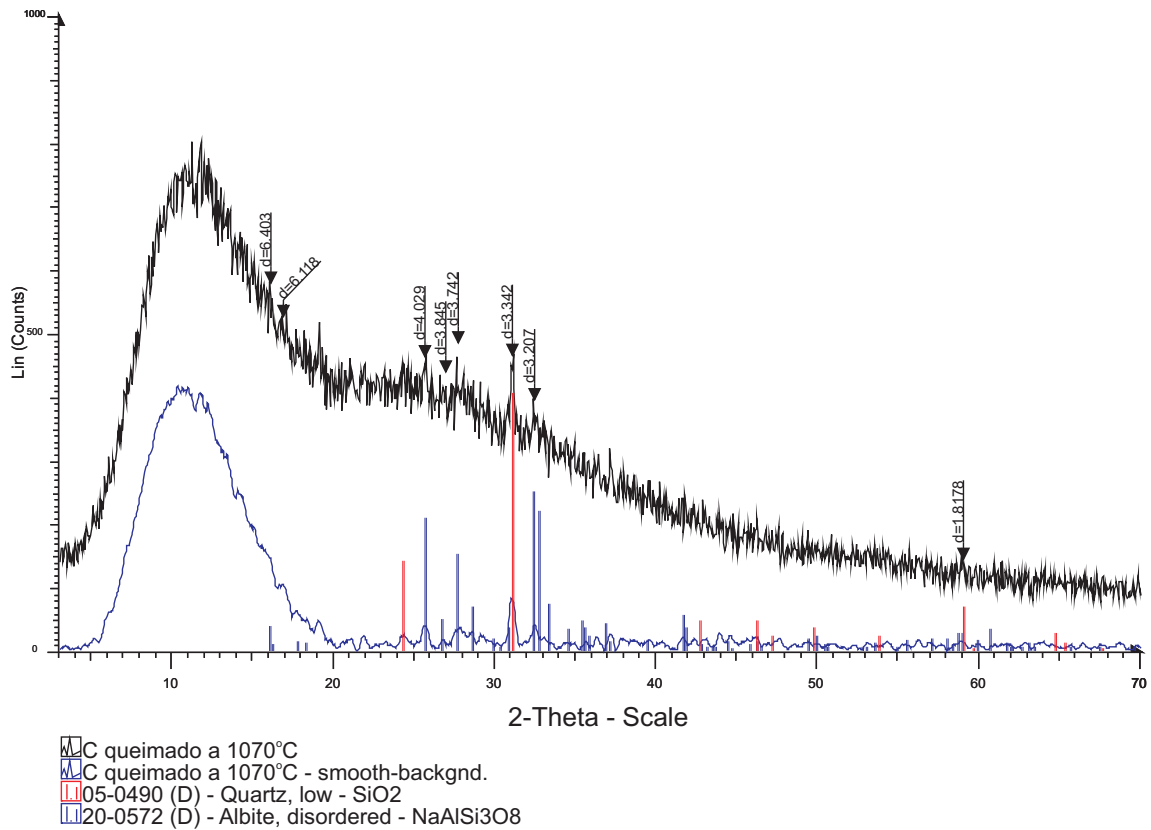


Figura 83. Difração de raios X da amostra representativa de um perfil de 27 metros da mina Cruzeiro após a queima a 1070°C.

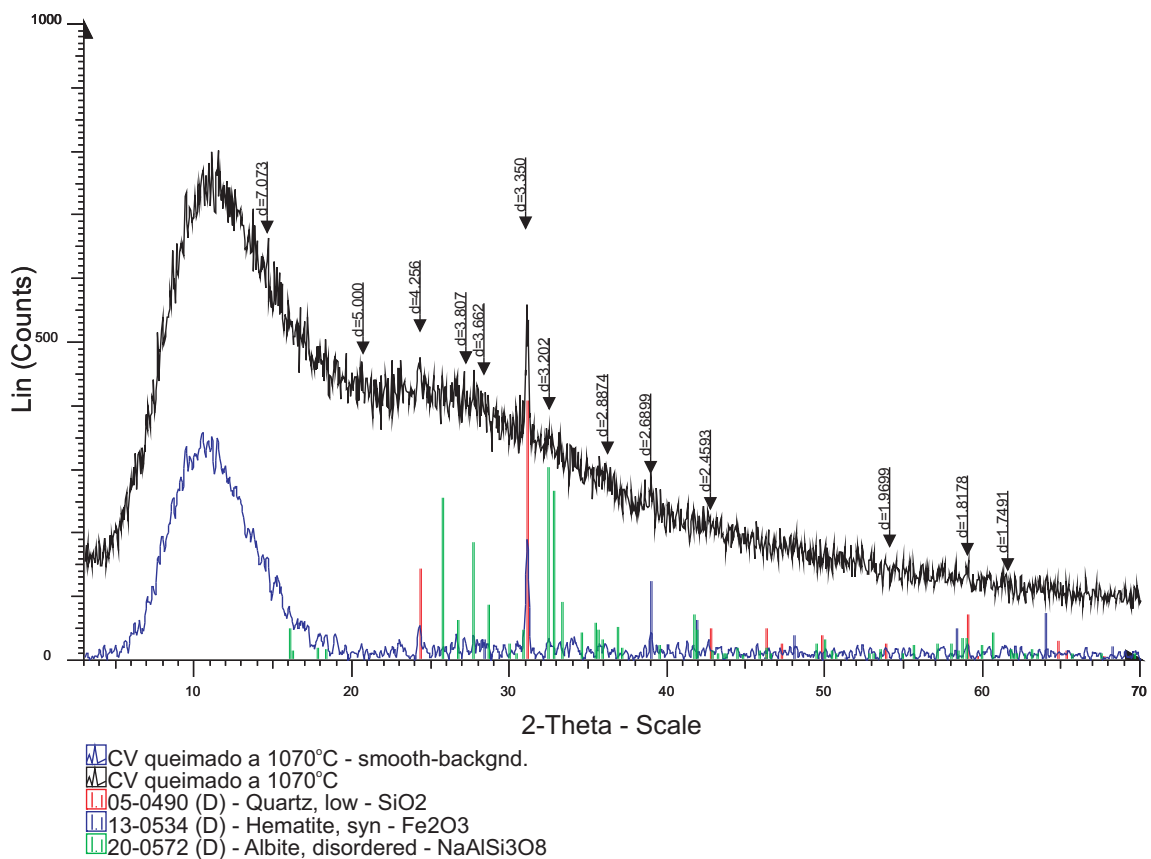


Figura 84. Difração de raios X da amostra Cruzeiro Variegada após a queima a 1070°C.

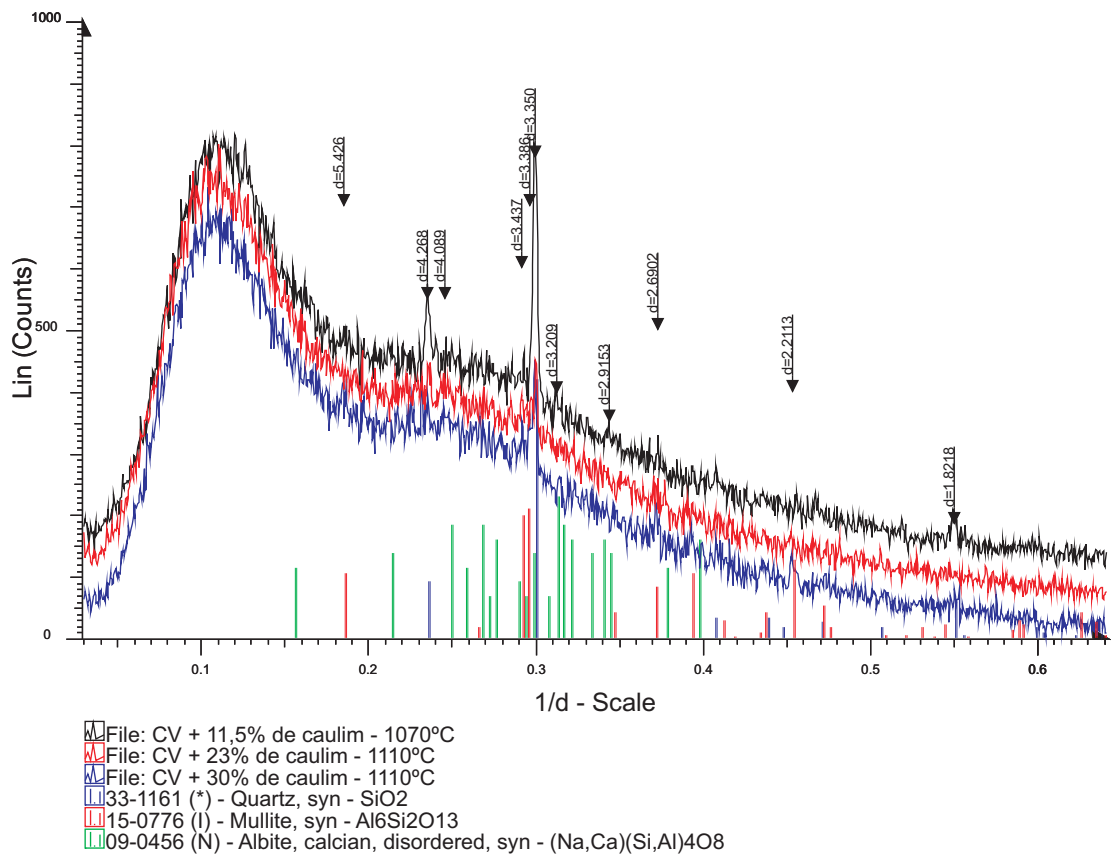


Figura 85. Difração de raios X das amostras compostas por Cruzeiro Variegada e por caulim após a queima na temperatura de máxima densificação.

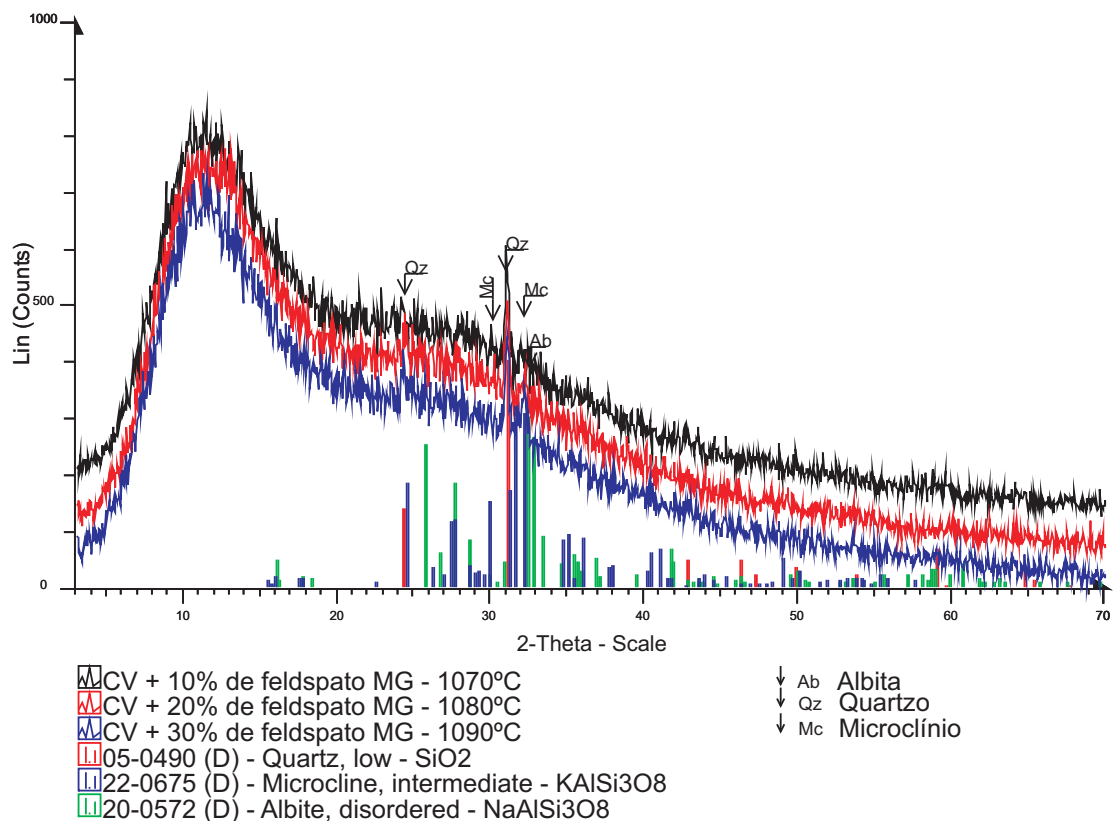


Figura 86. Difração de raios X das amostras compostas por Cruzeiro Variegada e por feldspato MG após a queima na temperatura de máxima densificação.

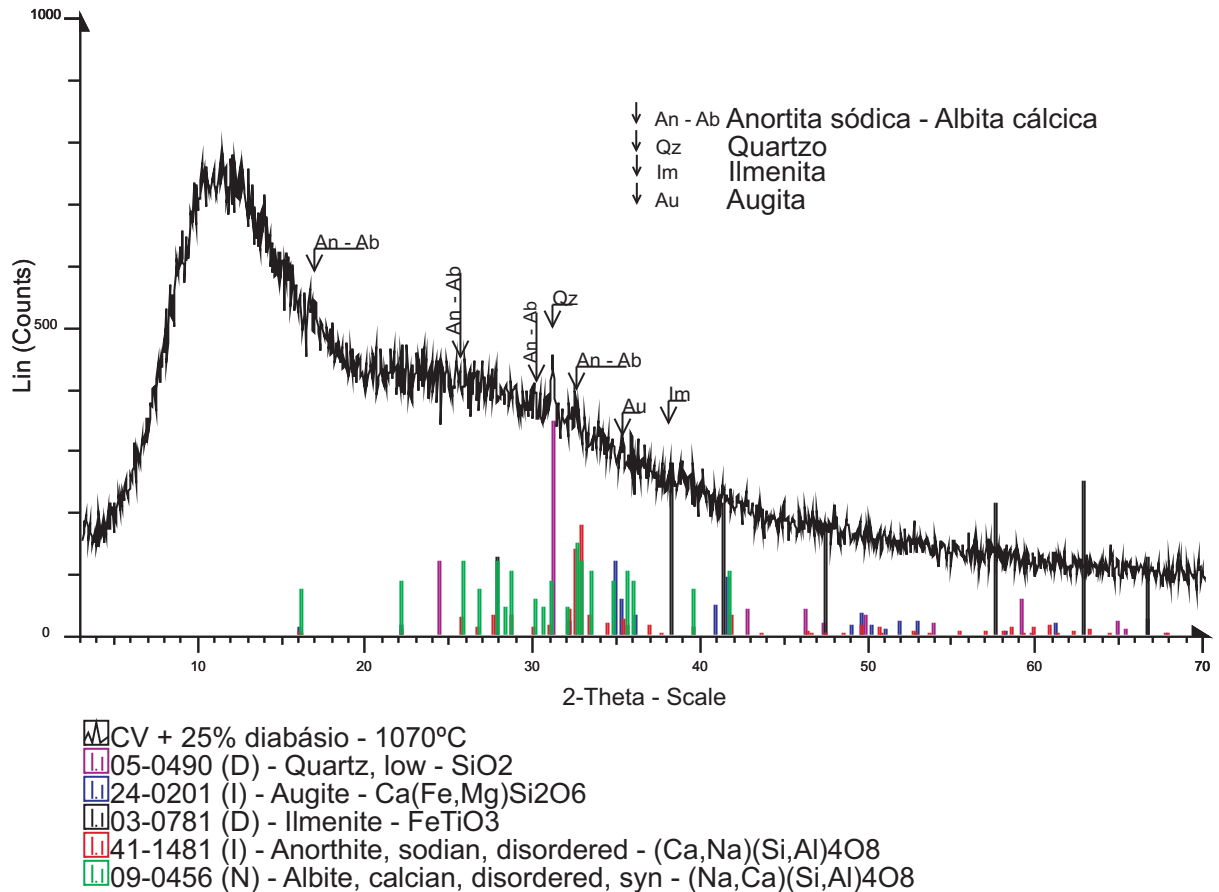


Figura 87. Difração de raios X da amostra composta por Cruzeiro Variegada e por diabásio após a queima na temperatura de máxima densificação.

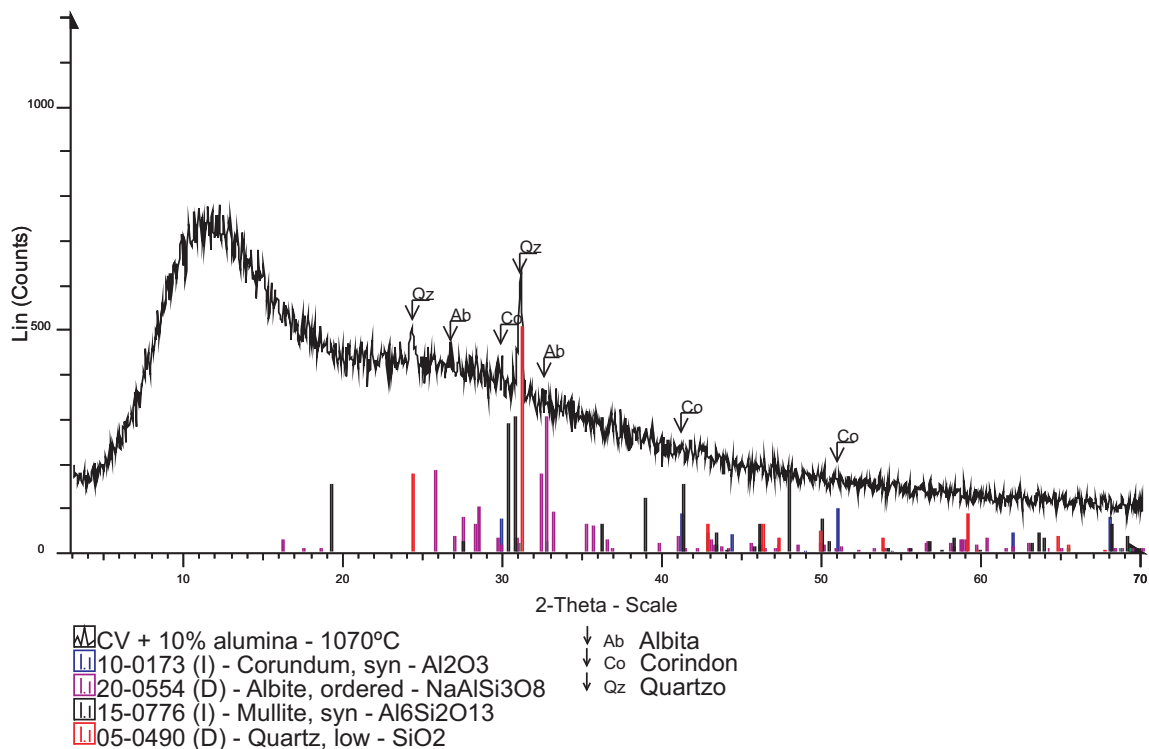


Figura 88. Difração de raios X da amostra composta por Cruzeiro Variegada e por alumina após a queima na temperatura de máxima densificação.

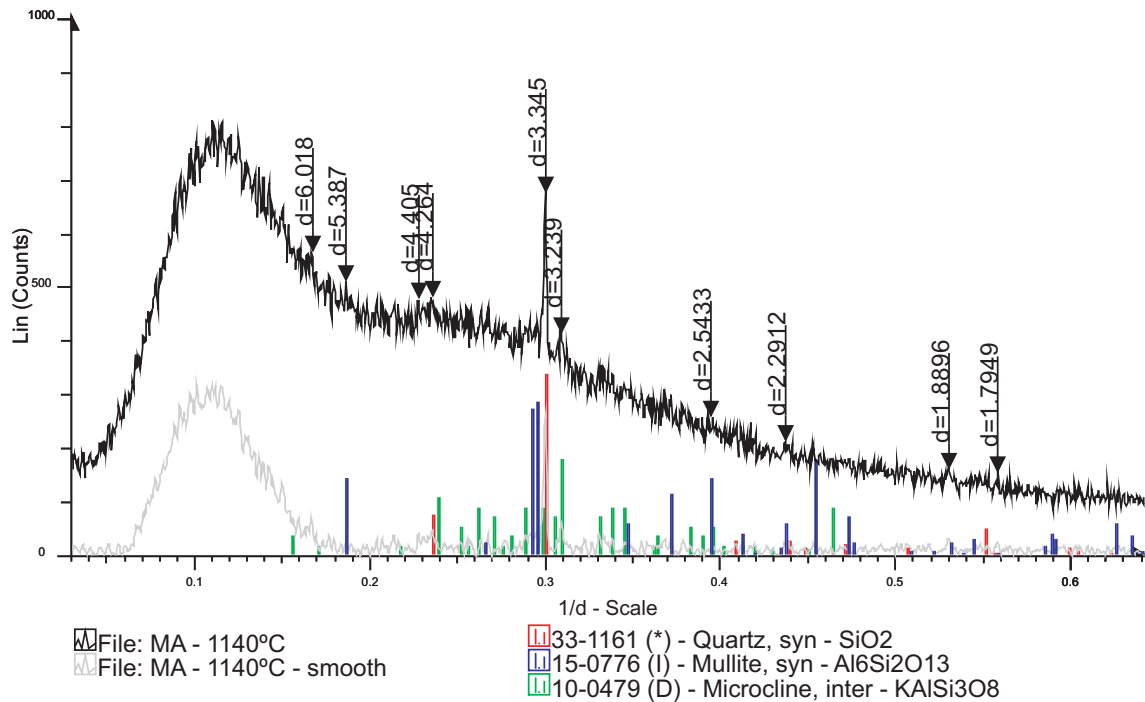


Figura 89. Difração de raios X da amostra MA após a queima na temperatura de máxima densificação.

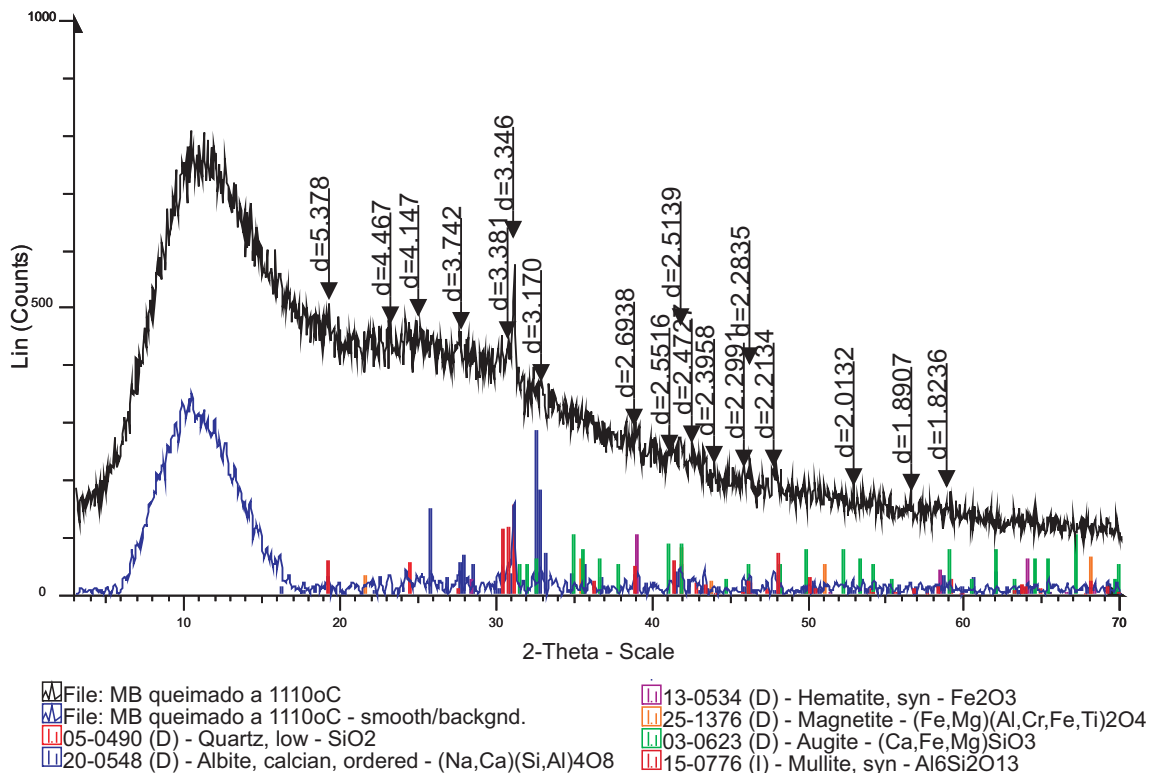


Figura 90. Difração de raios X da amostra MB após a queima na temperatura de máxima densificação.



## **APÊNDICE E – Distribuições granulométricas das amostras**

Tabela 46. Comparação do percentual do tamanho equivalente das partículas das amostras determinado por peneiramento a úmido.

Percentual de partículas das amostras (%)	Tamanho equivalente da partícula - $\phi$ ( $\mu\text{m}$ )				
	$\phi > 180$	$180 > \phi > 150$	$150 > \phi > 62$	$62 > \phi > 45$	$\phi < 45$
<b>C</b>	< 0,1	< 0,1	1,5	1,7	96,8
<b>CV</b>	< 0,1	0,1	2,7	4,3	92,9
<b>CV + 11,5% de caulim</b>	< 0,1	< 0,1	4,4	3,8	91,7
<b>CV + 23% de caulim</b>	< 0,1	< 0,1	2,4	2,6	95,0
<b>CV + 30% de caulim</b>	< 0,1	< 0,1	2,5	2,8	94,6
<b>CV + 10% de feldspato</b>	< 0,1	< 0,1	4,3	6	89,7
<b>CV + 20% de feldspato</b>	< 0,1	< 0,1	4,3	5,4	90,2
<b>CV + 30% de feldspato</b>	< 0,1	< 0,1	4,1	6,5	89,4
<b>CV + 25% de diabásio</b>	< 0,1	< 0,1	4,2	5,5	90,3
<b>CV + 10% de alumina</b>	< 0,1	0,1	3,0	3,9	93,1
<b>MA</b>	0,2	0,1	2,4	2,7	94,5
<b>MB</b>	< 0,1	0,2	5,7	4,1	90,0
<b>CV grossa</b>	11,7	5,5	15,8	5,8	61,2
<b>MB grossa</b>	3,7	3,2	15,9	4,9	72,3
<b>CV grossa + 30% de caulim</b>	7,5	4,4	12,5	3,5	72,1

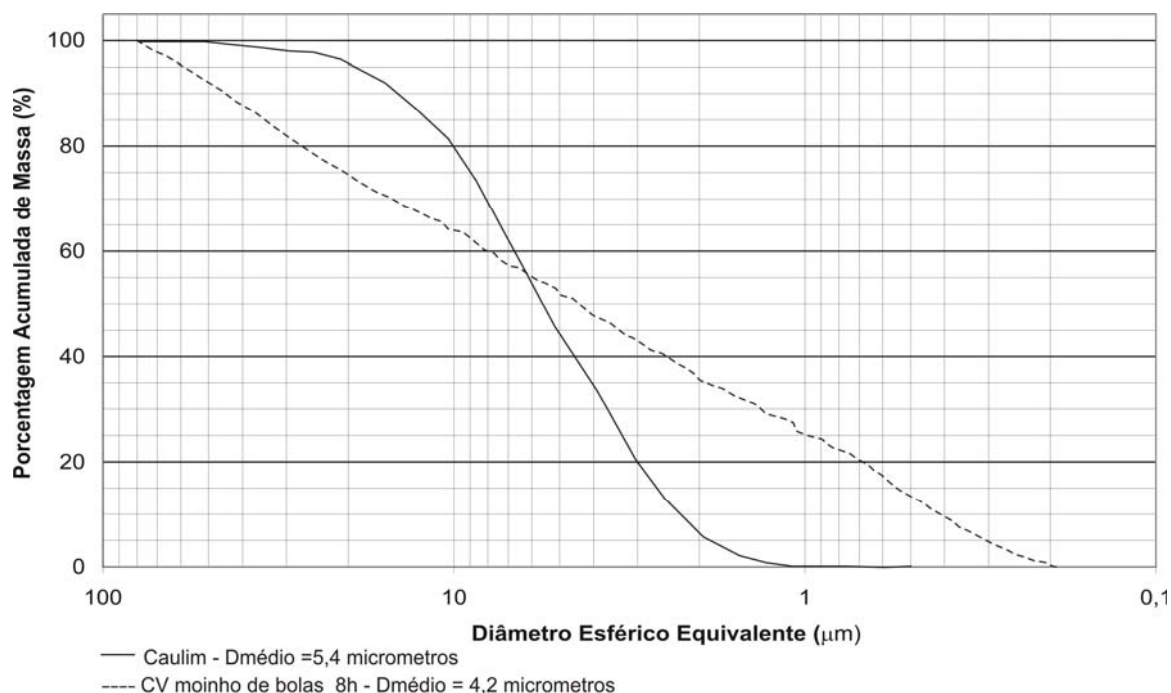


Figura 91. Curvas das distribuições granulométricas de CV moída por 8 horas em moinho de bolas e do caulim. A distribuição granulométrica do caulim é bem mais estreita e seus tamanhos equivalentes de partículas são menores do que os de CV - aproximadamente 100% das partículas de caulim tem diâmetros inferiores a  $50 \mu\text{m}$ , 98% menores que  $45 \mu\text{m}$ , 50% menores que  $5,4 \mu\text{m}$ , 33% inferiores que  $4 \mu\text{m}$  e 7% inferiores a  $2 \mu\text{m}$ .

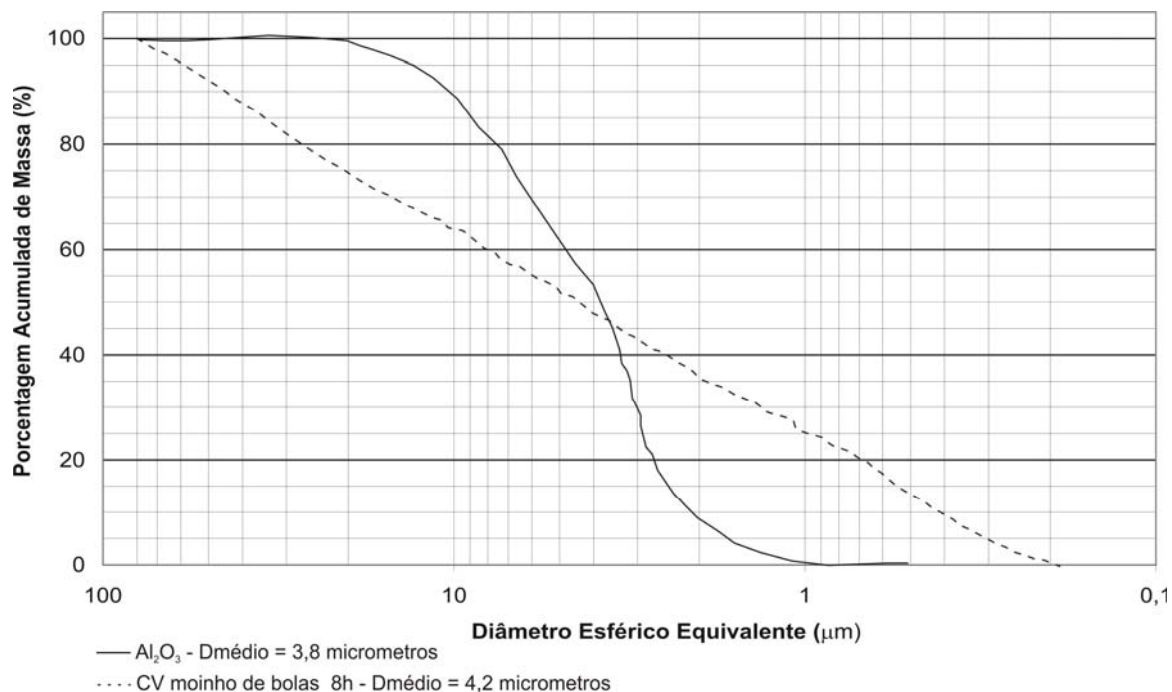


Figura 92. Curvas das distribuições granulométricas de CV moída por 8 horas em moinho de bolas e da alumina. A distribuição granulométrica da alumina é bem mais estreita e seus tamanhos equivalentes de partículas são menores do que de CV - aproximadamente 100% das partículas da alumina tem diâmetros inferiores a 20  $\mu\text{m}$ , 50% menores que 3,8  $\mu\text{m}$  e todas são maiores que 0,9  $\mu\text{m}$ .

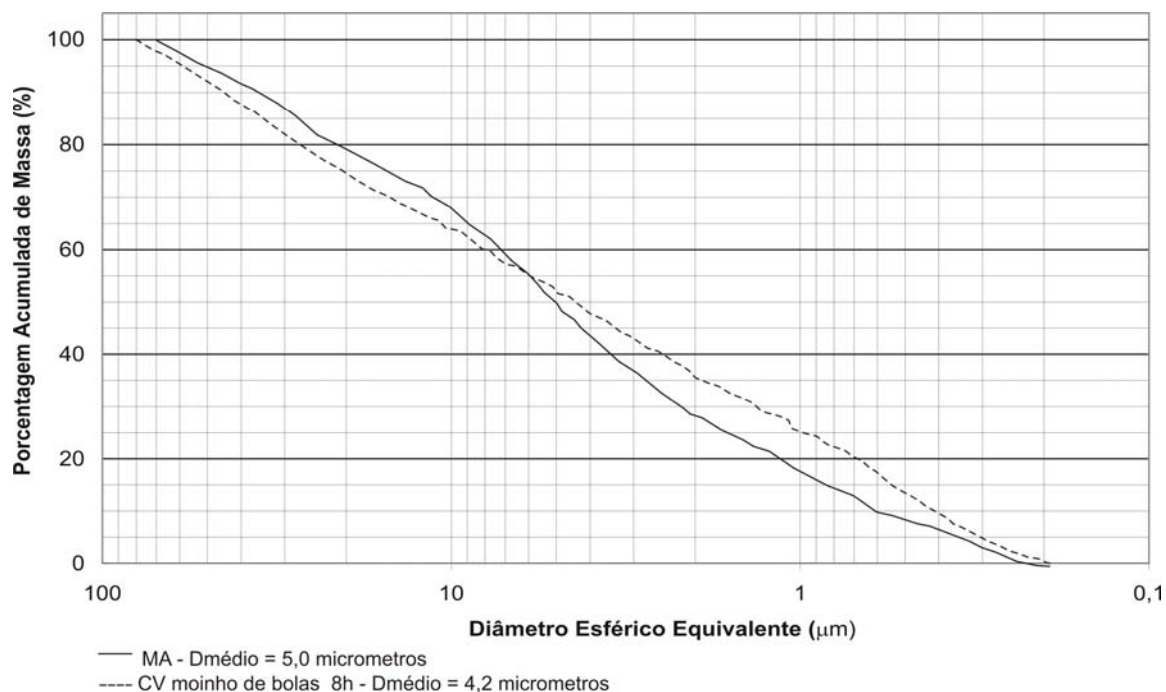


Figura 93. Curvas das distribuições granulométricas de CV moída por 8 horas em moinho de bolas e da massa MA. A distribuição granulométrica de MA tem praticamente a mesma amplitude do que a de CV. Aproximadamente 100% das partículas de MA tem diâmetros inferiores a 70  $\mu\text{m}$ , 97% menores que 60  $\mu\text{m}$ , 93% menores que 45  $\mu\text{m}$ , 50% menores que 5  $\mu\text{m}$ , 43% inferiores a 4  $\mu\text{m}$  e 27% menores que 2  $\mu\text{m}$ .

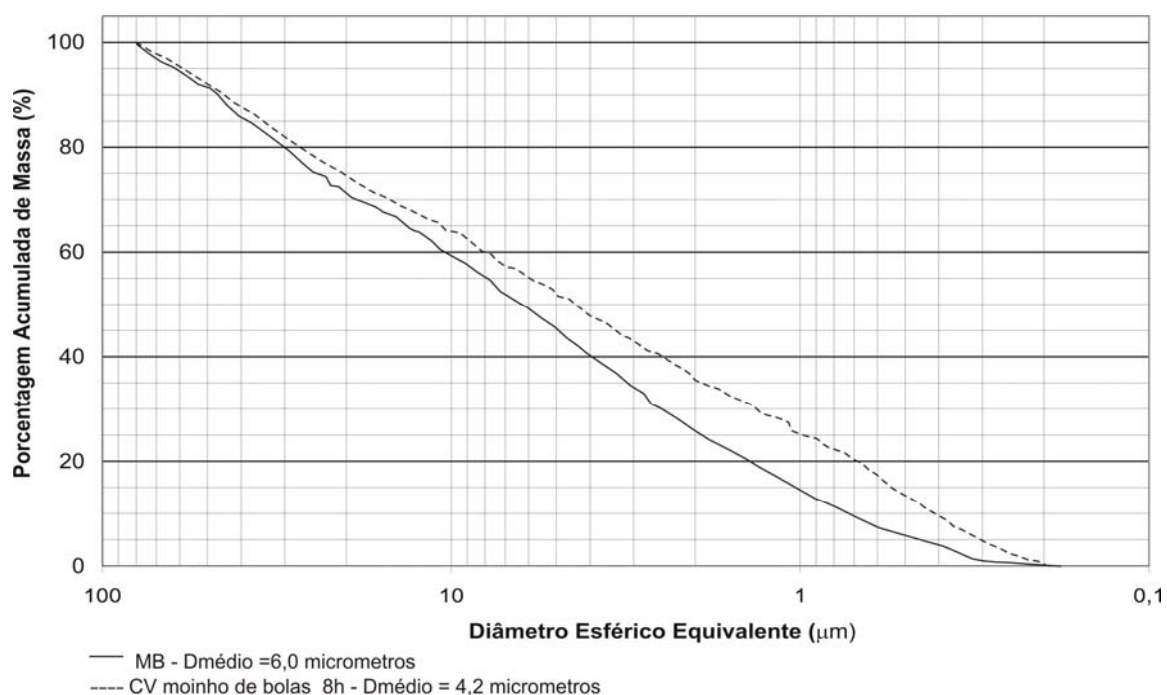


Figura 94. Curvas das distribuições granulométricas de CV moída por 8 horas em moinho de bolas e da massa MB. A distribuição granulométrica de MB é um pouco mais estreita do que a de CV. Aproximadamente 100% das partículas de MB tem diâmetros inferiores a 80 μm, 95% menores que 60μm, 87% inferiores a 45μm, 50% menores que 6μm, 40% inferiores a 4μm e 25% menores que 2 μm.