

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

**ARGILAS DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ COMO BASE PARA
OBTENÇÃO DE GRÉS PORCELANATO POR VIA SECA**

Ana Cândida de Almeida Prado

Orientador: Prof.Dr. Antenor Zanardo

Dissertação de Mestrado elaborada junto ao
Programa de Pós-Graduação em Geologia –
Área de Concentração em Geologia Regional,
para obtenção do Título de Mestre em Geociências

Rio Claro (SP)
2003

620.112 Prado, Ana Cândida de Almeida
P896a Argilas da Formação Corumbataí como base para obtenção
de grés porcelanato por via seca / Ana Cândida de Almeida
Prado. – Rio Claro : [s.n.], 2003
155 f. : il., gráfs., tabs., fots., mapas

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Antenor Zanardo

1. Ciência dos materiais. 2. Placas cerâmicas – Revesti-
mentos. 3. Moagem a seco. 4. Argila. I. Título.

COMISSÃO EXAMINADORA

Antenor Zanardo

Ana Paula Margarido Menegazzo

Maria Margarita Torres Moreno

Aluna: Ana Cândida de Almeida Prado

Rio Claro, 4 de abril de 2003

Resultado: Aprovada com Distinção e Louvor

*Dedico esta dissertação à Lú,
minha carinhosa e lutadora mãe, que
foi minha primeira professora de ciências*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, ao professor Antenor Zanardo que com seu vasto conhecimento muito contribuiu nos rumos tomados por este trabalho e nas discussões dos resultados obtidos. Seus conselhos e seu bom humor foram essenciais para o andamento da pesquisa.

Sou grata à professora Margarita Moreno e à Ana Paula Menegazzo, agradeço-as pela forma amiga e solicita que sempre me atenderam, dividindo seus conhecimentos e me incentivando.

Muito obrigada a CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Gostaria de agradecer ao Centro de Inovação Tecnológica em Cerâmica (CITEC) e Centro Cerâmico do Brasil (CCB), na pessoa do Engenheiro Marcelo, pela realização de alguns ensaios e ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), na pessoa do professor Dr. Anselmo Boschi, pela realização de testes granulométricos e de densidade real.

Sou grata ao Lineo, ao Laboratório de Geoquímica da UNESP - Rio Claro, na pessoa do professor Dr. Antônio José Nardy e à Litoteca da UNESP - Rio Claro, na pessoa do técnico Laerte, pela gentil concessão de matérias-primas usadas neste estudo.

Muito obrigada à Carolina Del Roveri pela sua ajuda no transporte do material teste para São Carlos, nas saídas de campo e na obtenção das especificações de alguns equipamentos, à Kátia pela indicação de bons artigos correlacionados com o tema, incentivo e esclarecimentos diversos, ao Masson pela análise crítica do capítulo sobre estatística, ao Augusto pelas fotos dos corpos-de-prova e, ao Arthur e ao Allen pela colaboração com o abstract.

Ao todo corpo docente e funcionários do Departamento de Petrologia e Metalogenia e do

Departamento de Geologia Aplicada que por algum momento me ajudaram nesta jornada, em especial aos técnicos Vladimir, Júnior, Adilson, Eliana e Laerte, muito obrigada pela ajuda na realização dos ensaios e/ou por disponibilizar os equipamentos dos laboratórios de forma tão agradável. Agradeço também ao Valdinei Ap. da Silva, técnico do CITEC/CCB, pelo auxílio nos testes de abrasão profunda e de resistências ao ataque químico e ao manchamento.

A realização de qualquer bom trabalho também requer uma vida social e familiar feliz. Por isso sou grata à minha família, em especial às minhas irmãs, meus sobrinhos e minha mãe pelo amor e incentivo à minha pesquisa. Apesar de já ter dedicado esta dissertação à minha mãe, gostaria de ratificar minha gratidão a ela, por ter me ensinado os princípios básicos da química e da física e por seu auxílio em todos os momentos um pouco mais difíceis da minha vida.

Sou grata aos companheiros e amigos da pós-graduação Leila, Mirna, Paulinho, Luquinha, Palmira, Carol, Claudinha, Cezinha, Jacque, Alessandrinha, Tácito, Laura, Suelen, Luzia, Cynthia, Priscila, Arthur, Zé Marcelo, Feola, Shirley, Lia, Julião, Sono, Masson, Lineo, Hélber e Piraju pelas conversas sérias, que me auxiliaram no amadurecimento do pensamento científico e nos tramites burocráticos de escrever uma dissertação, e pelas brincadeiras, impossível viver sem elas.

Gostaria de agradecer, também, às minhas amigas, Jú, Loly, Clara, Vi, Júlia, Marcela, Isa, Carol, Déinha, pelo carinho e boas risadas que demos juntas.

E, finalmente, a todos que por algum lapso não citei neste momento, mas que de alguma forma fazem parte dessa trajetória, meu muito obrigada.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVO	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 Grés porcelanato	22
3.1.1 <i>Panorama mercadológico do grés porcelanato</i>	25
3.2 Matérias-primas	26
3.2.1 <i>Formação Corumbataí</i>	26
3.2.2 <i>Matérias-primas para a fabricação do grés porcelanato</i>	30
3.2.3 <i>Matérias-primas alternativas para a fabricação do grés porcelanato</i>	32
3.3 Metodologia	36
3.3.1 <i>Moagem</i>	36
3.3.2 <i>Prensagem</i>	38
3.3.3 <i>Decoração</i>	39
3.3.4 <i>Queima</i>	40
3.3.5 <i>Polimento</i>	41
3.4 Estudo de algumas variáveis que afetam o comportamento de placas cerâmicas para revestimento	41
3.5 Novas tendências de matérias e métodos para a fabricação de grés porcelanato	48
3.6 Conceitos sobre algumas técnicas de caracterização usadas nesta pesquisa	49
3.6.1 <i>Difração de raios X</i>	49
3.6.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	53
3.7 Análise estatística multivariada	56
3.7.1 <i>Análise de agrupamento</i>	56
3.7.2 <i>Análise de componentes principais</i>	58

4 MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.1 Materiais	60
4.2 Métodos	64
4.2.1 <i>Caracterização químico-mineralógica</i>	66
4.2.2 <i>Caracterização físico-química</i>	67
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
5.1 Análise estatísticas preliminares	76
5.2 Localização dos pontos de coleta	84
5.3 Caracterização químico-mineralógica das matérias-primas	87
5.3.1 <i>Análise química e de difração de raios X</i>	87
5.3.2 <i>Análise petrográfica</i>	93
5.4 Caracterização física	99
5.5 Caracterização mineralógica das amostras queimadas	125
5.6 Caracterização química do produto acabado	127
5.6.1 <i>Resistência ao manchamento</i>	128
5.6.2 <i>Resistência ao ataque químico</i>	130
5.7 Análise microestrutural	132
5.8 Aspecto superficial	136
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	140
7 CONCLUSÕES	142
8 REFERÊNCIAS	144
APÊNDICE A – Características físico-químicas da maioria das amostras analisadas no projeto MASBAS	151

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Mapa de distribuição superficial da Formação Corumbataí no Estado de São Paulo	17
Figura 2. Efeitos da variação da densidade aparente após a secagem sobre a curva de gresificação de uma massa de: (a) pastilha cerâmica, (b) placa semiporosa; e (c) RL de uma massa de grés porcelanato estudada por Menegazzo (2001) em função da temperatura de queima; (d) variação de PA, p_F e p_T da mesma massa de grés porcelanato	45
Figura 3. Reflexão dos raios X	50
Figura 4. (a) Componentes básicos de um MEV ambiental; (b) sistema de detectores especiais para uso em ambientes com vapor d'água ou outros gases	55
Figura 5. Diagrama confrontando a metodologia empregada na fabricação de grés porcelanato e a realizada nesta pesquisa	69
Figura 6. PCA da maioria das amostras estudadas no projeto MASBAS, tendo como variáveis as porcentagens dos óxidos dos elementos químicos maiores	78
Figura 7. PCA da maioria das amostras estudadas no projeto MASBAS, tendo como variáveis as propriedades físicas quando queimadas a 1120°C	78
Figura 8. PCA das amostras das minas Sartori e Cruzeiro estudadas no projeto MASBAS, tendo como variáveis as porcentagens dos óxidos dos elementos químicos maiores	80
Figura 9. Análise de agrupamento das amostras das minas Sartori e Cruzeiro do projeto MASBAS classificadas por litologia, tendo como variáveis os óxidos dos elementos químicos maiores	80
Figura 10. PCA das amostras das minas Sartori e Cruzeiro estudadas no projeto MASBAS, tendo como variáveis as propriedades físicas	82
Figura 11. Análise de agrupamento das amostras das minas Sartori e Cruzeiro do projeto MASBAS classificadas por sua litologia, tendo como variáveis as propriedades físicas	82
Figura 12. Formação Corumbataí na região de Rio Claro, em destaque as minas Sartori e Cruzeiro	85
Figura 13. Mapa geológico da mina Sartori com a localização da área de coleta de amostra	86

Figura 14. Mapa geológico da mina Cruzeiro – folha 1, com a representação do canal amostrado	86
Figura 15. Difrátograma da fração argila da mina Sartori	89
Figura 16. Difrátograma da fração argila da mina Cruzeiro	89
Figura 17. Difrátograma das amostras totais das minas Sartori e Cruzeiro	91
Figura 18. Difrátograma do rejeito de diabásio	91
Figura 19. Difrátograma do basalto utilizado como padrão químico	92
Figura 20. Difrátograma do minério de manganês	92
Figura 21. Fotomicrografias da amostra Sartori	95
Figura 22. Fotomicrografias da amostra Cruzeiro	98
Figura 23. Distribuição granulométrica das matérias-primas submetidas a diversos tipos de moagem	100
Figura 24. Análise granulométrica, feita em sedigráfo, da argila Sartori e do rejeito de diabásio	102
Figura 25. Curva de gresificação da argila Sartori com sucessivas adições de rejeito de diabásio	109
Figura 26. Comportamento da TRF e AA da argila Sartori e de suas misturas com rejeito de diabásio em diversas temperaturas de queima	109
Figura 27. Curva de gresificação da argila Cruzeiro com adições de rejeito de diabásio	111
Figura 28. Comportamento da TRF e AA da argila Cruzeiro e de suas misturas com rejeito de diabásio em diversas temperaturas de queima	111
Figura 29. Curva de gresificação da amostra Sartori e de suas sucessivas adições de basalto padrão do laboratório de Geoquímica	112
Figura 30. Comportamento da TRF e AA da argila Sartori e de suas misturas com basalto padrão do laboratório de Geoquímica em diversas temperaturas de queima	112
Figura 31. Curva de gresificação da amostra Cruzeiro e de suas sucessivas adições de basalto padrão do laboratório de Geoquímica	114
Figura 32. Comportamento da TRF e AA da argila Cruzeiro e de suas misturas com basalto padrão do laboratório de Geoquímica em diversas temperaturas de queima	114
Figura 33. Curva de gresificação da amostra Sartori e de suas sucessivas adições de minério de manganês	116

Figura 34. Comportamento da TRF e AA da argila Sartori e de suas misturas com minério de manganês em diversas temperaturas de queima_____	116
Figura 35. Curva de gresificação da amostra Cruzeiro e de suas sucessivas adições de minério de manganês_____	118
Figura 36. Comportamento da TRF e AA da argila Cruzeiro e de suas misturas com minério de manganês em diversas temperaturas de queima_____	118
Figura 37. Difrátogramas de algumas amostras queimadas em várias temperaturas_____	126
Figura 38. Fotografia dos corpos-de-prova após o ataque químico_____	131
Figura 39. Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura usando elétrons secundários da amostra Cruzeiro_____	133
Figura 40. Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura usando elétrons secundários das amostras M3/1070°C, M7/1070°C, Sartori/1030°C_____	135
Figura 41. Fotografia dos corpos-de-prova polidos das amostras Sartori e Cruzeiro_____	136
Figura 42. Fotografia dos corpos-de-prova polidos das amostras M1, M2 e M3_____	137
Figura 43. Fotografia dos corpos-de-prova polidos das amostras M4, M5 e M6_____	137
Figura 44. Fotografia dos corpos-de-prova polidos das amostras M7, M8 e M9_____	138
Figura 45. Fotografia dos corpos-de-prova polidos das amostras M10, M11 e M12_____	138
Figura 46. Fotografia dos corpos-de-prova das amostras M13, M14 e M15_____	139
Figura 47. Fotografia dos corpos-de-prova das amostras M16, M17 e M18_____	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Confronto dos requisitos tecnológicos previstos nas normas ISO 13006 e ABNT–NBR 13818/1997 para placas cerâmicas Bla_____	23
Tabela 2. Esquema simplificado do empilhamento estratigráfico da Bacia do Paraná na região estudada no estado de São Paulo_____	27
Tabela 3. Óxidos metálicos calcinados_____	31
Tabela 4. Transformações de alguns argilominerais em várias temperaturas – duas horas de aquecimento_____	52
Tabela 5. Composição das misturas, percentuais em massa de matéria-prima_____	72
Tabela 6. Quadro de siglas da litologia das amostras MASBAS_____	79
Tabela 7. Agrupamento baseado na análise química, com a litologia predominante das amostras Sartori e Cruzeiro (MASBAS) e as médias das variáveis dos grupos_____	81
Tabela 8. Agrupamento baseado nas propriedades físicas, com a litologia dominante das amostras Sartori e Cruzeiro (MASBAS), médias e desvios padrões das variáveis_____	83
Tabela 9. Análise química dos elementos maiores das amostras das minas Cruzeiro, Sartori e basalto padrão, valores em porcentagem_____	87
Tabela 10. Fração menor e maior que 2µm das amostras Sartori e Cruzeiro_____	88
Tabela 11. Média das variáveis físicas analisadas dos corpos-de-prova de várias amostras, quando secos, queimados a 1030°C, 1050°C e 1070°C, bem como a pressão de prensagem exercida para obtê-los_____	104
Tabela 12. Carga de ruptura das amostras no ensaio de resistência à flexão em três pontos_____	120
Tabela 13. Módulo da tensão de resistência à flexão média e mínima das amostras_____	121
Tabela 14. Absorção de água média e máxima das amostras_____	122
Tabela 15. Absorção de água, porosidades aparente, fechada e total, densidades aparente e real das amostras Cruzeiro e M3 queimadas a 1030°C e 1070°C, respectivamente_____	124

Tabela 16. Quadro da classe de limpabilidade da amostra M3 queimada a 1070°C frente a diversos agentes manchantes_____ **129**

Tabela 17. Quadro da classificação da amostra M3 queimada a 1070°C quanto sua resistência ao ataque químico_____ **130**

Tabela 18. Valores médios das propriedades físicas e da análise química de 110 amostras da Formação Corumbataí analisadas no projeto MASBAS _____ **152**

RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados, acompanhado das discussões apropriadas, referentes à pesquisa que objetivou viabilizar a utilização das argilas da Formação Corumbataí da região de Rio Claro (São Paulo – Brasil) como principal matéria-prima em formulações de massa cerâmica, para obtenção de um produto com as principais características do grés porcelanato.

As matérias-primas utilizadas nas misturas são argilas da Formação Corumbataí provenientes das minas Sartori e Cruzeiro, um material de granulometria mais grossa rejeito de exploração de diabásio, basalto padrão do laboratório de Geoquímica e minério de manganês. Foram estudadas as possíveis adequações do processo, a fim de se obter produtos com propriedades do grés porcelanato, usando argilas de queima vermelha. Os corpos-de-prova foram produzidos em escala laboratorial, utilizando metodologia de produção de grés porcelanato tradicional, combinada com a usada em placas de revestimento cerâmico da classe BIIb, sendo a principal inovação a utilização da moagem via seca no preparo da massa cerâmica. Os ensaios laboratoriais visam a classificação das matérias-primas e caracterização física e química dos corpos-de-prova. A avaliação consiste em verificar a adequação dos resultados às exigências da norma NBR 13818/1997 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) para produtos da classe BIa. O objetivo foi alcançado em algumas destas misturas, gerando produtos com baixa absorção de água, alta resistência mecânica, grande estabilidade química e agradável efeito estético.

PALAVRAS – CHAVES: argilas, Formação Corumbataí, grés porcelanato, moagem via seca.

ABSTRACT

For this research, clays from Corumbataí Formation were used as the main raw material in the formulation of various mixtures, with the objective of obtaining a ceramic tile with porcelain stoneware characteristics. These mixtures were formulated using clays from the Sartori (Rio Claro-SP) and Cruzeiro (Limeira –SP) deposits, along with diabase waste, basalt and manganese ore. Different process modifications were studied in order to obtain tiles with porcelain stoneware properties, using clays with a high content of Fe_2O_3 . Test samples were produced in laboratorial scale using traditional porcelain stoneware production methodology combined with the method used in BIIB class ceramic floor tiles. Dry milling was the main innovation used to prepare the different mixtures for this study. The laboratorial tests were designed to characterize the raw materials, and to evaluate the physical and chemical properties of the fired test samples. The evaluation consisted of verifying the final results in respect to the requirements of Brazilian Technique Norm (ABNT – NBR 13818/1997) for BIa class ceramic tiles. The objective of this research was realized in that some experimental mixtures produced tiles with low water absorption, high mechanical strength and chemical stability, while being aesthetically pleasing at the same time.

KEY WORDS: clays, porcelain stoneware, Corumbataí Formation, dry milling.

1 INTRODUÇÃO

As atividades de pesquisa se inserem na Linha de Pesquisa “Metalogênese - Qualidade em Cerâmica”, coordenada pelo professor Dr. Sebastião Gomes de Carvalho. A Linha de Pesquisa “Qualidade em Cerâmica”, antigamente denominada “Qualidade em Cerâmica Vermelha”, foi criada em 1995 pelo Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM) do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) na Universidade Estadual Paulista (UNESP) de Rio Claro, por levar em consideração a tendência mundial de substituição de matérias-primas metálicas por não metálicas (em consonância com a constatação de que nos países mais desenvolvidos, o montante monetário resultante da utilização de matérias-primas não metálicas superou o dos minerais metálicos há muitos anos (GOMES, 1990), tendência esta também constatada no Brasil, embora de maneira tímida quando comparada com países mais desenvolvidos) e, principalmente, pelo fato de existir na região de Rio Claro o maior pólo cerâmico do Brasil, o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, responsável pela produção de mais da metade das placas cerâmicas para revestimentos consumidas em nosso país.

A implantação da Linha “Qualidade em Cerâmica” iniciou-se com o projeto “Qualidade em Cerâmica Vermelha” coordenado pelo Prof. Dr. José Vicente Valarelli (Fundação de Amparo a Pesquisa - FAPESP, processo nº 95/6166-5). A esse projeto somam-se vários outros - como, por exemplo, “Otimização de Matéria-prima para Cerâmica Vermelha”, também coordenado pelo Prof. Dr. José Vicente Valarelli (PADCT III, processo nº 62.0122/97-8) e “Melhoria da Qualidade das Massas Cerâmicas Básicas Fornecidas pela UNICER” (MASBAS), coordenado pelo Dr. Luiz Renato Grigoletto, diretor da empresa UNICER (CNPq/PADCT III/RHAE, processo nº 610037/98-6) - que nortearam e norteiam a realização de dissertações de mestrado e de teses de doutorado. Atualmente, há um grupo de pesquisadores de diferentes áreas no DPM que visa contribuir para o desenvolvimento do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.

O grupo de pesquisa é composto por pesquisadores de várias especialidades e está motivado pela crescente necessidade, por parte do setor produtivo, em agregar tecnologia aos seus produtos com o intuito de diminuir perdas ou otimizar o processo por questões de mercado. Dessa forma atua em conjunto com o setor

empresarial ceramista, principalmente através do laboratório do Centro de Inovação Tecnológica em Cerâmica (CITEC) do Centro Cerâmico do Brasil (CCB) com o qual mantém convênio, e com outras instituições de pesquisa e ensino (USP, IPT, UFSCar, IG, IPEN, CPRM, etc.).

A preocupação com o desenvolvimento tecnológico da indústria de placas cerâmicas no Brasil tem sido uma constante nos últimos 40 anos, acompanhando o progresso do setor desencadeado pelo esforço do Sistema Nacional de Habitação no final da década de 60. De um lado, as indústrias do setor investiram importando tecnologia de ponta para produzirem pisos equiparáveis aos oferecidos no mercado internacional; de outro lado, grupos de pesquisadores de diversos centros de pesquisa desenvolveram e acumularam conhecimento sobre as matérias-primas minerais nacionais e os processos de produção de placas cerâmicas. Do esforço geral resultou a atual posição de quarto produtor e quarto exportador mundial que o Brasil ocupa hoje.

O Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes começou suas atividades em 1918 com fábricas familiares de manufatura de telhas paulistas e francesas. Nas décadas de 50 e 60 passou a fabricar os chamados lajotões, peças de 30x30 cm, extrudadas e queimadas em fornos intermitentes. Somente em 1986, a produção de placas esmaltadas iniciou-se, sendo até os dias atuais o produto produzido pelas fábricas da região. Estas, excluindo apenas duas indústrias, utilizam como única fonte de matéria-prima as argilas da Formação Corumbataí, que são moídas via seca e queimadas pelo processo de monoqueima rápida, com temperaturas máximas que variavam entre 1080 e 1120°C com tempos de 35 a 45 minutos (SOUZA et al., 1997). Atualmente, as indústrias do Pólo já reduziram este tempo para 25 a 35 min.

Na região concentram-se 45 indústrias de placas cerâmicas para revestimento, que produzem mais da metade das placas consumidas no Brasil, articuladas em uma associação regional, a Associação Paulista das Cerâmicas de Revestimento (ASPACER), que coordena as ações das indústrias cerâmicas, motivadas pelo fato da potencialidade das matérias-primas da Formação Corumbataí serem praticamente ilimitadas e com ótima localização, como pode ser visto na figura 1.

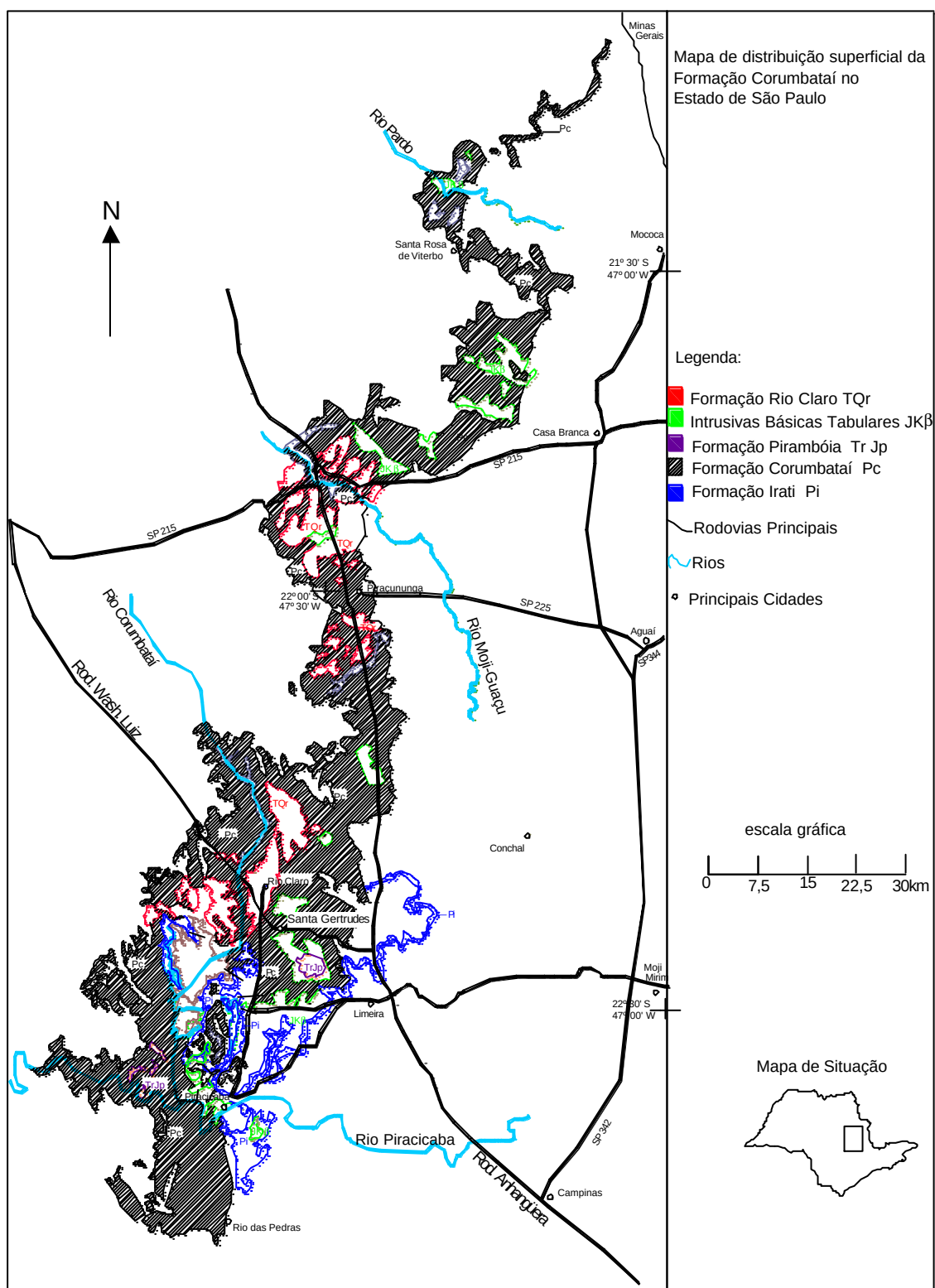


Figura 1. Mapa de distribuição superficial da Formação Corumbataí no Estado de São Paulo (Fonte: SÃO PAULO, 1981, v. 2).

A Formação Corumbataí (figura 1) é uma unidade geológica, que aflora na Depressão Periférica Paulista, composta por siltitos e argilitos arroxeados, verdes, castanhos e chocolate, com intercalações de arenitos e calcarenitos, configurando estrutura rítmica. São muito comuns os leitos de sílex, níveis de coquina ou “bone bed” e de concentração de material fosfático. Esta formação geológica recobre concordantemente a Formação Irati, que é composta por um pacote de rochas carbonáticas magnesianas (dolomitos), sucedido por folhelhos negros, em geral pirobetuminosos, normalmente com nódulos e lentes de sílex. Recobrando a Formação Corumbataí aparece a Formação Pirambóia, constituída predominantemente por arenitos fluviais a eólicos, sendo que estas Formações são recobertas de maneira descontínua e indiscriminada pelos sedimentos poucos litificados, predominantemente arenosos da Formação Rio Claro (SÃO PAULO, 1981, v.1).

Os estudos petrográficos e tecnológicos da Linha “Qualidade em Cerâmica” têm mostrado sistematicamente que a Formação Corumbataí apresenta variações mineralógicas na vertical e na horizontal, resultantes dos processos sedimentares, diagenéticos e metamórficos/hidrotermais causados pela colocação de *sills* e/ou diques de diabásio (Formação Serra Geral) e, principalmente, intempéricos. Dessa forma, aparecem nas jazidas, níveis relativamente mais plásticos, mais refratários, mais fundentes, mais duros, mais moles, mais arenosos, mais carbonáticos e com propriedades de defloculação bem diferentes. A presente dissertação surge da necessidade de se entender melhor o comportamento físico-químico da matéria-prima oriunda da Formação Corumbataí, utilizada na fabricação de placas cerâmicas e da necessidade de desenvolver produtos com menor porosidade, maior resistência mecânica e estabilidade química, a custos baixos. Nesse contexto, investiga-se a possibilidade da obtenção do grés porcelanato, por via seca, tendo como base matéria-prima oriunda da Formação Corumbataí da região de Rio Claro–SP.

O grés porcelanato é um produto que tem a capacidade de se transformar continuamente mediante a novos processos produtivos e a novas técnicas decorativas, assumindo aspecto sempre diverso e dotado de forte característica técnica e estética. Orientado para a reprodução de rochas naturais coloridas, como o granito e o mármore, pode assumir efeitos particulares especiais, como transparência ou até efeitos tridimensionais dificilmente imitáveis (BIFFI, 1997).

A produção e consumo de grés porcelanato vem aumentando mundialmente. Atualmente no Brasil, apesar do percentual de produção ainda ser modesto em

relação ao total da produção nacional de placas cerâmicas produzidas, existe uma grande perspectiva de aumento. Este aumento está relacionado com a grande aceitação do mercado consumidor, devido à boa variedade nos processos produtivos e às técnicas de decoração, na obtenção de produtos de alta característica técnica e estética, com custo razoável.

Motta et al (2002) faz uma análise das matérias-primas para produção de grés porcelanato no Brasil considerando a demanda atual e a projeção para o futuro, percebendo uma deficiência no abastecimento de feldspatos e argilas plásticas de queima branca, principais componentes da massa. Pesquisas em busca destas matérias-primas estão sendo realizadas, porém não estão sendo descobertas novas reservas significativas de argilas plásticas (nas regiões sul e sudeste do Brasil) de qualidade semelhante como às provenientes da Ucrânia, Inglaterra, Estados Unidos e Alemanha e não há garantias de que as novas jazidas de feldspatos serão suficientes para atender a demanda do mercado.

No Brasil, há escassez de informações técnicas sobre o processo de produção e propriedades do referido produto, sendo assim, existe um amplo campo para estudo de matérias-primas nacionais e adequação de processos compatíveis com a realidade do país (MENEGAZZO et al., 2000).

Viabilizando-se a confecção de grés porcelanato, por via seca, tendo as matérias-primas oriundas da Formação Corumbataí como base da massa cerâmica, será possível a produção de placas, de alta qualidade, a preços muito inferiores aos atuais, tornando-os acessíveis às classes de renda menores e altamente competitivos para o mercado externo.

A pesquisa de produção de grés porcelanato por via seca, para a região, justifica-se, também, pela dificuldade de defloculação apresentada pelas argilas da Formação Corumbataí, especialmente as mais alteradas que apresentam maior plasticidade. Por outro lado, os testes preliminares executados em laboratório demonstram que é possível a obtenção de placas cerâmicas, com absorção de água inferior a 0,5% e sem deformação significativa, usando exclusivamente argilas da Formação Corumbataí cominuídas via seca e queimadas a temperaturas inferiores a 1200°C (GRIGOLETTO, 2001).

A cor vermelha da matéria-prima, proveniente da Formação Corumbataí, causada pelo alto teor de ferro, apresenta apenas limitações para alguns métodos de decoração, certamente solucionáveis ou contornáveis, uma vez que na Itália

(*gres rosso*) e Espanha, há mais de uma década, já se produz placas cerâmicas de baixa absorção de água (< 3.0%), tendo como base matérias-primas similares as provenientes da Formação Corumbataí.

Outro problema a ser enfrentado por este novo tipo de produto seria sua terminologia, pois ao levar em conta a definição no dicionário do termo “grés” acrescido do adjetivo “porcelanato”, a placa cerâmica teria que ter três características principais: total ausência de porosidade (pelo menos a aberta), pois se trata de um produto impermeável, cor de queima branca ou colorida artificialmente e ser obtido utilizando uma composição baseada em uma mistura triaxial de caulim – quartzo – feldspato (VILCHES, 2002), ou seja, mesmo apresentando qualidades técnicas similares ao grés porcelanato, a placa não poderia ser denominada assim, Vilches (2002) sugere que se use o termo grés vermelho de muita baixa absorção de água. Vale ressaltar que, até o presente momento, as normas técnicas, tanto nacionais como internacionais, não se referem a nenhuma terminologia e, sim, classificam as placas cerâmicas quanto seu processamento e sua absorção de água, o termo grés porcelanato é comercial.

2 OBJETIVO

Tendo em vista o rápido crescimento do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes e as expectativas do mercado consumidor por variabilidade de produtos de qualidade, esta dissertação tem por objetivo apresentar o resultado do estudo da **viabilidade da utilização das argilas da Formação Corumbataí como matéria-prima base na formulação de massas cerâmicas e, através do processo de moagem via seca, obter um produto com características de grés porcelanato**. Para tal finalidade utilizou-se dos dados gerados por outros trabalhos desenvolvidos, principalmente no DPM - IGCE da UNESP de Rio Claro, sobre a composição e o comportamento das argilas da Formação Corumbataí. Também, realizaram-se estudos sobre outras possíveis matérias-primas para a massa cerâmica e uma adaptação do processo industrial para uma metodologia laboratorial levando-se em conta as características da matéria-prima da região, por exemplo, a viabilidade da moagem via seca, por causa de problemas de deflocação das argilas sem, contudo, perder as características de grés porcelanato.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Grés porcelanato

As normas para classificação de placas cerâmicas para revestimento são baseadas no método de produção e na absorção de água (AA) do produto acabado. O grés porcelanato se enquadra no grupo Bla, isto é, aquele que é obtido pelo processo de prensagem (B) e se trata de um produto de baixíssima absorção de água - inferior a 0.5% (Ia).

O grés porcelanato advém de um produto anteriormente fabricado chamado grés químico, produto de pequeno formato, cujo processo de fabricação não é mais utilizado. Seu nome é derivado de “grés”, denominação de material cerâmico de estrutura compacta, característica de uma fase cristalina dispersa em uma fase vítrea e, “porcelanato” se refere à característica técnica dos produtos chamados de porcelana (BIFFI, 1997). Entende-se por esta fase vítrea um material “sólido” sem estrutura cristalina ordenada, também conhecida como material amorfo, outros autores entendem que vidro se trata de um líquido de altíssima viscosidade.

Este produto adotou suas características atuais (formato, espessura e acabamento superficial por polimento) na década de 70 no distrito de Sassuolo na Itália. Nessa época, a maior parte das empresas estava passando por uma transformação tecnológica, mudando suas instalações de massa vermelha para branca, adotando linhas de monoqueima, inserindo fornos a rolo, otimizando a prensagem com as prensas hidráulicas e, ao mesmo tempo, vários fabricantes viram neste produto um potencial sucesso comercial devido a sua ampla possibilidade de decoração (VILCHES, 2002).

A definição comercial de grés porcelanato é: placa cerâmica para revestimento cuja principal característica é AA abaixo de 0.5% (grupo Bla), apresentando até valores inferiores a 0.1%. Essa baixíssima porosidade vem acompanhada por outras propriedades, como a alta resistência mecânica, alta dureza, alta resistência ao risco em produtos não polidos, ao ataque químico, ao manchamento, ao choque térmico, à gretagem em produtos esmaltados, à abrasão, ao gelo e sua dilatação térmica, geralmente, enquadra-se entre 7.0 e $7.5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,

mas nunca superior a $9 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$. A tabela 1 apresenta as exigências das normas técnicas International Standard Organization (ISO) 13006 e da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) - Norma Brasileira (NBR) 13818/1997 para este tipo de produto.

Tabela 1. Confronto dos requisitos tecnológicos previstos nas normas ISO 13006 (BIFI, 1997) e ABNT–NBR 13818/1997 (ABNT, 1997) para placas cerâmicas Bla.

REQUISITOS TECNOLÓGICOS	ISO 13006	NBR 13818/1997
Absorção de água, média (%)	$\leq 0,5$	$\leq 0,5$
Absorção de água, valor máximo individual (%)	0,6	0,6
Carga de ruptura (N), espessura $\geq 7,5\text{mm}$	≥ 1300	≥ 1300
Carga de ruptura (N), espessura $< 7,5\text{mm}$	≥ 700	≥ 700
Módulo de Resistência à Flexão (Mpa), média	≥ 35	≥ 35
Módulo de Resistência à Flexão (Mpa), valor mínimo	32	32
Resistência à abrasão profunda, não esmaltado (mm^3)	≤ 175	≤ 175
Resistência à abrasão superficial, esmaltado (PEI)	A declarar	A declarar
Coeficiente de dilatação térmica	Por acordo	Por acordo
Resistência ao choque térmico	Por acordo	Por acordo
Resistência ao congelamento	exigida	Por acordo
Coeficiente de atrito	A declarar	A declarar
Resistência ao Gretamento	Não gretar	Não gretar
Expansão por umidade	Por acordo	Por acordo
Dureza Morhs	Por acordo	Por acordo
Resistência ao impacto	Por acordo	Por acordo
Resistência ao manchamento, esmaltado	$\geq$ classe 3	$\geq$ classe 3
Resistência ao manchamento, não esmaltado	A declarar	A declarar
Resistência ao ataque químico, esmaltado	$\geq$ GB	$\geq$ GB (*)
Resistência ao ataque químico, não esmaltado	$\geq$ UB	$\geq$ UB (*)
Resistência ao ataque químico de ácidos e álcalis de baixa concentração		A declarar
Resistência ao ataque químico de ácidos e álcalis de alta concentração		A declarar

(*) resistência a agentes químicos de uso doméstico e para tratamento em piscinas

A classificação da resistência ao manchamento se refere à facilidade de remoção das manchas. Os corpos-de-prova são submetidos progressivamente a processos de limpeza até que a mancha seja removida, sendo, a placa cerâmica classificada pelo último processo de limpeza empregado. Quanto maior for a facilidade de remoção das manchas, maior será o número da classe. As classes de resistência ao manchamento são:

- ↪ Classe 5: máxima facilidade de remoção de mancha, a mancha é removida após lavagem dos corpos-de-prova com água quente por 5 min;
- ↪ Classe 4: remoção da mancha com produto de limpeza fraco em água corrente (detergente de pH neutro e bucha macia);
- ↪ Classe 3: remoção com produto de limpeza forte (sabão abrasivo com pH entre 9 e 10 e escova rotativa por 2 min);
- ↪ Classe 2: remoção com imersão em solução de ácido clorídrico 3% (v/v) por 24h;
- ↪ Classe 1: mancha não removida.

A resistência ao ataque químico é expressa por letras, onde a primeira se refere a esmaltação ou não da placa cerâmica (G ou U), a segunda letra da concentração do agente químico (H ou L) e a última pela classe de resistência química (A, B ou C). Os significados destas letras são:

- ↪ U: produto não esmaltado (unglazed);
- ↪ G: produto esmaltado (glazed);
- ↪ H: agentes químicos de alta (high) concentração;
- ↪ L: agentes químicos de baixa (low) concentração;
- ↪ A: alta resistência química (em placas não esmaltadas se refere a efeitos não visíveis após os testes com as soluções agressivas);
- ↪ B: média resistência química (efeitos visíveis no lado do corte das placas não esmaltadas);
- ↪ C: baixa resistência química (efeitos visíveis na superfície, no lado sem corte e no lado com corte da peça não esmaltada).

Portanto, a norma ABNT 13818/1997 exige que as placas cerâmicas tipo B1a apresentem resistência ao ataque químico alta ou média frente aos agentes de uso doméstico e para tratamento em piscinas.

Em uma análise comparativa das propriedades do grés porcelanatos brasileiros, italianos e espanhóis, Menegazzo (2001) constatou que os produtos nacionais têm uma qualidade técnica igual e muitas vezes superior aos produzidos nos outros dois países, que se destacam no setor de revestimentos cerâmicos.

3.1.1 Panorama mercadológico do grés porcelanato

De acordo com Lemos e Vivona (1997) em “Visão estratégica do Setor de Revestimentos Cerâmicos, Mercadológica e Tecnológica, em busca da Consolidação da Competitividade Internacional” os principais produtores mundiais de grés porcelanato e o seu número aproximado de empresas são: a Itália (superior a 30 empresas); China (superior a 30 empresas); Taiwan (superior a 20 empresas); França e Alemanha (superior a 7 empresas); Malásia (superior a 5 empresas); Tailândia, Indonésia, Espanha e Índia (superior a 4 empresas); Polônia, República Tcheca e Eslovênia, Turquia, Coreia do Sul, Japão, Filipinas, Sri Lanka, Argentina, USA, Venezuela, Brasil e Marrocos (inferior a 4 empresas).

De acordo com Biffi (1997) a Itália produziu em torno de 96 milhões de m² de grés porcelanato em 1996, correspondendo a 17,15% de toda produção italiana de placas cerâmicas para revestimento. Sendo que a capacidade de produção italiana seria cerca de 110 milhões de m² e a estimativa da produção mundial seria de 400 milhões de m² neste mesmo ano. Já, Biffi (1999) apud Leonelli et al. (2001) relata que a produção mundial de grés porcelanato corresponde a 33% do mercado de revestimentos cerâmicos, com 119.5 Mm² vendidos em 1997 e 163.8 Mm² em 1998.

Segundo a 20^a. pesquisa estatística nacional italiana realizada pela Associazione Nazionale dei Produttori di Piastrelli di Ceramica e di Materiali Refrattari (Assopiastrelle), a Itália, o maior produtor mundial, atingiu uma produção de 119 milhões de m² no ano de 1997, e de 176.8, 218.5, 268.5 Mm² em 1998, 1999 e 2000, respectivamente (MENEGAZZO et al., 2000; PASCHOAL; MENEGAZZO, 2001; SAVARONI; BIFFI, 2001). Ocorrendo um grande crescimento na produção do grés porcelanato esmaltado (25, 56, 91 e 125 milhões de m² nos anos de 1997, 1998, 1999 e 2000), o que corresponde, atualmente, a mais da metade da produção de placas cerâmicas do país.

A produção espanhola também está em pleno crescimento, no ano de 1995 a produção foi de 13.8 milhões de m², atingindo o valor de 34.4 milhões de m² em 2000, equivalente a 5.5% de sua produção nacional (PASCHOAL; MENEGAZZO, 2001).

No Brasil, no ano de 1999, a produção de grés porcelanato foi de 3,4 milhões de m² (0,8% da produção total nacional de placas cerâmicas) e em 2000 de 4 milhões de m² (0.9%). Existindo a expectativa de aumento dessa produção, pois muitas empresas iriam iniciar sua produção no ano de 2001 e outras estudam a possibilidade de implementação deste produto (MENEGAZZO et al., 2000; PASCHOAL; MENEGAZZO, 2001).

3.2 Matérias-primas

3.2.1 Formação Corumbataí

A Formação Corumbataí faz parte da grande Bacia do Paraná, cuja extensão de área totaliza 1.700.000 Km² e se estende pelos países Brasil, Paraguai, Argentina e Uruguai. A porção brasileira corresponde a aproximadamente 60% do total da bacia e se localiza nos estados da região Sul, sul e leste do Mato Grosso do Sul, sul de Goiás, sul de Minas Gerais e São Paulo (área coberta 160.000Km²).

A bacia sedimentar do Paraná é composta por diversas unidades geológicas, sedimentadas em vários ciclos ocorridos em diferentes épocas (FÚLFARO, 1972 apud THOMAZELLA, 1999). A coluna litoestratigráfica da região estudada e seus arredores, é apresentada na tabela 2.

A Formação Corumbataí sobrepõe-se à Formação Aquidauana/Itararé, separada pelas Formações Tatuí e Irati. É formada por sedimentos pelíticos costeiros e plataformais. Seus principais argilominerais são illita e esmectita, que podem se degradar em caulinita por processos de lixiviação supérgena (SOUZA et al., 1997).

Tabela 2. Esquema simplificado do empilhamento estratigráfico da Bacia do Paraná na região estudada no estado de São Paulo (modificado: THOMAZELLA, 1999).

GRUPO	FORMAÇÃO	IDADE
Aluviões		Recente
	Formação Rio Claro	Quaternário/Terciário Superior
	Formação Serra Geral	Cretáceo
Grupo São Bento	Formação Botucatu	Jurássico/Cretáceo
	Formação Pirambóia	Triássico
Grupo Passa Dois	Formação Corumbataí	Permiano Superior
	Formação Irati	Permiano Superior
Supergrupo Tubarão	Formação Tatuí	Permiano
	Subgrupo Itararé	Carbonífero

Segundo Thomazella (1999) os valores relativamente altos de magnésio das argilas da região se devem a um conjunto de fatores, tais como, sua presença na estrutura da clorita, illitas com algum magnésio, e possíveis interestratificados com camadas de brucita. Dados mais recentes mostram que o magnésio está presente na illita, carbonatos (em certos níveis), biotita detrítica (normalmente menos de 1%), clorita em pequena porcentagem (a não ser nos níveis mais basais), vermiculita e interestratificados.

Christofoletti et al. (2002) correlacionaram a estratigrafia de seções colunares de nove minas do vale do rio Corumbataí – Rio Claro/SP, identificando quatro assembléias de fácies (siltito alterado, siltito intercalado, siltito laminado, siltito maciço). Estas minas fazem parte da Formação Corumbataí e são provedoras de matéria-prima para indústria de placa cerâmica do Pólo de Santa Gertrudes/SP. Na parte sul da seção estudada, que abrange as minas do Coxo, Estrela D'Alva, Almeida, Sartori e Paterzani, ocorre um espessamento da camada de siltito maciço, acontecendo o contrário com o siltito intercalado que é mais espesso na porção norte, minas Bela Vista, Ferreira, EW, Jacutinga. Os autores também analisaram algumas propriedades físicas na caracterização de placas cerâmicas destas assembléias, concluindo que os siltitos maciços tendem a apresentar um comportamento mais fundente que o intercalado. Já os siltitos laminados ocorrem em toda seção em grande espessura e apresentam “bons resultados cerâmicos”. Numa análise ambiental de formação, a seção analisada mostra tendências de um

ambiente marinho plataformar, sendo que sua granulometria aumenta da base para o topo. Ou seja, primeiro ocorreu a sedimentação por processos de maré de baixa energia ou decantação (siltito maciço), posteriormente processos de maré baixa em um nível mais raso com laminação incipiente (siltito laminado) e finalmente por maré de alta energia ou até ondas nas porções mais rasas dominadas por fácies arenosas (siltito intercalado).

Na região de Rio Claro, as minerações estão em crescimento, atingindo uma produção superior a 1 milhão de toneladas por ano (FARINACCIO et al., 1998). A maioria dos depósitos explorados corresponde a porções basais da Formação Corumbataí, que são menos alteradas e contêm feldspatos, carbonatos, hematita e traços de magnetita, suas cores são cinza-escuros ou arroxeadas; porém os pacotes mais ao topo também são minerados (Ajapi) e apresentam uma maior concentração de ferro e sua cor já é mais avermelhada (CHISTOFOLETTI et al., 1997 apud FARINACCIO et al., 1998; GASPAR JÚNIOR et al., 1997).

As indústrias do pólo cerâmico de Santa Gertrudes se caracterizam pela utilização de apenas 1 tipo de matéria-prima na massa, moída a seco. As argilas advindas da Formação Corumbataí, como todas as matérias-primas naturais sofrem uma variação em sua composição química/mineralógica, devido à sua diagênese e aos vários processos naturais por elas sofridos (deposição, lixiviação, alteração, etc.), o que acarreta diferenças entre as argilas e nas propriedades das placas cerâmicas. Portanto, é extremamente importante o estudo dos diferentes níveis e tipos de argilas, a fim de selecionar, os mais adequados, para a produção de um determinado tipo de produto.

No trabalho de Fernandes et al. (1998) são apresentados resultados destas características tecnológicas e de sua possível relação com as características químicas, mineralógicas e texturais das argilas estudadas da região de Santa Gertrudes. A interação entre as diversas argilas componentes da massa produz reações que provocam resultados diversos do esperado pelas características individuais. Este mesmo estudo demonstrou de forma evidenciada que as empresas cerâmicas que empregam argila de uma só mina no processo de fabricação de placas cerâmicas não estão utilizando simplesmente uma argila individual mas, sim, uma composição cerâmica balanceada constituída de vários argilominerais, que estão presentes na mesma mina em níveis de profundidade diferentes, com cada uma apresentando características próprias.

Dentre as argilas da região de Santa Gertrudes as que apresentam uma maior relação illita/caulinita e menor teor de quartzo livre tendem a serem mais fundentes, ocorrendo maior incidência de fase vítrea nos corpos de prova, quando submetidos a ciclos de queima rápidos (SANTOS et al., 1999).

Moreno, M.M.T. et al. (2000c) tentaram correlacionar as análises químicas com as principais análises físicas para a caracterização de placas cerâmicas de 98 amostras advindas da Formação Corumbataí, mais precisamente, a relação entre a porcentagem de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e a soma de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$ com absorção de água e resistência à ruptura de corpos de prova queimados a temperaturas de 1070°C e 1120°C . Concluíram que existe uma certa faixa restrita em gráfico binário das relações químicas onde se encontram as amostras que pertencem ao grupo BIIb ($6.0 < \text{AA} < 10.0$), pela classificação da norma ABNT-NBR 13817/1997 sobre placas cerâmicas para revestimento. Porém, este parâmetro de classificação não é muito preciso devido às grandes variações mineralógicas sofridas pelas matérias-primas vermelhas, que nem sempre são refletidas em sua análise química e, também, encareceria o custo se ocorresse a substituição do ensaio de AA propriamente dito pela análise química para se obter uma noção menos precisa da própria. Mas, este tipo de correlação pode ser importante como orientador em blendagens de argilas.

Também evidenciando esta diferenciação entre os níveis, Masson et al. (2000) e Christofolletti et al. (2001) fizeram um mapeamento regional e local da Formação Corumbataí, caracterizando as minas Cruzeiro, Bela Vista e Tute - minas posicionadas ao longo da principal faixa de afloramento explorada pelas indústrias de placas cerâmicas para revestimento da região - em função da caracterização tecnológica e correlacionando com seus aspectos geológicos/litofaciológicos.

Foi feito um agrupamento por estes autores de litofácies delimitadas por assembléias de fácies: *A* – argilosas; *B* – areno-pelíticas; *C* – moderadamente arenosas; e *D* – muito arenosas. O índice *c* foi usado para indicar a presença de carbonato (MASSON et al., 2000). As litofácies pelíticas (assembléia *A*) não carbonáticas apresentam valores de AA menores e de tensão de ruptura à flexão (TRF) e retração linear de queima (RLQ) maiores. Localmente, as litofácies areno-pelíticas (*B*) possuem estas mesmas características, mas, em geral, seus resultados são regulares a ruins, principalmente se são carbonáticas. A assembléia *Cc* (moderadamente arenosas) foi responsável pelos maiores valores de AA e menores de TRF e RLQ e a *D* não permitiu sequer a preparação dos corpos-de-prova

(CHRISTOFOLETTI et al., 2001). As assembléias mais pelíticas são geralmente recobertas por níveis mais arenosos nas minas Cruzeiro e Bela Vista, aparecendo veios de carbonato discordantes, já a mina Tute apresenta seus níveis arenosos na base do pacote. Outros fatores apontados como geradores de heterogeneidade são os processos de alteração recente.

Gaspar Júnior et al. (2001) fizeram a caracterização de outra mina de argila da Formação Corumbataí, que também é explorada por uma empresa que fornece matéria-prima para o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, a mina Sartori. Esta mina é composta por uma frente de lavra de 7 metros de altura. A mina foi dividida em três diferentes níveis argilosos (a coleta foi realizada de forma de calha, para garantir maior representatividade nos ensaios): nível basal, nível superior e de uma lente argilosa. Ao contrário dos trabalhos de Cristofolletti et al. (2001) e Masson (2000), os autores concluem que os três níveis apresentam características químico-mineralógica bem semelhantes, o que se reflete nos ensaios físicos realizados para placa cerâmica, sobressaindo o nível superior constituído por um “siltito variando de rósea para amarelo, de granulação muito fina, mais argiloso e plástico, aspecto empastilhado com laminação incipiente (menos laminado que o nível basal), com uma capa de óxido de ferro, apresenta níveis esbranquiçados, devido à alteração de feldspatos” e cortado por pequenas fraturas (GASPAR JÚNIOR et al., 2001, p. 46).

3.2.2 Matérias-primas para fabricação do grés porcelanato.

A composição do grés porcelanato se baseia em uma mistura de caulim, quartzo e feldspato. Atualmente, uma composição característica média deste produto seria 27 a 32% de argila plástica (montmorillonita e illita), 12 a 18% de argila refratária (caulinita), 42 a 48% de feldspato, 5 a 10% de quartzo e 2 a 3% de talco. Estes valores, logicamente, dependem da pureza destas matérias-primas.

Há vários tipos de decorações e efeitos possíveis de se obter nos produtos, para isso, adiciona-se à própria massa, corantes, pigmentos e outros componentes ou ainda aplica-se uma camada de esmalte sob o biscoito (serigrafia).

Na decoração das placas cerâmicas usam-se pigmentos para colorir a massa. Esses pigmentos são classificados como naturais e sintéticos. Dentre os naturais estão a alumina (Al_2O_3), a zirconita (ZrSiO_4) que aumentam o grau de brancura da

massa e a cromita (Cr_2FeO_4), que proporciona tonalidades cinza escura e ao ser adicionada conjuntamente com CoO leva a uma coloração negra. Os sintéticos mais utilizados na produção de grés porcelanato são óxidos metálicos calcinados (MENEGAZZO, 2001). A tabela 3 apresenta estes pigmentos sintéticos e suas respectivas cores desenvolvidas.

Tabela 3. Óxidos metálicos calcinados (fonte: MENEGAZZO, 2001).

Cores	Composição
Gelo	ZrO_2 / ZrO_2 – Praseodímio
Ocre	Cromo – Antimônio – Titânio com estrutura do rutilo – $(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Sb})\text{O}_2$
Marrom	Cromo – Tungstênio – Titânio com estrutura do rutilo – $(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{W})\text{O}_2$
Rosa	Alumina – Manganês – $(\text{Al}, \text{Mn})_2\text{O}_3$
Negro	Espinélio de Ferro-Cromo – $(\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4)$
Verde	Solução sólida de Cromo-Alumina
Azul	Espinélio Cobalto – Alumínio – $(\text{CoAl}_2\text{O}_3)$
Azul	Espinélio Cobalto – Zinco – Alumina – $(\text{Co}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_3$
Turquesa	ZrO_2 – Vanádio

Na tecnologia empregada na produção de grés porcelanato, as matérias-primas utilizadas na formulação precisam apresentar baixíssimos teores de elementos colorantes, tais como ferro e titânio, a fim de obter um biscoito de massa branca, o que facilitaria os futuros processos de decoração. Todavia, estas matérias-primas são mais escassas e nem sempre suas minas se localizam perto do local das indústrias de placas cerâmicas, encarecendo o transporte destas. Por exemplo, a Espanha possui uma maior disponibilidade de argilas de queima vermelha, isto é, com elevado teor de óxidos de ferro, que apresentam características adequadas para a produção de placas, portanto, mais de 90% de seus produtos são feitos com massa vermelha (BARBA et al., 1997); exportando várias matérias-primas para a produção do grés porcelanato de massa branca. Por isso o desenvolvimento de um produto que possa utilizar as argilas vermelhas da região é muito importante.

3.2.3 *Matérias-primas alternativas para a fabricação do grés porcelanato*

As argilas espanholas apresentam teores de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ próximos a 7% e são usadas na fabricação de um produto tradicional denominado grés vermelho cuja absorção de água varia entre 3 e 5%. Peñalver et al. (2001) usando somente estas argilas desenvolveram placas cerâmicas com absorção de água inferiores a 0.5%, decorando-as por esmaltação. As características técnicas, tanto dos suportes como do produto acabado, os classificam como grés porcelanato.

As fases minerais cristalinas determinadas por difração de raios X no biscoito queimado são mulita, quartzo e hematita, em análises de fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura percebe-se que o grés porcelanato desenvolvido de massa vermelha apresenta uma microestrutura mais rica em sílica do que o grés porcelanato de massa branca tradicional, a dureza (Vickers) é um pouco menor nos produtos de massa vermelha e a 1160°C obtêm-se produtos de massa vermelha esmaltados que ao caracterizar sua absorção de água, carga de ruptura, resistência à flexão, coeficiente de dilatação térmica, resistência ao ataque químico e resistência ao manchamento se classificam como grés porcelanato (PEÑALVER et al., 2001).

Thomazella (1999) em sua dissertação de mestrado atenta à similaridade entre a matéria prima de seu material de estudo (argilas da Formação Corumbataí, mina Peruchi, Cordeirópolis – SP – Brasil) com uma argila denominada Moró de idade do Triássico Inferior (localidade de San José de Moró, Comunidade Valenciana – Espanha) estudada por Barba et al. (1997). As análises químicas são parecidas principalmente considerando os teores dos óxidos de silício, ferro e alumínio. A argila Moró é predominantemente illítica, contendo interestratificação com caulinita e às vezes com clorita e seu maior problema são os teores muito variados de quartzo e impurezas carbonáticas. Assim, como as argilas espanholas de queima vermelha, as matérias-primas argilosas da Formação Corumbataí apresentam uma massa específica em torno de 2.02 a 2.16 g/cm³, enquanto as denominadas argilas de queima branca (cauliníticas) possuem uma massa específica em torno de 1.90 g/cm³, isso possivelmente é devido à presença da hematita, cuja densidade é 5.26 g/cm³ (THOMAZELLA, 1999).

Neste mesmo sentido este estudo se justifica, pois ao utilizar as matérias-primas advindas da Formação Corumbataí, já conhecidas pela sua queima vermelha, possivelmente haveria benefícios em relação à diminuição dos custos da

matéria-prima, uma maior simplicidade na preparação das massas, ciclos de queima reduzidos, e melhor resistência antes e após a secagem similarmente ao estudo de Peñalver e colaboradores.

Já existem discussões sobre o fato destas placas serem denominadas de grés porcelanato, uma vez que pelo termo porcelanato, o biscoito queimado necessariamente teria que apresentar coloração branca. Essa discussão, porém, não desmerece o trabalho de Penálver et al. (2001) nem, tampouco, esta pesquisa aqui dissertada, pois estes trabalhos visam produtos que apresentem alta qualidade técnica. Vilches (2002) sugere o termo grés vermelho de muito baixa absorção de água para estes produtos.

Durante a revisão bibliográfica pesquisou-se em vários artigos, possíveis matérias-primas a serem adicionadas às argilas da Formação Corumbataí a fim de modificar e melhorar as propriedades do produto grés vermelho de muito baixa AA, tais como diminuir a retração linear e obter uma maior opção de decoração. E, ainda, estudou-se possíveis alterações no processo, como na prensagem e no ciclo de queima.

Moreno, A. et al. (2000b) fizeram um trabalho cujo objetivo foi determinar a viabilidade de usar fritas como ingredientes das composições de grés porcelanato para atuarem como fundentes e branqueadores durante a coloração das mesmas, sua composição química era composta por SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , CaO e Al_2O_3 . A introdução desta levou a um aumento da proporção da fase vítrea de baixa viscosidade a temperaturas relativamente baixas, elevando a tendência de ocorrer deformação por piroplasticidade e gerando um aumento do volume de porosidade fechada e diminuindo a retração linear.

Tendo em vista que o feldspato é uma importante matéria-prima na fabricação do grés porcelanato, Bozdogan et al. (2000) realizaram um trabalho que propôs algumas técnicas de ensaio confiáveis e não muito caras para caracterizar a fundência e as impurezas de feldspatos alcalinos, que serão levadas para a massa cerâmica.

García-Ten et al. (2000) substitui o feldspato sódico até 8% por espodumênio ($\text{LiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$) como fundente devido à formação de pontos eutéticos comuns a outros componentes da composição de grés, reduzindo a temperatura de queima sem mudar suas propriedades.

Os boratos são utilizados nos esmaltes cerâmicos, devido à sua capacidade de formação de vidro e sua influência nas propriedades dos vidrados, porém estes aumentam a viscosidade das barbotinas. Num estudo feito por Vickery et al. (2000) apud Menegazzo (2001) adicionou-se boratos a uma massa de grés porcelanato moída via seca e concluiu-se que é possível substituir parcialmente os feldspatos por boratos cálcicos e magnesianos, desde que se faça uma seleção cuidadosa do tipo de borato e um ajuste da quantidade a ser adicionada.

Moreno, A. et al. (2000a) também utilizaram óxido de boro como fundente auxiliar nas composições de grés, pelo seu baixo ponto de fusão e concluíram que a presença de boro em pequenas quantidades em materiais cerâmicos de baixa porosidade aumenta a velocidade de gresificação das peças, o que pode levar à diminuição da temperatura máxima de queima ou diminuir o tempo de permanência no forno a temperaturas elevadas. Mas, pode apresentar problemas durante a prensagem e assim provocar defeitos de estabilidade dimensional e em quantidades superiores a 0.9% de ácido bórico, pode alterar a reologia da suspensão do grés.

Bedoni et al. (1999), estudando novos tipos de matérias-primas para a fabricação de grés porcelanato, relatam que a partir de rochas graníticas, advindas de áreas a nordeste de Biellese, beneficiadas por processos de separação por peneiramento, flotação e magnetismo obtém um produto constituído exclusivamente por feldspatos sódico e potássico e quartzo, eliminando as argilas finas e minerais máficos, que possuem poder colorante no material. A área em questão pertence estruturalmente ao domínio dos Alpes Meridionais e representa a porção sudeste do maciço granítico de Biellese.

Leonelli et al. (2001) estudaram a microestrutura e as fases formadas em placas de grés porcelanato produzidos por monoqueima rápida. O objetivo final foi verificar se a adição de cianita, mulita e quartzo (matérias-primas de baixo custo) poderiam melhorar as propriedades mecânicas da placa. Concluíram que ao adicionar 10% de mulita ou cianita a uma formulação base de grés porcelanato melhorava-se as propriedades mecânicas, especialmente a resistência à flexão e à abrasão.

Vários trabalhos citam a adição de certos rejeitos de mineração, os quais não modificariam as propriedades das placas cerâmicas e seria uma possibilidade de diminuir o impacto ambiental, causado por estes. Entretanto, existe a necessidade

de se verificar se a matéria-prima, em questão no artigo, se adequaria em uma formulação de grés porcelanato.

Os basaltos são muito utilizados no pavimento de estradas, são rochas de colorações escuras, formados, principalmente, por plagioclásio cálcico/sódico, piroxênio e magnetita, podendo possuir quantidade apreciável de vidro. Em artigos publicados no 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Maia e Salvetti (2001) e Rebmann et al. (2001) discutem a adição do resíduo de produção de brita em Campo Grande/MS, um pó fino denominado filler de basalto, em massas de tijolos e em massa cerâmica vermelha, respectivamente.

Maia e Salvetti (2001) concluem que adições de 10% de filler de basalto em massas de tijolos, não diminuem significativamente as suas propriedades, deixando os tijolos, somente, mais avermelhados, devido ao alto teor de ferro presente. Rebmann et al. (2001) fazem um estudo mais aprofundado sobre o filler cerâmico, observando, pelas análises térmicas, que este possui característica inerte até 900°C, começa a reagir a 900-1100°C e se funde entre 1150 e 1200°C. Composições com adições de até 30% na massa de lajotas, submetidas à temperatura de queima de até 1100°C, não sofrem mudanças relevantes em relação à massa padrão, obtendo até uma redução na retração linear e no número de trincas geradas durante a secagem e a queima. Também, observou-se a possibilidade de sua utilização como um esmalte rústico quando queimados a 1200°C.

Gaspar Júnior et al. (2002) relatam suas experiências em adicionar 5, 10 e 15% de três granitos de diferentes procedências e de um rejeito de moagem de granulação mais fina de diabásio proveniente da Mineração Cavinato, localizada no município de Limeira – SP, em argilas da Formação Corumbataí advindas da mina Sartori, Assistência – SP, para a fabricação de pisos cerâmicos por via seca. Obtiveram os melhores resultados dos ensaios físicos nas amostras aditivadas com diabásio, obtendo uma melhora na resistência mecânica, diminuição da absorção de água e porosidade aparente, porém na temperatura de queima de 1120°C, os corpos de prova com 10 e 15% de diabásio deformaram, revelando assim o efeito fundente desta matéria prima.

Outras matérias-primas que seriam interessantes em uma mistura com as argilas da região seriam: os fundentes de maciço, depósitos de médio a grande porte, como os granitos da região de Jundiaí e Sorocaba cuja lavra é feita por

desmonte, britagem, moagem e, ocasionalmente, beneficiamento. A moagem geralmente é feita na indústria cerâmica (MOTTA et al., 1998).

Em um artigo, apresentado no 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Oliveira et al. (2000) estudaram as propriedades da ardósia, cujos minerais principais eram muscovita, quartzo e feldspato, para a adição em uma argila usada para a fabricação de cerâmica vermelha quando submetida a processos de moagem a seco, granulada e queimada a 950°C e 1050°C. Neste caso, concluíram que a adição é possível, pois a ardósia não apresenta maiores diferenças em relação às argilas estudadas ao analisar as suas propriedades físicas, como AA (em torno de 17.4% para queima a 950°C e 12.4% a 1050°C), TRF (6.7 MPa a 950°C e 23.7 MPa a 1050°C), retração linear (0.1% a 950°C e 2.8% a 1050°C) e cor de queima (ambas vermelha). Porém, dificilmente atuariam positivamente em uma massa para grés porcelanato, pois estas mesmas propriedades demonstram a sua incompatibilidade com este tipo de placa cerâmica.

3.3 Procedimentos de fabricação

A produção usual de grés porcelanato engloba seleção e dosagem de matérias-primas, moagem via úmido, granulação por spray-drier, estocagem, prensagem (densidade a cru em torno de 2.00 g/cm³), secagem, em alguns casos serigrafia (produto esmaltado), queima (um ciclo de queima característico seria a 1200°C por 50-60 minutos) e polimento. Para se obter os efeitos desejados existem várias técnicas, o grés pode ser esmaltado ou não. Os não esmaltados podem ser polidos ou ainda não sofrer esse tipo de tratamento e serem classificados como produto acabado natural.

3.3.1 Moagem

A moagem é uma das etapas de grande importância no processo cerâmico. Sua finalidade é diminuir o tamanho das partículas e proporcionar uma maior homogeneidade na massa. A distribuição granulométrica e o formato das partículas vão influir no empacotamento das partículas durante a conformação da placa

cerâmica. O tamanho de grão também influi na sinterização, pois quanto menor forem os grãos, maior será sua área específica, aumentando a região de contato entre eles, favorecendo as reações, influenciando positivamente na sinterização.

Existem as moagens via seco e via úmido. Na moagem a seco, as matérias-primas são cominuídas com teores baixos de umidade e, posteriormente, é realizado um ajuste desta umidade usando umidificadores apropriados, onde ocorre, também, a granulação do pó. Na moagem via úmido, geralmente mais efetiva que a via seco, adiciona-se água à massa cerâmica atingindo umidades em torno de 30-35%, realiza-se a moagem e seca-se a barbotina, através de spray-drier ou nebulização.

Visto que o grés porcelanato é um produto que requer uma alta densificação, uma moagem mais efetiva se faz necessária. Sendo a moagem contínua a úmido a mais utilizada para produzir tal produto (MENEGAZZO, 2001).

O moinho utilizado neste tipo de moagem é cilíndrico, semelhante aos moinhos usados na moagem a úmido convencional, porém com um comprimento maior, pois é constituído por três câmaras interligadas, separadas por grelhas de aberturas adequadas para a passagem da barbotina e a retenção dos meios de moagem maiores que a abertura da grelha. A primeira câmara contém meios de moagem, geralmente seixos de sílex de grandes dimensões. Ocorre uma diminuição das dimensões dos meios de moagem à medida que se passa para câmara dois e três, sendo que na terceira câmara os meios de moagem geralmente são de alumina sinterizada. A análise de resíduo é feita para controlar a granulometria, e o valor ideal do retido em peneira de malha #325 é de 0.5 a 2 % (INSTITUTO ITALIANO PARA O COMÉRCIO EXTERIOR - ICE; ASSOCIAÇÃO DOS FABRICANTES DE MÁQUINAS E EQUIPAMENTOS PARA CERÂMICA - ACIMAC, 2001; GONZALEZ; FEDERICI, 1999 apud MENEGAZZO, 2001).

Para se obter melhorias nas características tecnológicas dos pós moídos via seca é necessário tornar a moagem via seca mais efetiva, ou seja, reduzir a porcentagem de grãos grossos do pó granulado e o resíduo de moagem. O processo de moagem via seca e granulação é mais econômico energeticamente e apresenta maior facilidade de gerenciamento, portanto, pesquisas sobre este processo são necessárias, a fim de torná-lo mais usual (NASSETTI; PALMONARI, 1997).

A moagem a seco apresenta certas vantagens em relação a úmido, por exemplo, seus custos de instalação e de funcionamento são menores (consumo

energético menor) e, ainda, é capaz de cominuir matérias-primas que apresentam dificuldades de defloculação. Quanto ao princípio de separação do material já suficientemente fino do que ainda precisa ser moído, os moinhos para moagem a seco podem ser divididos em duas categorias:

- ↳ separação por gravidade - moinhos martelo, fixo ou articulador, pinos, anéis girantes, tambor;
- ↳ por correntes de ar que fluem de baixo para cima - moinhos pendulares e moinhos verticais a rolos (ICE; ACIMAC, 2001).

A segunda categoria de moinhos é mais eficiente em obter pós mais finos, podendo ser usados em misturas de materiais não homogêneos e em outras que requerem uma diminuição maior do tamanho de partículas. Utilizando este tipo de moinho com sucessiva granulação obtêm-se pós muito similares morfológicamente aos atomizados, chegando até apresentar densidade aparente maior. O processo de granulação é composto por quatro fases: hidratação (nebulizando água em forma de gotículas, até umidades em torno de 14%); homogeneização; granulação propriamente dita (movimentos de rolamento, favorecendo a formação de grumos arredondados) e secagem (baixando o teor de umidade para 6-8%, ideal para a etapa de prensagem). Então, o pó é enviado a silos de descanso por pelo menos dois dias, a fim de homogeneizar a umidade. (ICE; ACIMAC, 2001).

3.3.2 Prensagem

Além de dar a forma ao produto, a prensagem reduz a porosidade da peça. A pressão específica de conformação é em torno de 350 – 450 Kgf/cm² (34.3 – 44.1 MPa). A pressão é diretamente proporcional à densidade aparente a verde e inversamente à porosidade, espera-se, com essas pressões, obter peças com densidades, após a prensagem, variando entre 1.95 e 2.00 g/cm³ (BIFFI, 1997).

Deve-se atentar à homogeneidade de carregamento do pó na prensa, para se evitar diferenças de densidade na própria peça, originando defeitos pontuais que atuariam como concentradores de tensões, diminuindo a resistência da peça.

3.3.3 Decoração

Pode-se dividir a decoração do grés porcelanato em duas categorias, quando são realizadas nos produtos esmaltados e quando não.

No produto não esmaltado, geralmente, se emprega a mistura dos pós coloridos, sistema de duplo carregamento dos pós coloridos 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 efeito estético gerado é o conhecido como “sal e pimenta”. No segundo caso, a mistura de pós pigmentados é realizada na prensa, após um primeiro carregamento da massa correspondente a 75% da espessura da peça é feita uma segunda aplicação, contendo os pós colorantes, de modo que se obtenha o desenho desejado, possibilitando a obtenção de produtos parecidos com as rochas naturais. A aplicação de soluções de sais de íons cromóforos pode ser feita pelo processo de aerógrafo ou por serigrafia (MENEGAZZO, 2001).

A técnica utilizada na decoração do grés porcelanato esmaltado é semelhante à usada nos processos de monoqueima tradicionais, consiste na aplicação de uma camada de vidrado contendo o efeito estético desejado. Contudo, algumas adaptações tiveram que ser feitas. Como a temperatura de queima do grés é maior, usam-se esmaltes com baixos teores de fritas (sem chumbo) e com formulações parecidas com a da massa. E, para a completa penetração do esmalte no biscoito (pouco permeável devido sua baixa porosidade), os tempos de secagem do vidrado e as linhas de esmaltação precisam ser grandes. “Os vidrados deverão apresentar alta resistência à abrasão, baixa porosidade e alta resistência às manchas” (MENEGAZZO, 2001, p. 37).

No seu emprego sem esmalte, vale ressaltar sua característica de extrema resistência ao ataque ácido da superfície, sua completa impermeabilidade e sua resistência ao gelo. Quando são polidos ocorre o problema de serem mais suscetíveis ao manchamento, pois ao polir se retira uma fina camada superficial da peça abrindo os poros fechados. Arantes et al. (2001) estudaram este problema e concluíram que o manchamento depende mais da distribuição dos tamanhos dos poros do que da porosidade total em si, concluíram também que a presença de grânulos menores que 212 μm e uma super queima aumentam o volume de poros, o

que favorece o manchamento. Na versão esmaltada, o produto é recomendado para ambientes domésticos e em relação a outros tipos de revestimentos estes apresentam uma maior resistência e uma enorme possibilidade de efeitos estéticos.

Este tipo de diferenciação é visto nos *showrooms* italianos, onde a maioria das placas de grés porcelanato não esmaltadas são expostas na seção de cerâmica técnica, enquanto as esmaltadas em seções de revestimento residencial. Recentemente, ocorrem exceções quanto esta distinção (SEZZI, 1998).

3.3.4 Queima

A densificação do grés porcelanato se dá por sinterização via fase líquida. Ao aumentar a temperatura de queima se reduz a porosidade e se produz um crescimento do tamanho do poro como resultado da eliminação dos poros pequenos. Em temperaturas mais elevadas, a proporção de fase líquida aumenta devido à diminuição de viscosidade, o que permite eliminar poros progressivamente maiores. O sistema poroso, inicialmente intercomunicado, vai perdendo essa conexão com o avanço da sinterização, formando a porosidade fechada. Porém, existe, para cada composição cerâmica, uma temperatura de queima ideal, ou seja, a temperatura onde se alcança a máxima densificação. Acima deste valor a viscosidade efetiva diminui muito, tornando a peça mais suscetível a deformações, a pressão dos gases aprisionados se torna maior que a pressão capilar, expandindo a peça. Vale lembrar que esta temperatura ideal deve ser maior que a necessária para eliminar a porosidade aberta das placas cerâmicas (VILCHES, 2002).

Para peças de grés porcelanato que contém elementos férricos responsáveis por colorações mais escuras, esta temperatura é inferior 1190°C, já em massa que contém alumina ou zirconita, elementos branqueadores e mais refratários, a temperatura passa para 1230-1250°C. O tempo de permanência nesta temperatura máxima é de 5 a 7 minutos. E o ciclo de queima total varia de 45 minutos para peças de pequeno formato até 90 minutos para peças grandes (60x60cm, 60x80cm) com espessuras grossas (12 a 20 mm). Gerando placas cerâmicas com densidades aparentes variando entre 2.36 a 2.46 g/cm³ (MENEGAZZO, 2001)

3.3.5 Polimento

Na fase final da produção de grés porcelanato, a decoração, há a técnica de polir os produtos não esmaltados, semelhante ao utilizado na produção de rochas ornamentais naturais (mármore e granitos).

O grés porcelanato é um produto que apresenta dificuldade de polimento, pois apresenta alta dureza e baixa tenacidade, o que requer o uso de abrasivos muito duros como carbeto de silício ou superabrasivos como o diamante. Ao mesmo tempo, a placa de grés porcelanato após a queima apresenta uma superfície muito irregular, sendo necessário fazer uma retificação com ferramentas diamantadas antes da etapa de polimento propriamente dita (VILCHES, 2002).

Em relação aos materiais abrasivos utilizados no polimento, Morais e Suster (2001) fazem uma revisão bibliográfica, correlacionando-os com seu papel na indústria cerâmica, exemplificando os mais utilizados em grés porcelanato. Segundo estes mesmos autores, as características principais dos materiais abrasivos são a dureza, tenacidade/friabilidade, refratariedade e estabilidade química. Os menos friáveis são usados em procedimentos de grandes remoções, como por exemplo, a alumina eletrofundida marrom, e os mais friáveis em processos de retificação e polimento, exemplo: carbeto de silício e alumina eletrofundida branca. Estes dois últimos são utilizados na indústria de placa cerâmica para revestimento em operações de polimento, devido às suas características de alta dureza, inércia química e refratariedade, fatores necessários no acabamento superficial do grés porcelanato. A alumina eletrofundida, ainda pode ser usada como matéria-prima na composição de vidrados.

3.4 Estudo de algumas variáveis que afetam o comportamento de placas cerâmicas para revestimento

Uma moagem ineficiente, que não reduz completamente a granulometria da massa aos níveis adequados, diminui a reatividade da massa cerâmica durante a sinterização, gerando estruturas mais frágeis e mais suscetíveis ao “arrancamento de partículas durante a etapa de polimento”, aumentando os poros que iriam ser abertos nesta etapa. Por outro lado, moagens excessivas provocam problemas de

fluidez do pó, comprometendo a prensagem, gerando corpos com densidade aparente e resistência mecânica a seco baixa e uma retração linear de queima excessiva (MENEGAZZO, 2001, p. 28).

Os problemas causados pela distribuição granulométrica do pó, também são discutidos por Nasseti e Palmonari (1997), que compararam as propriedades de uma mesma composição de massas de base vermelha, para monoqueima rápida de pisos moídos via úmida (posteriormente atomizados por spray dryer) e via seca (posteriormente granulados). Seus resultados não diferem do conhecimento difundido, ou seja, a moagem via seca gera uma distribuição granulométrica com maior percentual de grãos grossos e angulosos acarretando em pisos com menor retração de queima, maior absorção de água e menor resistência mecânica.

Entretanto, é possível melhorar as propriedades das amostras obtidas a partir dos pós preparados via seca, modificando alguns parâmetros do processo sem alterar a curva de queima. Estas mudanças vão desde melhorar a distribuição granulométrica até modificar a formulação da massa, que deve ser feita adicionando uma quantidade um pouco maior de matéria-prima mais fundente e utilizando pressões de compactação menores, para que defeitos do tipo coração negro não apareçam (NASSETTI; PALMONARI, 1997).

Battista et al. (2001) estudaram as variáveis que afetam o comportamento mecânico antes da queima de peças de revestimento, ou seja, a densidade a seco, a espessura e a umidade da peça. E concluíram que ao aumentar a densidade a seco ou a espessura da peça, aumentam também os valores de tenacidade e a resistência à flexão, já ao elevar o teor de umidade, a tenacidade aumenta, mas a resistência à flexão diminui. Mas, em uma linha de produção industrial, a única variável que pode ser modificada seria a densidade a seco, pois seria necessário maior quantidade de massa para aumentar a espessura da peça, o que encareceria o custo com matéria-prima e a umidade a partir do secador (perda total de água da peça) não interfere mais no processo.

Em outros trabalhos (BAGÁN, 1991 apud VILCHES, 2002; BAGÁN et al., 1990 apud VILCHES, 2002) as variáveis pressão e umidade de prensagem são estudadas. Ao aumentar essas duas variáveis diminui o tamanho médio dos poros, o que auxilia o posterior processo de sinterização. Este efeito é similar ao da diminuição do tamanho de partícula.

O grés porcelanato geralmente tem problemas na compactação do pó, devido à grande quantidade de material não plástico presente em sua composição, como o feldspato e a estreita faixa da distribuição do tamanho de partículas geradas nos intensos processos de moagem. Devendo, então, haver um controle do percentual de materiais não plásticos e do tamanho de seus grãos. Por outro lado, apesar do aumento da pressão de prensagem ajudar na compactação do pó, esta pode ocasionar defeitos, tais como a laminação, sendo recomendado um prolongado período de retirada do ar (VILCHES, 2002).

Outro problema enfrentado é a facilidade de segregação dos pós de elevada fluidez. A segregação, também, é favorecida pela diferença entre os tamanhos dos aglomerados, podendo causar diferenças no aspecto (tons) do produto final. Assim sendo, a única maneira de se evitar esta segregação do pó atomizado é minimizar o movimento deste (VILCHES, 2002).

Cantavella et al. (2000) analisa a tensão residual, deduzindo uma expressão matemática envolvida quando o processo utilizado para se obter o efeito desejado na peça de grés é o duplo carregamento. Utilizando-se desse modelo comprovou que a principal causa das tensões residuais é a diferença da expansão térmica entre as duas camadas, similar ao ocorrido entre as camadas de esmalte e de suporte de placas cerâmicas esmaltadas. A velocidade de resfriamento das peças também influencia a geração de tensões, quanto mais lento for o resfriamento, maior será a homogeneidade de temperatura na peça, ou seja, as tensões residuais formadas pelos gradientes de temperaturas dentro da peça serão menores.

O método desenvolvido por Cantavella et al. (2000) considera a diferença entre as tensões de resistência à flexão em três pontos da peça conformada pelo processo de duplo carregamento quando a superfície da camada base está voltada para cima e quando esta está voltada para baixo durante o ensaio. Correlacionando esta diferença com a tensão residual na interface das duas camadas. A fim de diminuir a tensão residual de tração que opera na interface das camadas e, assim, diminuir quebras e perdas de peças, Cantavella et al. (2000) modificou a formulação da segunda camada de modo a aumentar seu coeficiente de dilatação térmica. O aumento do coeficiente de dilatação da segunda camada é aconselhável desde que não aumente excessivamente a tensão de tração sobre a superfície desta mesma camada.

A produção do grés porcelanato em geral necessita, dentre outras coisas, que o valor da densidade a verde do prensado seja superior a 2.0 g/cm^3 . Tais valores são obtidos normalmente com pós cerâmicos normais prensados a forças específicas que geram pressões superiores a 400 Kg/cm^2 . O que para placas com dimensões superiores a 2 m^2 este valor de densidade é difícil de ser alcançado, pois, as máquinas mais potentes atualmente em uso não permitem alcançar este valor de densidade. Por isso Bresciani et al. (2000) publicaram um trabalho onde estudaram este problema e tentaram solucioná-lo diante de duas hipóteses: modificando a propriedade plástica da massa e adotando técnicas de formação inovadoras.

Dois fatores que podem caracterizar o produto cerâmico acabado após a queima são, a retração linear (RL) e a absorção de água, pois a segunda reflete a diminuição da porosidade pelo fechamento dos poros por parte de massa que se transforma em altas temperaturas em um líquido viscoso, aproximando as partículas, ou seja, retraindo o corpo cerâmico (RL). Este tipo de controle, que confronta a RL e AA em um gráfico variando-se a temperatura de queima é chamado de curva de gresificação e é largamente usado, principalmente, para determinar a melhor temperatura de queima e os limites possíveis para que seu produto se encaixe nas propriedades desejadas.

Melchiades et al. (1996; 1997) discutem alguns parâmetros que influenciam essa conhecida forma de controlar a densificação do corpo cerâmico. O produto que os autores estudaram era uma placa cerâmica para revestimento moído por via seca e devia-se encaixar na classe definida pela Norma ISO 13006 como BIIb ($6\% < AA < 10\%$) e concluíram que os parâmetros analisados: temperatura de queima, densidade a cru, ciclo de queima e formulação da massa cerâmica influenciam na curva. Por exemplo, quanto maior o número de matérias-primas utilizadas na formulação de uma massa (uma vez que estas são naturais e sofrem grande variação de suas características), menor será a influência de sua variação na composição na massa.

Mas, não há regra geral de como esses parâmetros influenciam a curva, pois depende do produto, ou melhor, das propriedades finais desejadas. Por exemplo, na figura 2 são apresentados: (a) curvas de gresificação de uma pastilha cerâmica variando sua densidade aparente após secagem; (b) outras curvas de gresificação, também variando a densidade a seco, de uma placa semiporosa; (c) a variação da RL e (d) da porosidade aberta (PA), fechada (p_F) e total (p_T), com a temperatura de

queima de uma massa de grés porcelanato. Os dois primeiros gráficos fazem parte da pesquisa de Melchades et al. (1997) e os outros dois gráficos são de Menegazzo (2001). Observam-se diferenças de comportamento nesses gráficos.

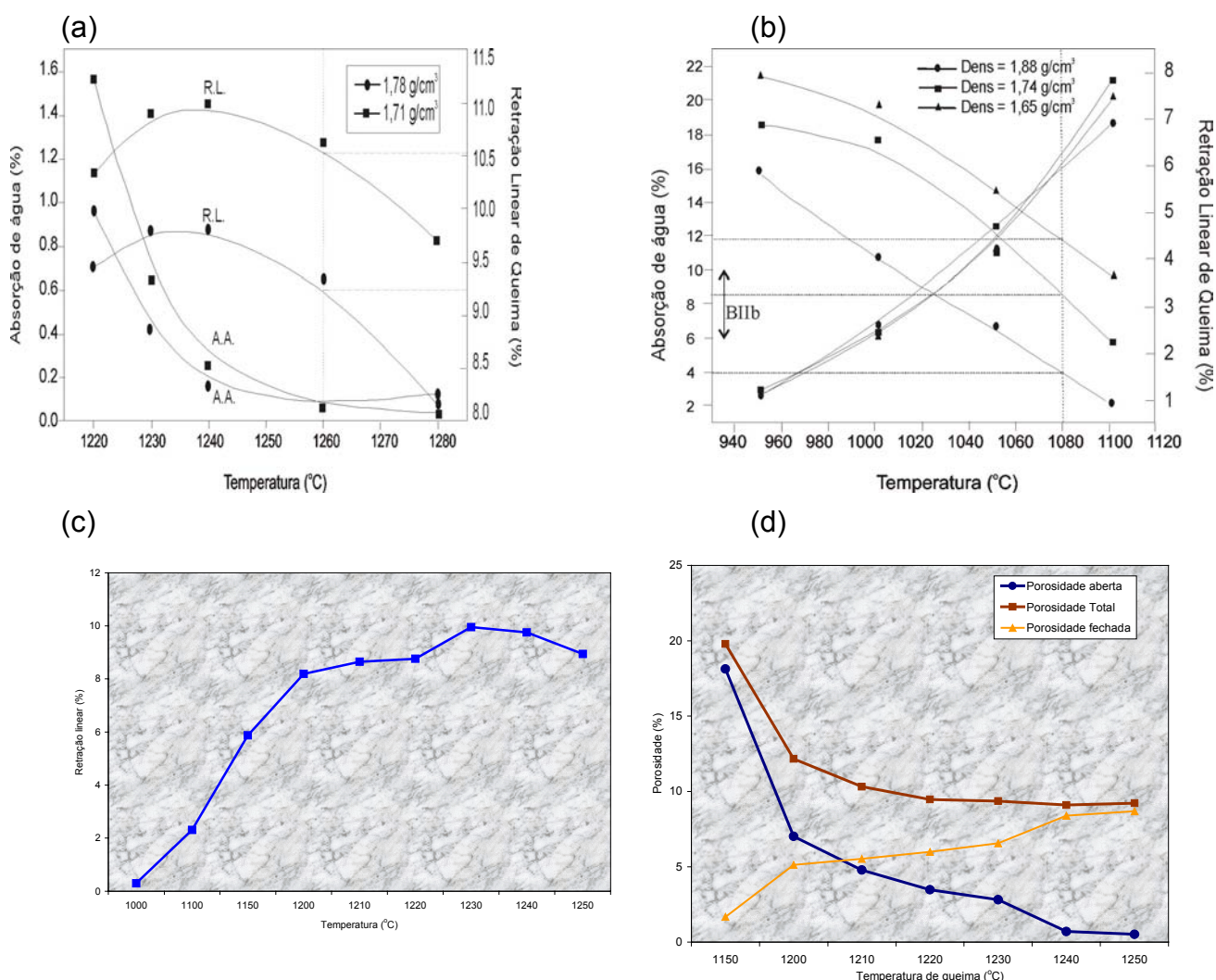


Figura 2. Efeitos da variação da densidade aparente após a secagem sobre a curva de gresificação de uma massa de: (a) pastilha cerâmica, (b) placa semiporosa (MELCHIADES et al., 1997); e (c) RL de uma massa de grés porcelanato estudada por Menegazzo (2001) em função da temperatura de queima; (d) variação de PA, p_F e p_T da mesma massa de grés porcelanato.

A curva de gresificação de uma pastilha de baixa porosidade mostrando a influência da densidade aparente após a secagem, é bem diferente da curva de gresificação do piso BIlb analisado pelos autores. Como, bem diz o artigo de Melchades et al. (1997) este tipo de avaliação não deve ser usado como única ferramenta para avaliar o sucesso no desenvolvimento de uma massa cerâmica, não se pode esquecer da “fabricabilidade”, as características do produto final e o aspecto econômico.

Ao analisar o comportamento da RL e das porosidades (PA é diretamente proporcional à AA) de um grés porcelanato, Menegazzo (2001) constata que a partir de 1000°C se inicia o processo de sinterização, verificando a maior taxa de retração a 1150°C, a temperatura de queima ideal é 1230°C, onde existe o máximo de retração, a partir desse ponto ocorre o inchamento da peça pela superação da pressão dos gases aprisionados nos poros à exercida pela fase vítrea, aumentando o volume destes poros. A p_F aumenta, enquanto as PA e p_T diminuem com o incremento da temperatura de queima até 1250°C, o fenômeno de inchamento também pode ser observado neste gráfico. Em temperaturas de queima inferiores a 1000°C, não se observou nenhuma RL e os corpos ficaram muito frágeis. (MENEGAZZO, 2001).

Analizando a evolução microestrutural deste mesmo porcelanato, a pesquisadora comprovou a existência de um limite de temperatura de queima da placa. Onde pequenas variações de 10°C podem contribuir tanto para o inchamento da peça (super queima) ou para um aumento na quantidade dos poros com alteração de formato (abaixo da temperatura ideal de queima).

A etapa de polimento diminui a dureza segundo a escala Mohs dos porcelanatos, o que pode influir negativamente em sua resistência ao risco. Esta menor dureza pode estar relacionada à geração de fissuras ou microtrincas, concentradores de tensão, durante o polimento (TUCCI; ESPÓSITO, 1998)

Segundo Menegazzo (2001) não há correlação entre o valor da porosidade e o módulo de ruptura, sendo, provavelmente, o maior defeito da peça o fator determinante em sua resistência. A pesquisadora ainda sugere trabalhos futuros para averiguar se o tamanho dos poros seria este defeito crítico, como sugerem seus estudos.

Um dos aspectos mais problemáticos do grés porcelanato no estudo de Menegazzo (2001) foi a suscetibilidade das placas aos agentes manchantes, principalmente aos de ação penetrante (verde cromo). O manchamento é devido à porosidade fechada residual que é exposta depois da etapa de polimento e sofre influência da quantidade, do tamanho e da profundidade dos poros, distribuição dessa porosidade pela superfície da peça e da viscosidade e molhabilidade da fase líquida.

O grés porcelanato é um material de elevada resistência mecânica, dentro do contexto de placas cerâmicas, que deve em grande parte esta propriedade a sua

natureza vitrocristalina. A estrutura cristalina do material é formada por cristais de quartzo e feldspatos residuais e mulita. Os cristais de quartzo atuam como tenacificadores, pois eles se opõem à propagação de trincas mediante a formação de microtrincas, ocorrendo, também, o desvio das trincas ao se aproximarem dos grãos de quartzo (LEONELLI, 2001 apud VILCHES, 2002; SETTEMBRE, 1998 apud VILCHES, 2002). Já a mulita aumenta a tenacidade, mas também aumenta o tamanho dos defeitos microestruturais, ou seja, ocorrem dois efeitos simultâneos, porém contrapostos. A quantidade de mulita formada é diretamente proporcional ao conteúdo de caulim (ou de argila caulínica) na composição da massa inicial, o percentual ideal de caulim é em torno de 40% que corresponde à formação de 14% de mulita (SANCHEZ et al., 2001b apud VILCHES 2002). Essa microestrutura rica em fase vítrea com a presença de mulita em forma de agulha é responsável, também, pela alta resistência ao desgaste por abrasão (MENEGAZZO, 2001).

Ao analisar a resistência ao ataque químico segundo a norma ABNT – NBR 13818/1997, Menegazzo (2001) verificou que os porcelanatos são resistentes aos produtos químicos domésticos, aos de tratamento de piscinas e aos ácidos, mas são sensíveis às soluções básicas. Isto é devido, principalmente, à sua composição rica em sílica.

Tucci e Espósito (2000) estudaram os aspectos superficiais da face exposta de peças de grés porcelanato queimadas, com e sem polimento, e propuseram um modelo que justifica os aspectos relacionados com a mecanização da face exposta da peça de grés porcelanato, baseados nos resultados obtidos, no qual a microestrutura do material representa a condição limite.

A facilidade de remoção de manchas aumenta até a temperatura ideal de queima, relatada anteriormente, isto se deve à diminuição da porosidade. Em temperaturas mais elevadas que a ideal esta facilidade não sofre alteração, pois apesar do número de poros aumentar, os tamanhos destes aumentam também e, é mais fácil retirar o material introduzido de poros grandes (VILCHES, 2002).

Existem trabalhos relevantes aos resíduos gerados na produção do grés porcelanato. Bianchi et al. (2000) publicaram um trabalho onde estudaram a possibilidade de adicionar os resíduos sólidos do polimento de grés porcelanato na massa de uma placa cerâmica submetida ao processo de biqueima. E Tichell et al. (2000) propuseram desenvolver esmaltes vitrocerâmicos a partir de fritas de massa

de grés porcelanato, que quando submetidos a ciclos industriais compatíveis com este tipo de produto obtêm além da matriz vítrea, cristais de anortita e espinélio.

Outro fato não considerado nesta pesquisa, mas nem por isso menos importante foi estudado por Herold (2000) que publicou um trabalho sobre o assentamento de grés porcelanato, os quais apresentam problemas neste processo em regiões onde ocorrem congelamento e descongelamento freqüentemente. Para solucionar este problema, ele concluiu que estas peças podem ser aderidas de forma adequada unicamente mediante adesivos para revestimentos modernos, que apresentam uma camada delgada e são modificados com pós com capacidade de dispersão. É o elo do adesivo físico que se desenvolve dentro do sistema substrato/adesivo para revestimento/revestimento que proporciona a flexibilidade e resistência adesiva de tração apropriada para a união.

3.5 Novas tendências de materiais e métodos para a fabricação de grés porcelanato

Segundo Vilches (2002) as futuras linhas de pesquisa em grés porcelanato são:

- ↳ Maior utilização do diagrama de fases, para a escolha de uma composição apropriada, bem como, da curva de queima, conhecendo as reações que ocorrem no processo, possibilitando sua otimização e obtenção de determinados efeitos estéticos;
- ↳ Aplicações granulares e microgranulares que favorecem a imitação do crescimento cristalino, coloração, dissolução e outros fenômenos que ocorrem no resfriamento do magma na formação das rochas magmáticas;
- ↳ Desenvolvimento de massas com queima superbranca que facilitem o desenvolvimento das cores;
- ↳ Desenvolvimento de materiais para a aplicação de técnicas decorativas sem contato, por exemplo, laser;
- ↳ Desenvolvimento de materiais cerâmicos com tamanho de partícula bem pequeno e elevada fluidez obtidos por moagem via seca. Para isto, será necessário explorar novas técnicas de fluidificação, como as baseadas no encapsulamento e microencapsulamento de partículas;

- ⇒ Decoração da peça na própria prensa, dentre esses sistemas o com maior suporte tecnológico está o de duplo carregamento;
- ⇒ Sistemas de decoração sem contato;
- ⇒ Polimento mecânico-químico;
- ⇒ Novos métodos de conformação da placa, por exemplo, prensagem a quente, fundição e obtenção de lâminas;

3.6 Conceitos sobre algumas técnicas de caracterização usadas nesta pesquisa

3.6.1 Difração de raios X

A maioria dos minerais em seu estado sólido apresenta um arranjo interno ordenado, e toda substância com estrutura interna ordenada, limitada ou não por superfícies planas e lisas, é denominada de cristal. Cada cristal é formado por um arranjo tridimensional característico que se repete continuamente, onde a unidade fundamental é chamada de célula ou cela unitária. Os átomos constituintes dessa cela unitária se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias características de cada cristal ou mineral. As distâncias interplanares são da ordem de angstroms (Å).

A faixa de comprimento de ondas dos raios X é de 0.02 a 100 Å, ou seja, as distâncias interatômicas se inserem nesta faixa de comprimento de ondas. Ao incidir um feixe elétrons com velocidade elevada sob um material, estes se chocam com os átomos do material, podendo transmitir energia necessária para excitar os elétrons das camadas internas dos átomos, que passam de uma camada de mais baixa energia (K, L, M) para uma camada de mais alta energia. Os elétrons ao retornarem a sua camada estável emitem uma quantidade de energia correspondente à faixa de comprimentos de onda dos raios X (DANA, 1978).

Os raios X são difratados pelos cristais, porém atuam como se fossem refletidos de planos dentro do cristal. Os raios X não apresentam reflexão contínua e, sim, para que a intensidade da reflexão seja suficientemente alta para que seu

registro seja possível, as reflexões de cada plano atômico devem estar em fase entre si, formando uma interferência construtiva (DANA, 1978).

Algumas condições devem ser respeitadas para ocorrer a interferência construtiva, destas derivam a lei de Bragg, onde a partir de um determinado comprimento de onda (λ) produz uma reflexão construtiva em planos atômicos paralelos, satisfazendo a seguinte equação:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Onde n é um número inteiro (1, 2, 3 ..., n), d é a distância entre os planos paralelos sucessivos e θ é o ângulo de incidência e reflexão do feixe de raios X a partir do plano atômico dado. Portanto, a partir de um determinado comprimento de onda é possível medir o ângulo de reflexão dos raios e assim determinar a distância interplanar. A figura 3 é um esquema que mostra como ocorre a “reflexão” dos raios X de modo que a lei de Bragg seja respeitada.

O equipamento usado na identificação de substâncias cristalinas é o difratômetro de raios X. Primeiramente, a amostra é finamente moída e fixada em um porta-amostra. Um feixe de raios X monocromático incide sob a amostra que reflete os raios correspondentes às distâncias interplanares. Estes raios X são coletados por um detector que transforma o impulso da corrente em picos indicativos das distâncias interplanares.

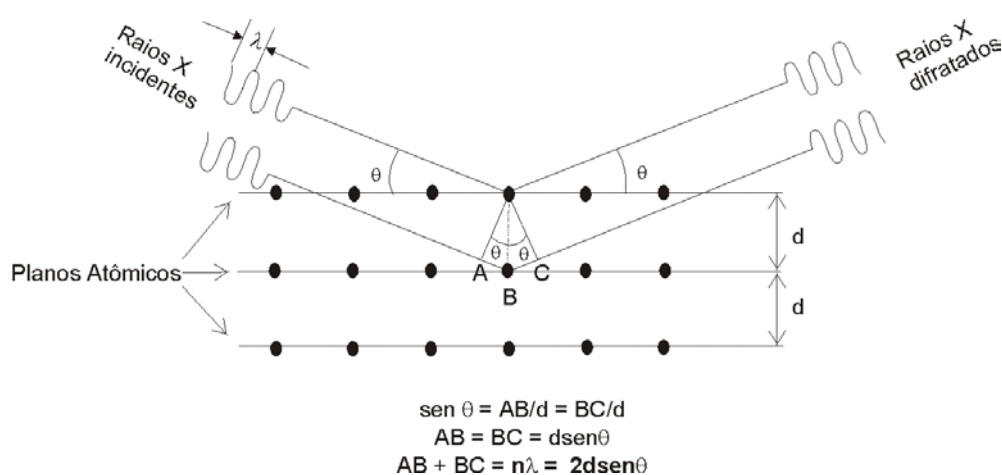


Figura 3. Reflexão dos raios X.

A determinação das distâncias interplanares de uma substância torna possível identificá-la, comparando as suas distâncias, bem como, a intensidade

relativa de seus picos com padrões já conhecidos e catalogados de minerais. Esta comparação está extremamente mais ágil com o avanço computacional. Uma vez que existem programas computacionais de fácil manejo (como, por exemplo, EVA 2.0, usado nesta pesquisa), que contêm um banco de dados das distâncias interplanares da maioria dos minerais conhecidos.

Às vezes, por causa de substituições parciais no retículo cristalino de átomos por outros átomos com raios atômicos um pouco diferentes, observa-se um pequeno deslocamento nos picos em relação ao padrão original.

Além disso, algumas vezes as distâncias interplanares principais de minerais diferentes são coincidentes. Sendo necessário verificar outras distâncias referentes a “reflexões” de menor intensidade, fazer a análise da difração de raios X em conjunto com outras técnicas de caracterização (análise química e/ou petrológica) ou ainda aplicar alguns métodos que diferenciem os minerais.

No caso dos argilominerais, a maioria deles é filossilicato e durante a preparação da amostra adotam uma orientação preferencial que corresponde ao plano perpendicular ao eixo c, métodos específicos para a caracterização destes são largamente empregados. Argilominerais ditos expansivos como, por exemplo, a montmorillonita, ao serem deixadas em um ambiente contendo uma substância química de etileno-glicol por no mínimo 24 horas, têm suas distâncias interplanares aumentadas, devido à substituição de moléculas de água adsorvidas entre as camadas atômicas pela molécula do etileno-glicol. O grupo das caulinitas é formado pelos minerais halloysita, dickita, nacrita, anauxita e a caulinita propriamente dita; estes ao serem aquecidos sofrem algumas transformações, tais como, a caulinita quando aquecida se desidrata entre 400°C e 525°C e se transforma em metacaulinita, já, para a nacrita e para a dickita essas reações ocorrem em temperaturas cerca de 100°C superiores (DEER et al., 1966). A metacaulinita não apresenta cristalinidade e, assim, não apresenta picos de difração, portanto, outro método muito usado na identificação de argilominerais, mais precisamente da caulinita, é a queima da amostra em temperaturas entre 450°C e 500°C por 2 horas e a comparação dos difratogramas da amostra natural e aquecida. Com este mesmo tratamento, dependendo da composição, as distâncias interplanares das esmectitas que geralmente são em torno de 14 Å passam para 10Å, devido à perda de água entre as camadas. A tabela 4 traz as principais transformações que ocorrem em alguns argilominerais quando aquecidos em diversas temperaturas.

Tabela 4. Transformações de alguns argilominerais em várias temperaturas – duas horas de aquecimento – (modificado: WARSHAW; ROY, 1961 apud SANTOS, 1989, v.1, p. 267).

Argilomineral	270°C	400°C	450°C	475°C	500°C
Montmorillonita	Diminuição das distâncias interplanares de 12-15Å para 9.8Å				
Vermiculita	Desaparecimento do pico a 14Å e aparecimento da banda a 12.6Å e 10.6Å	Desaparecimento do pico a 14Å e aparecimento de bandas a 10.2Å e 8.7Å; o primeiro é mais intenso a 475°C do que a 400°C		Pico a 14Å desaparecido; banda ampla com pico a 9.6Å e ondulação a 8.7Å	
Clorita dioctaédrica	Diminuição da distância interplanar de 14.3Å para 13.8 Å	Diminuição de intensidade do pico a 7Å; o pico a 13.8 Å não varia	Contração do pico a 7Å; o pico a 13.8Å transforma-se em banda	Somente uma reflexão basal a 13.5Å com aumento da intensidade	
Caulinita	Sem alteração	Pequena diminuição na intensidade dos picos a 7Å e a 3.5Å	Desaparecimento das reflexões basais		
Illita	Intensificação e alteração dos picos de 10.1 - 10.5 Å para 10.0 Å				

Pode-se, também, no caso da amostra analisada se tratar de uma mistura de dois ou mais minerais, calcular as proporções relativas de cada mineral, comparando a intensidade entre os picos da amostra com a do mineral puro, supondo que a distribuição granulométrica da mistura seja semelhante ao do mineral puro. No caso de argilas, esta determinação é bastante difícil por diversos motivos: esta geralmente é composta por muitos minerais; os argilominerais sofrem diversas substituições atômicas e o quartzo, normalmente, presente nas argilas apresenta alta cristalinidade, gerando picos bem definidos que camuflam a intensidade dos picos dos outros minerais. Portanto, essa comparação só pode ser semiquantitativa.

3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura

A utilização de lentes eletrônica possibilita a obtenção de imagens com resoluções muito superiores ao microscópico óptico. Pois, a primeira se dá pela aceleração acentuada de elétrons resultando em comprimentos de onda da ordem de unidades de angstroms, semelhante às dimensões atômicas e a segunda utiliza comprimentos de onda na faixa do visível, ou seja, de 4000 a 7000 Å (PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL, 2003).

No microscópio eletrônico de varredura (MEV) é possível obter resoluções da ordem de nanômetros (10^{-9} metros) com boa definição de profundidade e imagens com aparência tridimensional. E, ainda, dependendo dos equipamentos acoplados no MEV, pode-se fazer diversas análises, tal como, análise química pontual (MONTEIRO, 1998 apud MENEGAZZO, 2001; KESTENBACH; FILHO, 1989 apud MENEGAZZO, 2001).

O microscópio eletrônico de varredura consiste basicamente nas partes especificadas a seguir (PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL, 2003; MONTEIRO, 1998 apud MENEGAZZO, 2001; KESTENBACH; FILHO, 1989 apud MENEGAZZO, 2001):

- ↳ Coluna ótico-eletrônica - responsável pela emissão de elétrons e pela diminuição da abertura do feixe de elétrons pelas lentes eletromagnéticas;
- ↳ Câmera da amostra - onde a amostra a ser analisada é colocada;
- ↳ Sistema de bomba de vácuo - é necessário que se faça um bom vácuo na câmera da amostra e na coluna ótica-eletrônica para que os elétrons não se choquem com as partículas do ar e mudem sua direção e energia;
- ↳ Controle eletrônico;
- ↳ Sistema de imagem.

A figura 4 é um desenho mostrando os componentes básicos do MEV ambiental, o que foi utilizado nesta dissertação. O MEV ambiental tem algumas vantagens sobre o MEV convencional. Neste há necessidade de condições de alto vácuo na câmera da amostra e de metalização da superfície de amostras não condutoras (cerâmicas, rochas ou solos). Essas limitações são superadas pelo MEV ambiental pois este possui um sistema de vácuo especial composto por pequenas câmeras intermediárias entre a câmera da amostra - que está sob condições de

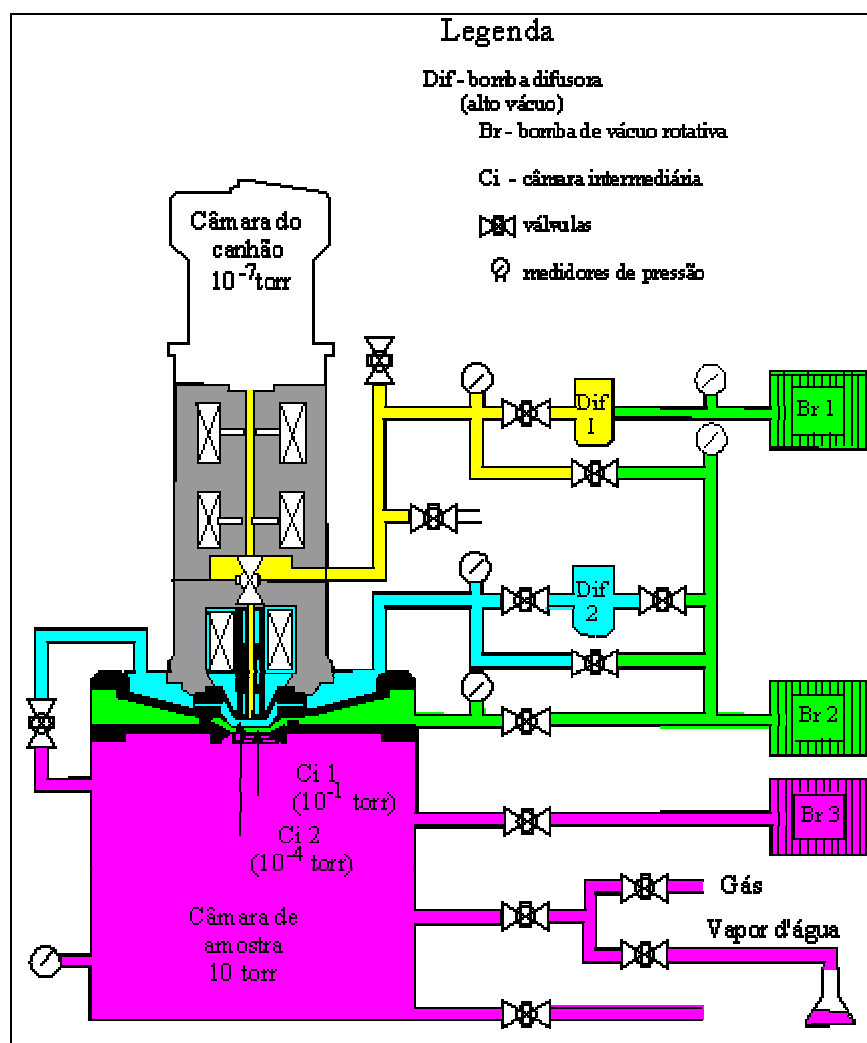
baixo vácuo (1 a 10 Torr) – e a coluna ótico-eletrônica com pressões de vácuo menores que 10^{-5} Torr. O MEV ambiental, também, possui detectores projetados, esquematizados na figura 4.b, para operarem com pressões de vapor d'água ou outros gases no interior da câmara de amostra, usando do princípio da ionização dos gases (UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP, 2003).

No MEV as imagens são construídas ponto a ponto. Um feixe de elétrons de alta energia é focalizado em um determinado ponto da amostra, provocando a emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que são coletados por um detector e amplificados para fornecer um sinal elétrico, usa-se este sinal para modular a intensidade do feixe de elétrons em um tubo de raios catódicos. Um feixe de elétrons é varrido sobre uma área da superfície da amostra, enquanto que um feixe no tubo de raios catódicos é varrido ao mesmo tempo sobre um rastros geometricamente similar (PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL, 2003; MONTEIRO, 1998 apud MENEGAZZO, 2001; KESTENBACH; FILHO, 1989 apud MENEGAZZO, 2001).

A imagem é resultante do contraste entre os pontos que estão sendo focalizados pelo feixe. Os contrastes observados podem ser de vários tipos: de número atômico (composição), de topografia, de orientação, de domínio magnético, de voltagem e de corrente induzida (MONTEIRO, 1998 apud MENEGAZZO, 2001; KESTENBACH; FILHO, 1989 apud MENEGAZZO, 2001).

Há a formação de vários tipos de elétrons a partir da interação do feixe primário com a amostra, sendo que os principais são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os primeiros são os mais importantes na construção da imagem do MEV, principalmente em imagens de alta resolução, são elétrons de baixa energia que se formam pela excitação de elétrons mais fracamente ligados ao núcleo. Os elétrons retroespalhados são formados pelo espalhamento elástico, inelástico ou de plasmons, são eficazes na determinação do número atômico até $Z = 20$, distinguindo alguns elementos químicos da amostra (MONTEIRO, 1998 apud MENEGAZZO, 2001; KESTENBACH; FILHO, 1989 apud MENEGAZZO, 2001).

(a)



(b)

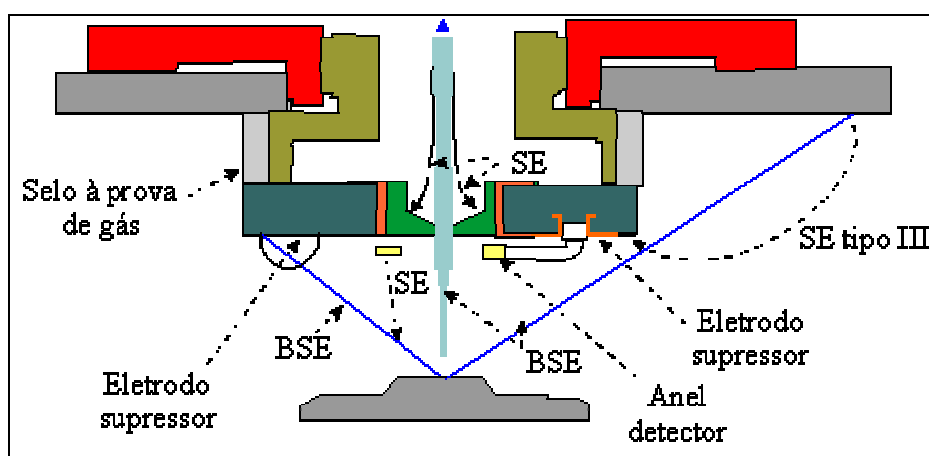


Figura 4. (a) Componentes básicos de um MEV ambiental; (b) sistema de detectores especiais pra uso em ambientes com vapor d'água ou outros gases (fonte: UNESP, 2003).

Pode-se fazer microanálise qualitativa e quantitativa usando espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDS) e por Dispersão por Comprimento de Onda (WDS). O EDS detecta elementos químicos de $Z > 11$ e, que estejam presentes na amostra em concentrações superiores a 1000 partes por milhão (ppm), já o WDS detecta elementos de $Z > 4$ em concentrações mínimas variando de 220 a 750 ppm (PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL, 2003).

Na análise microestrutural de materiais cerâmicos procura-se atentar para a morfologia, tamanho e distribuição do tamanho de grãos e de poros, bem como, a identificação das fases presentes (inclusive fase vítrea), a distribuição dessas fases, os defeitos críticos e em alguns casos, o uso do MEV possibilita identificar os mecanismos de crescimento dos grãos (MONTEIRO, 1998 apud MENEGAZZO, 2001; KESTENBACH; FILHO, 1989 apud MENEGAZZO, 2001).

3.7 Análise estatística multivariada

A estatística é uma importante ferramenta matemática utilizada em diversas ciências com a finalidade de compreender e correlacionar mais facilmente dados e variáveis. Se em uma amostragem mede-se somente uma variável, a análise dos dados estatisticamente é dita univariada, se, ao contrário, existem dados de diversas variáveis para as amostras, a análise estatística é multivariada ou multidimensional. Os métodos multivariados mais utilizados em Geociências são análise de agrupamento, análise de componentes principais, análise fatorial e análise discriminante (LAMDIM, 2001).

Os subcapítulos posteriores são uma breve explicação sobre a análise de agrupamento e análise dos componentes principais.

3.7.1 Análise de agrupamento

A análise de agrupamento mede a similaridade entre indivíduos, neste caso, é chamada de modo Q, ou entre variáveis modo R, com a finalidade de classificar os valores de uma matriz de dados em grupos discretos. Considerando no modo Q a

similaridade ou correspondência dos indivíduos em relação a todas as variáveis estudadas e no modo R a similaridade das variáveis baseados em todos os indivíduos. De acordo com Davis (1986) apud Landim (2001) os métodos para análise de agrupamento podem ser métodos de partição, métodos com origem arbitrária, métodos por similaridade mútua e métodos por agrupamentos hierárquicos.

O último método é mais usado em geologia (LAMDIM, 2001) e seu procedimento consiste nas seguintes etapas (KOVACH COMPUTING SERVICES, 1999):

- a) Primeiramente, é feita uma matriz de similaridade entre cada par de casos. Há vários tipos de medidas de similaridade e distâncias que podem ser usados.
- b) Procura-se, então, na matriz o par com alto grau de similaridade ou menor distância. Estes serão os casos mais similares e devem ser agrupados lado a lado.
- c) O agrupamento formado por estes dois casos considera-se como um único objeto, sendo, então, a matriz de similaridade recalculada, de modo que todos os outros casos sejam comparados com este novo grupo.
- d) A matriz modificada é varrida (como na etapa b) para encontrar o par de casos ou grupos que apresentam agora a mais alta similaridade ou menor distância. As etapas b e c são repetidas até que todos os objetos sejam combinados dentro de um único grupo.

Dentre as várias medidas de similaridade, as mais usadas são o coeficiente de correlação de Pearson e a medida da distância Euclidiana. Já, entre as diversas técnicas de agrupamentos propostas, as mais usadas são: ligação simples, ligação completa, agrupamento pareado proporcionalmente pareado, agrupamento pareado igualmente ponderado e variância mínima. Testes são aplicados em agrupamentos a fim de testar a validade da análise estatística. Os dois primeiros métodos citados acima, ligação simples e ligação completa, são mais simples, porém são os que apresentam maiores distorções nos resultados. O método pareado igualmente ponderado, “unweighted pair-group method” (UPGM), é mais confiável e o coeficiente de distância geralmente agrupa melhor amostras ou espécimes e o coeficiente de correlação, as variáveis, no sentido geológico (LAMDIM, 2001).

A representação gráfica final da similaridade entre pares é chamada de dendograma, onde pares de objetos com mais alto grau de similaridade são ligados entre si, ocorrendo, então, outra ligação com próximo objeto de maior similaridade, e assim, sucessivamente, formando uma árvore hierárquica.

3.7.2 Análise de componentes principais

A análise de componentes principais “é o mais antigo método de ordenação, o mais conhecido e com mais exemplos de aplicação em Geologia”. Consiste no cálculo de autovalores e correspondentes autovetores de uma matriz de variância-covariância ou de uma matriz de coeficientes de correlação entre variáveis, procedimento denominado de modo R. Para não ocorrer diferença de peso das variáveis devido a diferenças dimensionais entre estas, os dados geralmente são padronizados, de modo que a média dos valores seja zero e sua variância seja 1, tornando as matrizes de variância-covariância e a do coeficiente de correlação idênticas. Esta padronização influi muito nos resultados da análise, portanto, sua utilização deve ser criteriosa, levando-se em conta a natureza dos dados e o enfoque do estudo (LANDIM, 2001, p. 40).

Esta análise transforma “m” variáveis originais em “m” novas variáveis, sendo a primeira nova variável computada (componente 1) responsável pela maior variação possível existente no conjunto de dados, a segunda nova variável (componente 2) pela segunda maior variação, e assim, sucessivamente, até que toda variação do conjunto tenha sido explicada. Geralmente os dois ou três primeiros autovetores calculados explicarão a maior parte da variabilidade presente na amostragem. Porém, se o primeiro autovetor explica 90-95% da variabilidade, deve-se atentar se, originalmente, não há variáveis com magnitudes muito maiores do que as demais (LANDIM, 2001; KOVACH COMPUTING SERVICES, 1999).

Os autovetores equivalem às componentes principais e são os resultados do carregamento das variáveis originais em cada um deles. Esses carregamentos são considerados como uma medida da relativa importância de cada variável em relação às componentes principais e os respectivos sinais, positivos ou negativos, indicam se as relações são diretamente ou inversamente proporcionais (LANDIM, 2001). O primeiro autovetor representa o eixo principal de maior comprimento, o segundo

representa um segundo eixo em comprimento ortogonal ao primeiro eixo, e assim sucessivamente.

Ao multiplicar a matriz de carregamento de cada variável nas componentes principais pela matriz original de dados, obtém-se uma matriz de contagens de cada caso em relação às componentes principais. Pode-se ainda dispor estes valores em um gráfico de dispersão, cujos eixos são as duas principais componentes, expondo a relação dos casos condicionados com as variáveis medidas (LANDIM, 2001; KOVACH COMPUTING SERVICES, 1999).

Apesar da possibilidade do cálculo dessa segunda matriz e de uma representação gráfica de como as amostras ou espécimes são influenciadas pelas componentes principais, esta usualmente não é empregada no meio geológico. Sendo, o principal resultado dessa análise obtido pela decomposição dos vetores das variáveis nos eixos x e y, componente 1 e 2, respectivamente, no gráfico de dispersão com objetivo de determinar qual variável original tem maior influência sob a componente. A variável que apresenta maior valor absoluto da decomposição de seu vetor no eixo x é a variável que mais influi na componente 1 e a variável que apresenta maior valor no eixo y influi na componente 2.

Outro resultado importante é o índice de explicação pelas componentes que indicam a variabilidade da amostragem.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

As amostras analisadas foram:

- ⇒ Argila da Formação Corumbataí, proveniente da mina Sartori;
- ⇒ Argila da Formação Corumbataí, proveniente da mina Cruzeiro;
- ⇒ Descarte de moagem de granulometria fina (rejeito) de diabásio da mineração Cavinato, próximo ao município de Limeira-SP (GASPAR JÚNIOR et al., 2002);
- ⇒ Basalto usado como padrão químico no Laboratório de Fluorescência de raios X no Departamento de Petrologia e Metalogenia da UNESP – Rio Claro;
- ⇒ Rocha com alto teor de manganês proveniente do Quadrilátero ferrífero (MG), laterita magnesiana, cedida pela Litoteca do DPM da UNESP – Rio Claro.

Na separação da fração de partículas menores que 2 μm das amostras argilosas, os seguintes materiais foram necessários:

- ⇒ Almofariz e pistilo de borracha;
- ⇒ Proveta;
- ⇒ Garrafas para a coleta de material;
- ⇒ Hidróxido de amônia (NH_4OH);
- ⇒ Ácido acético.

Na determinação dos teores dos elementos químicos maiores usou-se:

- ⇒ Forno mufla com capacidade de máxima temperatura de 1000°C;
- ⇒ Cadinhos de alumina;
- ⇒ Balança digital com quatro casas decimais;
- ⇒ Matriz de borato;
- ⇒ Máquina de fusão;
- ⇒ Espectrômetro de fluorescência de raios X seqüencial, PHILIPS - PW 2400.

Na mineralogia das amostras, submetidas aos diversos tratamentos necessários para a identificação dos argilominerais presentes usou-se:

- ⇒ Lâminas de vidro;
- ⇒ Suporte plástico de amostra em pó;
- ⇒ Bacia vedada contendo etileno-glicol;
- ⇒ Forno mufla;
- ⇒ Espectrômetro de difração de raios X, SIEMENS - D5000.

Na análise petrográfica das amostras argilosas se fez uso de:

- ⇒ Ferramentas de corte;
- ⇒ Lâminas de Vidro;
- ⇒ Material abrasivo;
- ⇒ Microscópio petrográfico.

Para a cominuição e granulação das amostras, bem como na verificação de sua distribuição granulométrica, foram utilizados os equipamentos listados abaixo:

- ⇒ Britador de Mandíbulas;
- ⇒ Britador;
- ⇒ Moinho cruzeta da marca TIGRE;
- ⇒ Moinho de Bolas de Alumina;
- ⇒ Moinho oscilante;
- ⇒ Balança de Infravermelho (verificação de umidade);
- ⇒ Balança digital com capacidade máxima de 15 Kilogramas (Kg) e erro de 5 gramas (g);
- ⇒ Balança digital com três casas decimais;
- ⇒ Peneiras padronizadas pela ABNT 35, 60, 80, 100, 200, 325 mesh que correspondem a aberturas de 500, 250, 180, 150, 75 e 45 micrômetros (μm), respectivamente;
- ⇒ Almofariz e pistilo;
- ⇒ Defloculante de silicato de sódio;
- ⇒ Sedígrafo, SIEMENS – SM 500, do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Na preparação dos corpos-de-prova foi necessário usar:

- ↗ Balança digital com três casas decimais;
- ↗ Paquímetro digital com duas casas decimais e escala e milímetros;
- ↗ Prensa hidrostática uniaxial com capacidade máxima de 15 toneladas;
- ↗ Molde metálico com dimensões de cavidade de 7 x 2 centímetro (cm);
- ↗ Molde metálico com dimensões de cavidade de 15 x 5 cm;
- ↗ Estufa;
- ↗ Forno de laboratório gradiente, MAITEC no laboratório do CITEC/CCB, que mantém convênio com o IGCE/UNESP-Rio Claro.

Para a caracterização física parcial, o que inclui os ensaios de perda ao fogo, retração secagem e queima, resistência à flexão, absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente, dos corpos-de-prova foram utilizados:

- ↗ Paquímetro digital;
- ↗ Balança digital com três casas decimais;
- ↗ Flexômetro (módulo de ruptura à flexão em três pontos) – marca BP;
- ↗ Fogão;
- ↗ Panela;
- ↗ Equipamento adaptado à balança digital de três dígitos para medir a massa imersa em água dos corpos-de-prova.

Os ensaios de densidade real dos corpos-de-prova já queimados foram realizados com:

- ↗ Almofariz e pistilo;
- ↗ Moinho oscilante;
- ↗ Peneira de malha 40 mesh;
- ↗ Estufa;
- ↗ Dessecador;
- ↗ Picnômetro de hélio, MICROMERITCS – ACUU PYC 1330, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

Os de resistência à abrasão profunda:

- ↗ Abrasímetro CAP, GABBRIELLI - PENTA55L 30BS/M63, do CITEC/CCB;
- ↗ Grãos de alumina, grana F80, marca ELFUSA.

No preparo dos corpos-de-prova para os ensaios de resistência ao manchamento e ao ataque químico utilizou-se:

- ⇒ 25 corpos-de-prova já submetidos ao processo de conformação e queima escolhido;
- ⇒ Agente polidor Carborundum (SiC), 220 e 1200 meshes;
- ⇒ Politriz manual;
- ⇒ Placa de vidro;
- ⇒ Pasta de diamante, concentração 100, granas 2-4, 1-2 e 0-1;
- ⇒ Folha de papel;
- ⇒ Óleo multiuso.

Foram utilizados os seguintes agentes no ensaio de resistência ao ataque químico:

- ⇒ Ácido clorídrico 3% (v/v);
- ⇒ Ácido cítrico 100g/L;
- ⇒ Ácido clorídrico 18% (v/v);
- ⇒ Ácido láctico 5% (v/v);
- ⇒ Hidróxido de potássio 30 g/L;
- ⇒ Hidróxido de potássio 100 g/L;
- ⇒ Cloreto de amônia 100 g/L;
- ⇒ Hipoclorito de sódio 20 mg/L.

Na resistência ao manchamento se fez uso de:

- ⇒ Óxido de cromo em óleo leve;
- ⇒ Iodo;
- ⇒ Óleo de oliva;
- ⇒ Vidro de relógio;
- ⇒ Água quente;
- ⇒ Detergente de pH neutro;
- ⇒ “Sapólio” (produto de limpeza forte, abrasivo, pH = 9.5);
- ⇒ Ácido clorídrico 3% (v/v);
- ⇒ Reservatório para produtos de limpeza com uma escova rotativa.

Na análise microestrutural das amostras Cruzeiro queimadas a 1030°C, 1050°C e 1070°C, M3 - 1070°C, Sartori - 1030°C e da M7 - 1070°C usou-se:

- ↳ Pedacos de seus corpos-de-prova quebrados no flexômetro;
- ↳ Serra elétrica com disco diamantado;
- ↳ Microscópio Eletrônico de Varredura Ambiental, ELECTROSCAN/PHILIPS – ESEM 2020 do laboratório de Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura (LABESEM) do Departamento de Geologia Aplicada (DGA) da UNESP – Rio Claro.

Para o tratamento dos dados foi necessária a utilização de alguns softwares, que estão relacionados abaixo, com uma breve explicação da necessidade de utilização destes:

- ↳ MVSP, versão 3.11, programa estatístico utilizado nas análises de componentes principais e de agrupamento nas amostras de literatura;
- ↳ EVA, versão 2.0, programa para interpretar os difratogramas, permitindo determinar as distâncias interplanares dos picos e, conseqüentemente, os minerais presentes nas amostras através da comparação com padrões.

Os ensaios de resistência ao manchamento, ao ataque químico e abrasão profunda foram realizados no laboratório do CITEC/CCB, em Santa Gertrudes/SP. Os de distribuição granulométrica por sedígrafo e de densidade real foram realizados nos laboratórios do DEMa da UFSCar. As fotomicrografias com o Microscópio Eletrônico de Varredura foram feitas no LABESEM do DGA - UNESP/RC. E todos os outros equipamentos, com exceção dos mencionados anteriormente, pertencem aos laboratórios do DPM - UNESP/RC.

4.2 Métodos

Conforme o plano de pesquisa, para execução desse projeto se fez um pré-estudo da composição das matérias-primas, selecionando as mais adequadas para a formulação da massa desejada e, assim, obter o produto final. Este pré-estudo se baseou em análises estatísticas dos componentes principais (PCA) e de agrupamento dos resultados da caracterização física parcial (perda ao fogo, retração

linear de queima, resistência à flexão em três pontos da peça queimada, absorção de água e porosidade aparente) e da composição química (elementos maiores) de diversas amostras estudadas pelo Projeto “Melhoria da Qualidade das Massas Cerâmicas Básicas Fornecidas pela UNICER” (CNPq, processo n° 610037/98-6), no qual a mestrandia participou como bolsista modalidade DTI – nível 7H (processo individual n° 360096/99-9).

O programa usado nas análises estatísticas foi o MVSP 3.11. Primeiramente, cria-se uma matriz com o número de linhas (casos) e colunas (variáveis) desejado. Então, se seleciona a opção “edit data” (editar dados) na janela “data” (dados) e se digita os dados da amostragem. O programa possibilita fazer diversos cálculos com estes dados, por exemplo, funções logarítmicas, exponenciais e padronização, fez-se uso deste último cálculo.

Na padronização, a média dos dados se torna zero e a variância assume valor unitário. Ela é usada para que os valores das variáveis com unidades e dimensões diferentes não atuem com diferentes pesos na análise estatística.

Existem diversas opções de análise para os dados (menu “analyses”). Como já foi dito, nesta pesquisa se utilizou a análise de agrupamento e PCA.

O programa faz os cálculos da análise de agrupamento segundo o método e o coeficiente de distância ou similaridade escolhido pelo usuário, gerando os resultados da análise e o dendograma, que demonstra como as amostras estão agrupadas. O método escolhido foi o pareado igualmente ponderado e o coeficiente de distância foi euclidiana padronizada.

Na PCA, o programa calcula os autovetores e autovalores da matriz de dados, sendo seus principais resultados os índices de explicação da variabilidade pelas componentes e os pesos das variáveis originais nas duas principais componentes. Nesta análise é necessário clicar na janela “graphs” (gráfico) e escolher a opção “scatter plot...”, onde o usuário define o tipo de gráfico a ser plotado, ou seja, o usuário escolhe as coordenadas e seus respectivos eixos, bem como, se os pontos plotados serão referentes às “variables” (variáveis) e/ou “cases” (amostras).

Pelos resultados, selecionaram-se certos perfis de duas minas da região, minas **Sartori e Cruzeiro**. Foram coletadas amostras destes perfis, que foram secas e quarteadas. A coleta na mina Sartori foi pontual, totalizando, aproximadamente, 30 Kg de material em uma área de 7.5 m² pertencente ao perfil siltito arroxeadado

maciço / siltito arroxeadado laminado. Na Cruzeiro a coleta foi tipo calha e também a quantidade de material coletado foi em torno de 30 Kg. A altura do perfil, que consistia em um siltito arroxeadado com intercalações de arenito fino, era de aproximadamente 3 metros. A amostragem tipo calha consiste em coletar material de uma mesma linha vertical representativa de seu perfil, percorrendo desde seu topo até sua base.

A caracterização deste material se deu por duas vertentes: a caracterização da composição químico-mineralógica e a caracterização físico-química dos corpos-de-prova.

4.2.1 Caracterização químico-mineralógica

Na caracterização química foi utilizado o Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, empregando as amostras fundidas em matriz de borato, e assim determinando os teores dos elementos químicos maiores (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O , Na_2O , MgO , CaO , MnO e P_2O_5), sem esquecer de considerar a perda ao fogo do material.

Para determinação dos minerais presentes foram feitas análises no Espectrômetro de Difração de Raios X, das amostras moídas até uma granulometria inferior a $75\mu\text{m}$.

Fez-se também a difração de raios X nas frações concentradas com partículas menores que $2\mu\text{m}$ das amostras argilosas (Sartori e Cruzeiro), sendo que para essa separação granulométrica utilizou-se o processo de sedimentação, segundo a lei de Stokes. Foram confeccionados três tipos de lâmina para a fração argila: lâminas naturais, lâminas queimadas em forno mufla a 550°C por 4 horas e lâminas deixadas em ambiente etileno-glicol por 24 horas.

Na interpretação dos difratogramas usou-se o programa computacional EVA 2.0, usando como fonte de padrões o catálogo de minerais “mineral.cat” com suas fichas de distâncias interplanares e suas respectivas intensidades. O método de procura pode ser pelo nome do mineral, número de registro da ASTM do mineral ou pela tabela periódica. O programa também oferece diversas opções quanto ao tratamento dos difratogramas, bem como, o modo de apresentação destes.

Outro método para a identificação das fases minerais é a análise petrográfica. Esta foi feita em dois fragmentos centimétricos pertencentes à amostra da mina Sartori e em outros dois da mina Cruzeiro. Estes fragmentos eram um pouco mais maciços que as amostras coletadas nas minas, pois, do contrário, a confecção das lâminas delgadas seria mais difícil.

As lâminas delgadas das secções dos quatro fragmentos foram feitas pelo laboratório de Laminação do DPM – UNESP, Rio Claro. Estas foram observadas no microscópio petrográfico com aumentos de 25, 100, 250 e 630 vezes, sendo identificadas as fases minerais pela forma, dimensões e propriedades características das mesmas. A classificação das dimensões dos minerais seguiu o seguinte critério: fração argilosa menor que 2 μm , silte variando de 2 a 64 μm e areia variando de 64 a 2000 μm .

4.2.2 Caracterização físico-química

No preparo dos corpos-de-prova, para posterior caracterização físico-química, as amostras foram submetidas a processos de cominuição a seco, para diminuir os tamanhos dos grãos, obtendo pós mais homogêneos e reativos.

Os equipamentos utilizados para tanto foram britador de mandíbulas, moinho cruzeta da marca Tigre e, posteriormente, para se obter uma granulometria mais fina usou-se o moinho de bolas de alumina por 8 horas (h) e/ou moinho oscilante por 5 minutos (min). Esta dependência se deu tendo em vista a eficácia do moinho em relação à quantidade de material cominuído versus o tempo consumido, pois o moinho oscilante pertencente ao Departamento de Geologia e disponibilizado para o uso tem a capacidade de moagem de 50 gramas por 15 min (5 min de moagem mais 10 min para descarga e recarga) e o moinho de bolas disponível tem a capacidade de moagem de 1500 a 2500 gramas por 8 h de moagem contínua.

Assim sendo, as amostras argilosas foram moídas mais finamente no moinho de bolas e as outras matérias-primas no moinho oscilante.

Após os processos de moagem foi feita a análise da distribuição granulométrica a úmido de todas as amostras em peneiras normalizadas, com aberturas variando entre 500 μm a 44 μm . Na amostra Sartori e no rejeito de diabásio fez-se, também, a análise granulométrica dos mais finos no sedígrafo.

Moeu-se uma pequena quantidade de cada amostra em almofariz, até que os grãos tivessem tamanhos inferiores a 150 μm (passantes em peneira de malha 100) e, então, preparou-se barbotinas de cada uma destas amostras com água e uma gota de silicato de sódio.

O sedígrafo é um equipamento de raios X que mede a curva de sedimentação das partículas da barbotina baseado na lei de Stokes, ou seja, obtêm-se um gráfico do tamanho de partículas equivalente esférico versus a porcentagem de massa acumulada. Seu funcionamento se dá pela quantidade de radiação de raios X passante pela amostra à medida que esta vai sedimentando, supondo que as partículas da amostra se comportam como esferas.

Após a verificação da granulometria, as amostras foram umidificadas a aproximadamente 8.5% de umidade, granuladas e deixadas em descanso por 48 horas, para se obter uma boa homogeneização.

Foram prensados 24 corpos-de-prova (reservando 4 para foto) de cada amostra no formato 2 x 7 cm, de modo que a densidade a verde destes estivesse entre 1.97 g/cm³ e 2.03 g/cm³, foram secos em estufa por 24 h a 110°C e queimados em forno gradiente marca MAITEC em três diferentes temperaturas. Primeiramente, o plano era queimar as amostras a 1080°C, 1130°C e 1180°C, mas ao sinterizar os corpos-de-prova da mina Sartori a 1080°C estes já se deformaram, orientando, então, a pesquisa para outras temperaturas de queima: 1030°C, 1050°C e 1070°C. Totalizando um ciclo de queima total de 38 min, com um patamar nestas máximas temperaturas de 3 min.

A figura 5 esquematiza resumidamente os processos aplicados pela indústria que fabrica grés porcelanato, utilizando somente matérias-primas de queima branca e o utilizado neste estudo.

Para classificar o produto obtido por este procedimento foram feitos ensaios físicos em 5 corpos-de-prova para cada temperatura e composição. Os ensaios realizados foram retração linear de secagem (RLS) e total (RLT), perda ao fogo (PF), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), densidade aparente (DA), tensão de ruptura à flexão (TRF) e carga de ruptura (CR). Os ensaios de AA, CR e TRF tiveram como base os procedimentos da norma técnica ABNT-NBR 13818/1997. Vale ressaltar que o número de placas ensaiadas e o tamanho dessas não estão conforme a norma.

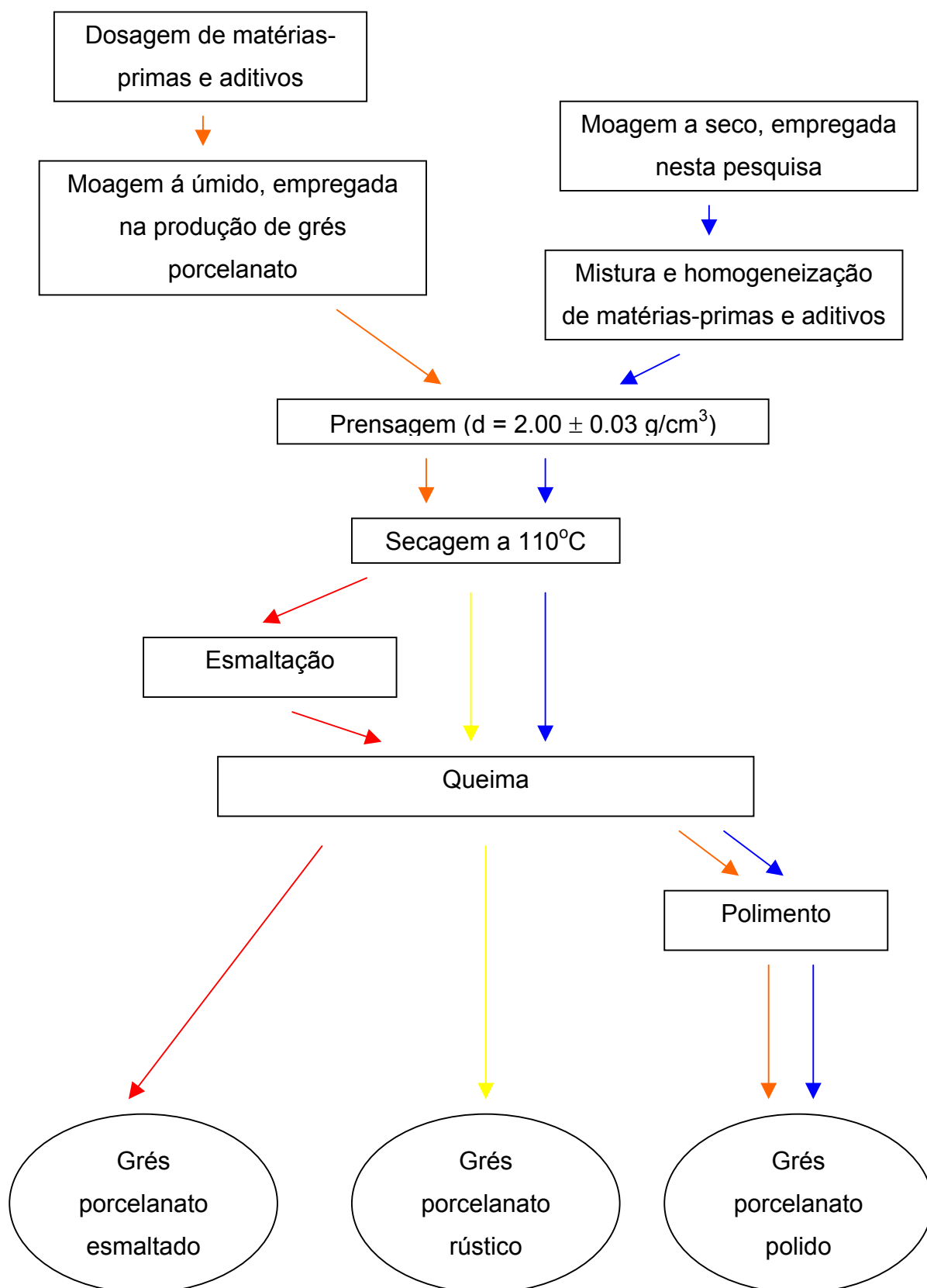


Figura 5. Diagrama confrontando a metodologia empregada na fabricação de grés porcelanato (caminhos laranja, vermelho e amarelo) e a realizada nesta pesquisa (em azul).

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 digital de duas casas decimais (escala em mm). As equações da RLS e RLT são iguais a:

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

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 uma balança digital com três casas decimais. A fórmula para o cálculo está especificada a seguir.

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

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 aparente e densidade aparente das mesmas, aplicando as equações abaixo.

$$AA = \frac{m_u - m_s}{m_s} \qquad PA = \frac{m_u - m_s}{m_s - m_i} \qquad DA = \frac{m_s}{m_u - m_i}$$

Para o cálculo da tensão da resistência à flexão e da carga de ruptura é necessário medir os seguintes parâmetros: força de ruptura (F), em newtons; 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 é medida em newtons (N) e a tensão de resistência à flexão em megapascal (MPa) e aplicam-se as seguintes equações para determiná-las:

$$TRF = \frac{3F \times L}{2b \times e_{\min}^2} \qquad CR = \frac{F \times L}{b}$$

Na avaliação dos resultados destes ensaios, levou-se em conta a média aritmética dos cinco valores, bem como, o valor máximo individual dentre os cinco

resultados da absorção de água e valor mínimo individual da tensão da resistência à flexão.

Neste ponto da pesquisa, percebeu-se a necessidade de compor misturas com outras matérias-primas, a fim de obter uma possibilidade maior de decoração, principalmente em relação a cores. Um rejeito de diabásio da Mineração Cavinato, outro basalto utilizado como padrão químico e um minério de manganês proveniente do Quadrilátero ferrífero (MG), laterita magnesiana, foram cedidos, respectivamente, pelo doutorando Lineo Aparecido Gaspar Júnior, pelo Laboratório de Geoquímica – DPM – UNESP/RC e pela Litoteca do DPM – UNESP/RC. Com estas matérias-primas e as outras duas argilas anteriores foram preparados dezoito tipos de misturas especificadas na tabela 5, as porcentagens descritas foram calculadas em relação à massa das matérias-primas.

As misturas M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9, M10, M11 e M12 são compostas pela argila Sartori ou argila Cruzeiro combinada com o rejeito de diabásio ou basalto padrão. Prepararam-se 650 gramas de cada uma das misturas, sendo que as quantidades do rejeito ou do basalto variaram de 95 g, 160 g e 225 g, o que corresponde aproximadamente a 15%, 25% e 35% da massa total, respectivamente. Estas porcentagens foram estipuladas baseando-se em informações de literatura sobre estas matérias-primas (GASPAR JÚNIOR et al., 2002; MAIA; SALVETTI, 2001; REBMANN et al., 2001). O preparo destas misturas consistiu em pesagem, em balança digital, cujo erro máximo é de ± 5 gramas, misturas de dois componentes, cálculo da umidade da massa, correção desta umidade para 8.5% de água, granuladas, homogeneizadas e deixadas em descanso por 48 h. As misturas foram prensadas, secas e queimadas pelos mesmos processos que as argilas. E os mesmos testes físicos aplicados às argilas puras foram realizados.

As amostras M13, M14, M15, M16, M17 e M18 são preparadas por um método de decoração diferente, chamado de duplo carregamento. O duplo carregamento consiste em um primeiro carregamento de uma massa base no molde metálico, seguido de um segundo carregamento de uma mistura contendo a massa base e uma outra matéria-prima colorante. A espessura da camada base deve ser de 75% da espessura total da peça e da camada aditivada 25% (MENEGAZZO, 2001), o que equivale aproximadamente ao quociente da espessura da camada aditivada sob a camada base de 0.35 usado por Cantavella et al. (2000).

Tabela 5. Composição das misturas, percentuais em massa de matéria-prima.

Mistura	Argila Sartori	Argila Cruzeiro	Diabásio Cavinato	Basalto Padrão	Minério de manganês
M1	85%	-	15%	-	-
M2	75%	-	25%	-	-
M3	65%	-	35%	-	-
M4	-	85%	15%	-	-
M5	-	75%	25%	-	-
M6	-	65%	35%	-	-
M7	85%	-	-	15%	-
M8	75%	-	-	25%	-
M9	65%	-	-	35%	-
M10	-	85%	-	15%	-
M11	-	75%	-	25%	-
M12	-	65%	-	35%	-
M13	100% da camada base/ 95% da aditivada	-	-	-	5% da camada aditivada
M14	100% da base/ 90% da aditivada	-	-	-	10% da camada aditivada
M15	100% da base/ 80% da aditivada	-	-	-	20% da camada aditivada
M16	-	100% da base/ 95% da aditivada	-	-	5% da camada aditivada
M17	-	100% da base/ 90% da aditivada	-	-	10% da camada aditivada
M18	-	100% da base/ 80% da aditivada	-	-	20% da camada aditivada

Neste trabalho utilizou-se a argila Sartori ou a argila Cruzeiro como massa base e suas misturas com o minério de manganês como a massa da segunda camada. A quantidade de misturas contendo o minério de manganês foi menor, 150 gramas e as porcentagens adicionadas desta matéria-prima nas misturas foram de 5, 10 e 20%. A escolha destes valores de porcentagens se baseou no fato do alto custo, pouca disponibilidade e a característica desplastificante desta matéria-prima, ou seja, adições em teores mais elevados a desqualificam como matéria-prima para placa cerâmica por encarecer o custo da massa total e em porcentagens maiores que 30% influir negativamente na prensagem da amostra.

Foram determinadas as umidades residuais tanto nas misturas, como nas massas bases e foi feita a correção das umidades para 8.5%. Do mesmo modo que os procedimentos descritos anteriormente, estas massas foram granuladas e homogeneizadas.

Para a prensagem das amostras M13 a M18 foram pesadas 5 gramas da mistura e 15 gramas da massa base. O que corresponde a uma razão de 0.33 em relação a suas massas (“peso”) e que pode ser extrapolado para a relação entre as espessuras, pois não há muita diferença de densidade ou empacotamento entre as camadas, uma vez que as porcentagens adicionadas à massa base não são muito altas.

Primeiramente, fez-se o carregamento das 15 gramas da massa base, vibrou-se manualmente o molde, carregou-se as 5 gramas da mistura e vibrou-se, novamente, o molde, para então, prensar o corpo-de-prova. Os corpos-de-prova foram secos, queimados e caracterizados nas mesmas condições das amostras anteriores.

Além dos ensaios de RLQ, RLT, PF, TRF, CR, AA, PA e DA, outras características de algumas amostras foram analisadas, com o objetivo de uma caracterização mais completa dos resultados obtidos a partir das matérias-primas em questão ao serem submetidas aos processos de conformação descritos anteriormente.

A fim de quantificar a porosidade fechada (p_F) que somada a porosidade aberta ou aparente (PA) resulta na porosidade total (p_T) da amostra, mediu-se as densidades reais (d_R) das amostras M3 e Cruzeiro queimadas a 1070°C e 1030°C, respectivamente. Para tanto, quebraram-se corpos-de-prova de cada uma destas amostras em pequenos pedaços usando um almofariz e pistilo, depois, moeram-se

estes pedaços no moinho oscilante por um minuto. O pó gerado era passante em peneira de malha 40 mesh, o pó foi seco em estufa até que toda umidade tivesse sido retirada e resfriada em dessecador. A densidade real foi medida em um densímetro de hélio no Laboratório de Revestimento Cerâmico do Departamento de Engenharia de Materiais – UFSCar. Os cálculos dos parâmetros descritos acima obedecem as seguintes equações:

$$p_T = \frac{d_R - DA}{d_R}$$

$$p_T = p_F + PA$$

Além disso, prepararam-se dois corpos-de-prova da amostra M3 e dois da M4, usando um molde metálico de cavidade 5 x 15 cm e mais 25 corpos-de-prova no molde menor (2 x 7 cm) de cada uma destas amostras. Usaram-se as mesmas condições de moagem, umidificação e homogeneização anteriores, porém, as densidades a verde das peças maiores foram 1.94 g/cm³ para M3 e 1.92 g/cm³ para M4. Todas estas foram secas em estufa a 110°C/24h e queimadas a 1070°C/38 min.

Com os corpos-de-prova maiores (dimensão 5 x 15 cm) da amostra M3 foi realizado o ensaio de abrasão profunda para corpos não esmaltados, segundo a metodologia descrita na norma ABNT – NBR 13818/1997, anexo E, porém, devido à falta de material, utilizou-se um número de corpos-de-prova menor que o exigido.

Já os 25 corpos-de-prova menores da M3 foram polidos em uma seqüência decrescente da granulometria do material abrasivo. Esta seqüência começou utilizando uma mesa politriz giratória e carbetto de silício 220, depois uma placa de vidro e SiC 1200, folha de papel e pasta de diamante 2-4 grana, folha de papel e pasta de diamante 1-2 grana e, finalmente, folha de papel e pasta de diamante 0-1 grana. A verificação do momento de passagem de uma etapa para outra foi visual e se fez ao se constatar a formação de uma superfície mais lisa. Lavou-se com água, detergente e uma esponja macia os corpos-de-prova entre uma etapa e outra.

A caracterização química de placas cerâmicas consiste em verificar a resistência ao manchamento e ao ataque químico. A resistência ao manchamento foi feita em nove dos corpos polidos da amostra M3, sendo três para cada agente manchante (iodo, verde cromo e óleo de oliva), sendo que os procedimentos foram realizados segundo ABNT – NBR 13818/1997, anexo G. Já, a resistência ao ataque químico foi realizada em dezesseis dos corpos polidos, dois para cada substância química - NH₄Cl 100g/l, hipoclorito de sódio 20mg/L, HCl 3% (v/v), ácido cítrico

100g/l, HCl 18% (v/v), ácido láctico 5% (v/v), KOH 30g/l e KOH 100g/l - seguindo os procedimentos e a avaliação de placas não esmaltadas da norma ABNT – NBR 13818/1997, anexo H.

Outra análise microestrutural foi feita, porém, em pedaços de corpos-de-prova de algumas amostras. Para tanto, os pedaços foram cortados em pequenas seções em serra elétrica com disco diamantado, de modo que uma de suas seções laterais fosse a obtida pela ruptura no flexômetro, ou seja, obedecendo aos mecanismos naturais de propagação de trincas e sem a ocorrência de grãos orientados ou ranhuras devido ao corte na serra. A superfície e a seção lateral da ruptura pelo flexômetro dos pedaços dos corpos-de-prova com dimensões de aproximadamente 2 x 0.7 x 0.7 centímetros foram observados no microscópio eletrônico de varredura ambiental usando elétrons secundários, capturando algumas imagens. Na amostra M3 queimada a 1070°C capturou-se, também, a imagem da superfície após o polimento.

Existindo pelo menos uma imagem para cada seção lateral e superfície de cada amostra, capturando, se interessante, uma outra imagem de uma destas partes das amostras que mostrasse algum detalhe.

Para a avaliação visual do produto final poliram-se todas as amostras submetidas às diversas temperaturas de queima que não sofreram grandes deformações. Este polimento foi feito da mesma forma que o descrito anteriormente para a amostra M3 queimada a 1070°C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análises estatísticas preliminares

Estas análises estatísticas preliminares foram realizadas para determinar as minas e os níveis destas que, após a metodologia empregada, pudessem apresentar características de um produto tipo grés porcelanato.

Ao analisar os dados do projeto MASBAS, observou-se a presença de alguns erros nos parâmetros individuais medidos para cada corpo-de-prova. Estes parâmetros foram usados no cálculo das médias das propriedades físicas das amostras do projeto. Estas, por sua vez, seriam usadas nesta pesquisa como base de dados em uma análise estatística a fim de identificar locais fontes de matérias-primas mais adequadas para a fabricação de placas cerâmicas para revestimentos de baixíssima AA. Então, para que a análise estatística não sofresse influência desses dados discrepantes, se fez uma revisão destes parâmetros, arrumando-os, se possível, ou descartando-os no cálculo da média. Os dados corrigidos foram utilizados nas análises estatísticas e estão tabelados no apêndice A (observar que a unidade da tensão de resistência à flexão usada no projeto MASBAS foi Kgf/cm^2 e 1 kgf/cm^2 equivale à aproximadamente 0.098 MPa).

Todas as análises foram feitas pelo programa MVSP, versão 3.11, normalizando os valores a fim de diminuir a suas discrepâncias, em função das diferentes ordens de grandeza em que se apresentam originalmente.

Os gráficos da análise estatística das componentes principais utilizando como variáveis os teores dos elementos maiores e as características físicas parciais de 108 amostras, quando queimadas a 1120°C são apresentados nas figuras 6 e 7, respectivamente.

As variáveis físicas analisadas foram perda ao fogo, retração linear total, tensão de resistência à flexão, absorção de água e porosidade aparente. Não se utilizou como variáveis a retração linear de queima e a densidade aparente, pois a primeira está intimamente correlacionada com a RLT e a segunda é um parâmetro obtido através da divisão da PA pela AA, ou seja, este parâmetro foi calculado a partir destes últimos.

Também, são apresentados os gráficos das PCA e os dendogramas considerando somente amostras advindas das minas Cruzeiro e Sartori classificadas pelo projeto MASBAS segundo sua litologia. As figuras 8 e 10 representam análise dos componentes principais e as figuras 9 e 11 são dendogramas destas amostras tendo como variáveis os seus teores de óxidos dos elementos maiores (figuras 8 e 9) e as propriedades físicas parciais (figuras 10 e 11).

Quando são utilizados como variáveis, os percentuais dos elementos químicos na maioria das amostras estudadas no projeto MASBAS, é verificado que os dois primeiros componentes explicam 58% da variabilidade do conjunto de dados. A primeira componente é responsável por 33% e é influenciada principalmente por Al_2O_3 e TiO_2 , a segunda explica 25% da análise, e CaO e MgO são as principais variáveis que a influenciam. O Al_2O_3 pode estar ligado à quantidade de argilominerais e feldspatos, isto é, quanto maior for o Al_2O_3 maior serão os teores destes minerais, o TiO_2 afetará a coloração após a queima dos produtos cerâmicos, já os óxidos de Ca e Mg estão relacionados com amostras que contêm carbonatos.

Ao analisarmos as variáveis físicas (PF, RLT, TRF, AA e PA), o índice de explicação pelas duas principais componentes aumenta para 89%, podendo estabelecer que as principais variáveis que influenciam a componente principal 1 são AA e PA, explicando 66%, e a componente 2 é a PF com 23%. Vê-se uma correlação entre as segundas componentes, o teor de carbonatos é diretamente proporcional à perda ao fogo

As análises posteriores são uma tentativa de se verificar as diferenças entre os diversos níveis numa mesma jazida e, assim, estabelecer os mais adequados como fonte de matéria-prima principal para esta pesquisa.

Como foi dito anteriormente, estas amostras estão classificadas segundo sua litologia e a tabela 6 é um quadro esquemático do significado das siglas usadas nas legendas das figuras 9 e 11 e tabelas 7 e 8.

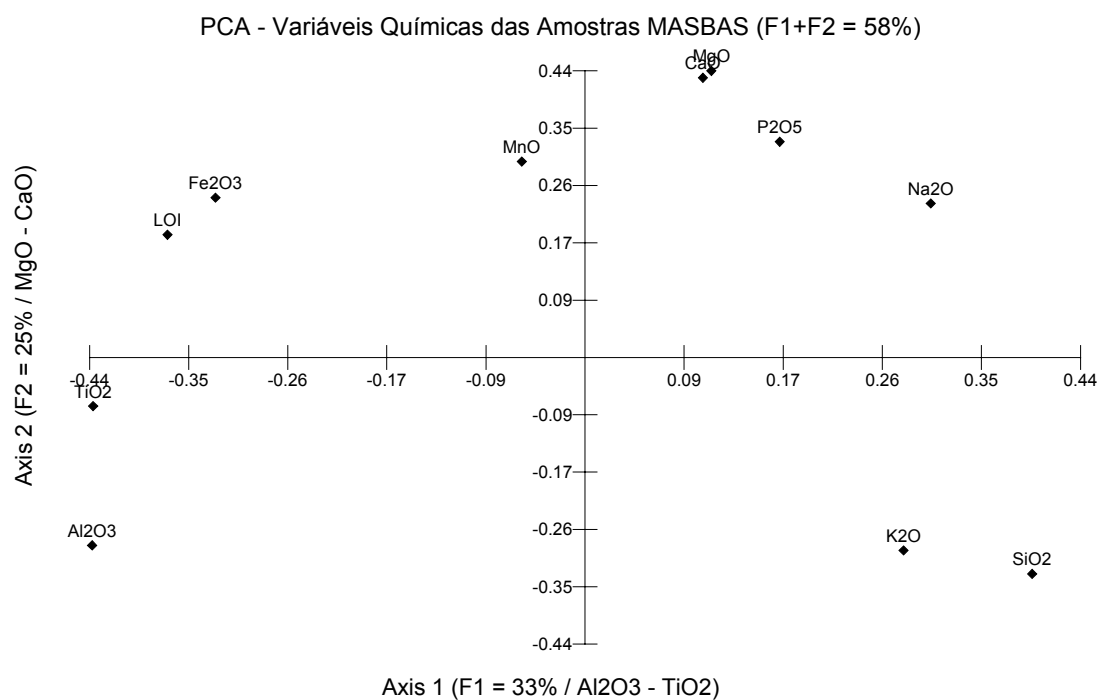


Figura 6. PCA da maioria das amostras estudadas no projeto MASBAS, tendo como variáveis as porcentagens dos óxidos dos elementos químicos maiores.

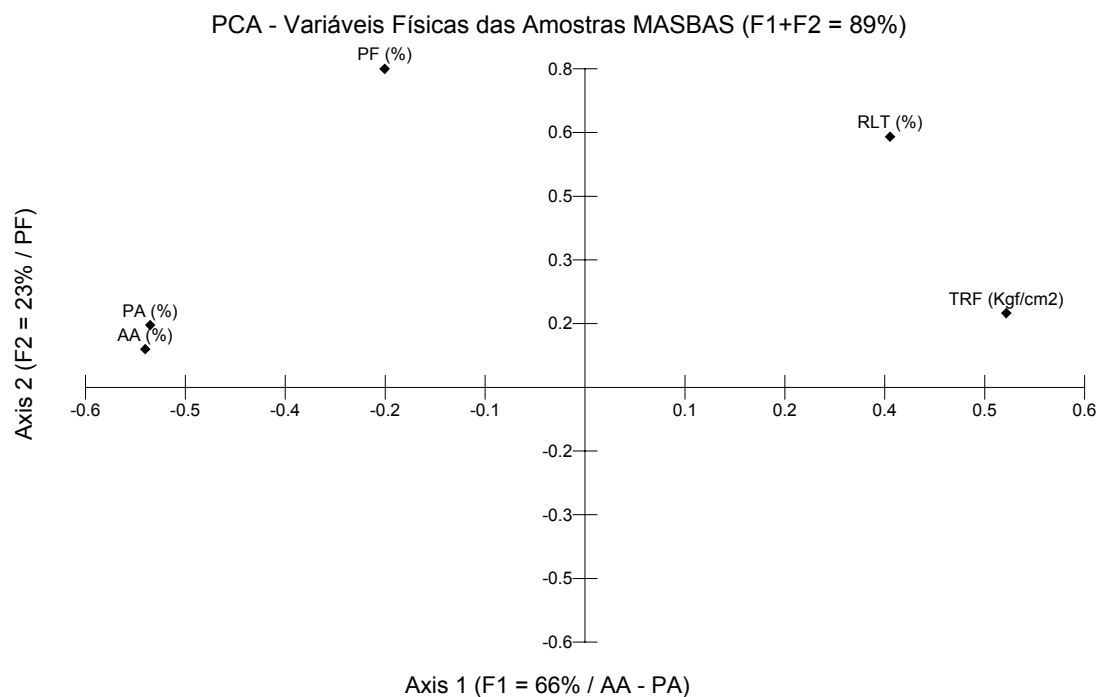


Figura 7. PCA da maioria das amostras estudadas no projeto MASBAS, tendo como variáveis as propriedades físicas quando queimadas a 1120°C.

Tabela 6. Quadro de siglas da litologia das amostras MASBAS.

Sigla	Litologia	Sigla	Litologia
SAL	Siltito arroxeadado laminado	SV	Siltito variegado
SAM	Siltito arroxeadado maciço	S	Solo avermelhado
SAA	Siltito arroxeadado com intercalações de arenito fino	SA	Siltito amarelo
AS	Arenito com intercalações de siltito	SC	Siltito cinza
SCE	Siltito cinza esverdeado	SED	Siltito esverdeado duro

Na figura 8, PCA das amostras das minas Sartori e Cruzeiro, segundo sua análise química, é verificado que a soma dos índices de explicação das duas componentes principais é de 79%. A primeira componente explica 55% e o óxido de alumínio tem maior influência nesta. A componente 2 é influenciada pelo CaO e explica 24%. Isto revela novamente a mineralogia das amostras, como as quantidades relativas de argilominerais e quartzo e a presença de carbonatos.

Na análise de agrupamento (figura 9) observam-se três grandes grupos que podem ser subdivididos posteriormente. A tabela 7 esquematiza estes grupos e suas subdivisões, as amostras pertencentes a estes, a litologia predominante nestas amostras e as médias das variáveis (elementos químicos) dos grupos formados.

As principais características do subgrupo Q-Ia são os teores relativamente mais altos de SiO₂, Na₂O e K₂O, do Q-Ib são os altos valores de Al₂O₃, Fe₂O₃ e K₂O e baixos de Na₂O, o subgrupo Q-IIa apresenta teores relativamente mais altos de Al₂O₃ e baixos de Na₂O, o Q-IIb tem baixos valores de SiO₂ e Al₂O₃ e altos de CaO, MgO, Na₂O e PF e por último o grupo Q-III apresenta valores muito altos de Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ e PF e muito baixo de SiO₂. Isto indica que o grupo Q-III é formado por amostras com altos teores de hematita e gibsitita, característicos de solos. O grupo Q-IIb, provavelmente é formado por amostras que contêm carbonatos, como a classificação predominante neste subgrupo são siltitos arroxeados com intercalações de arenito fino, os carbonatos podem estar com uma granulometria de arenito fino. O grupo Q-Ia, formado principalmente por siltitos arroxeados laminados e maciços, apresenta os maiores valores Na₂O e K₂O, o que é um indício de amostras com maior teor de feldspatos.

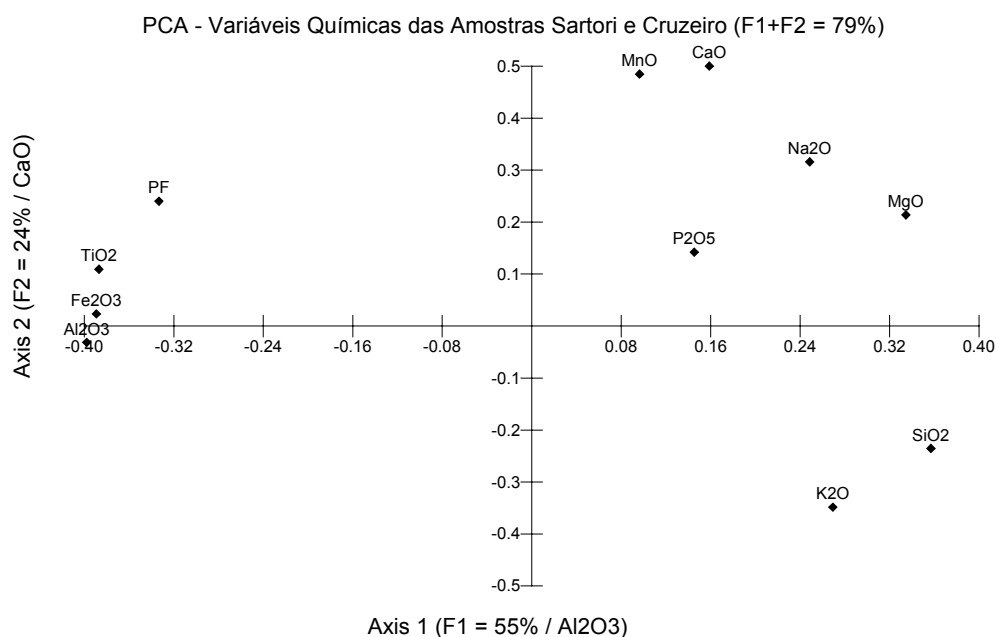


Figura 8. PCA das amostras das minas Sartori e Cruzeiro estudadas no projeto MASBAS, as variáveis são as porcentagens dos óxidos dos elementos químicos maiores.

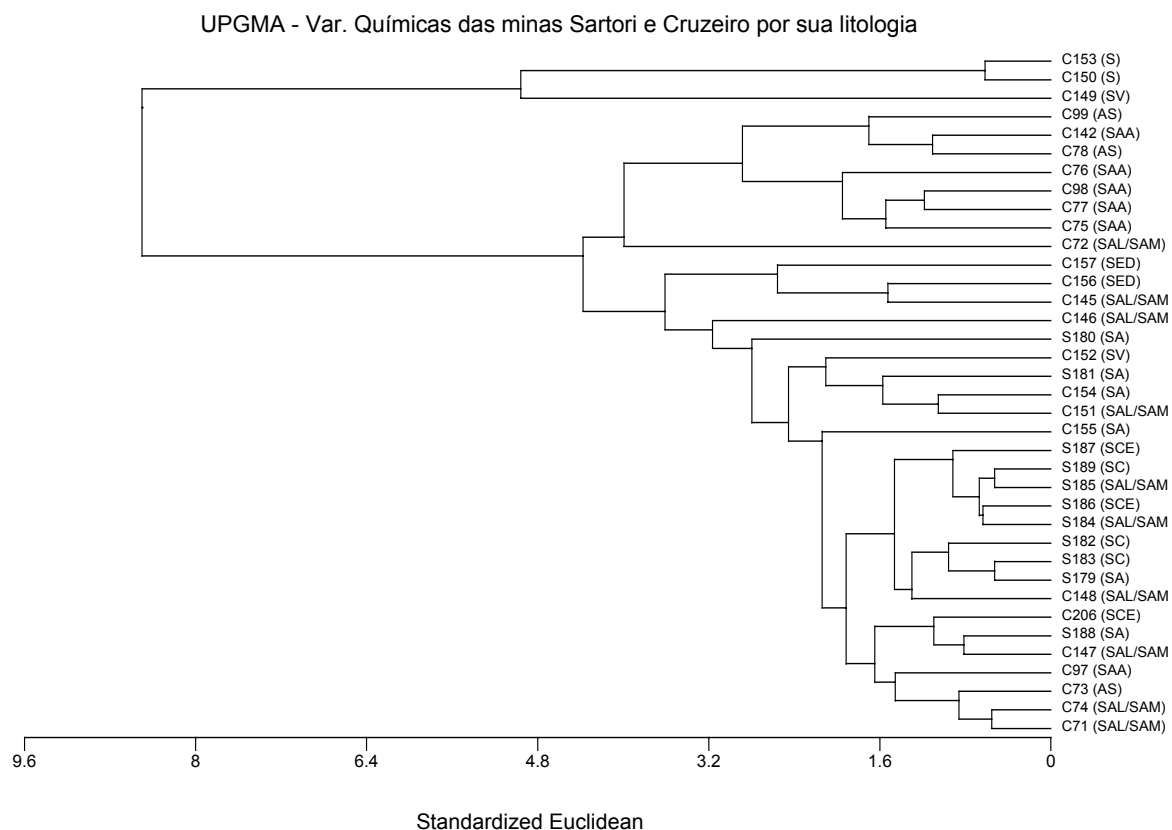


Figura 9. Análise de agrupamento das amostras das minas Sartori e Cruzeiro do projeto MASBAS classificadas por litologia, tendo como variáveis os óxidos dos elementos químicos maiores.

Tabela 7. Agrupamento baseado na análise química, com a litologia predominante das amostras Sartori e Cruzeiro (MASBAS) e as médias das variáveis dos grupos.

Grupo	Subgrupo	Amostras	Litologia Predominante	Médias das Variáveis (%)		
Q-I	Q-Ia	C71, C73, C74, C97, C147, C206, S188	SAL/SAM	PF=3.48 SiO ₂ =67.88 Al ₂ O ₃ =14.23 Fe ₂ O ₃ =5.31	TiO ₂ =0.60 MnO=0.03 CaO=0.50 MgO=2.46	Na ₂ O=2.39 K ₂ O=3.05 P ₂ O ₅ =0.12
	Q-Ib	S179, S182, S183, S184, S185, S186, S187, S189, C148	SAL/SAM SC	PF=4.55 SiO ₂ =65.68 Al ₂ O ₃ =15.72 Fe ₂ O ₃ =5.73	TiO ₂ =0.66 MnO=0.02 CaO=0.31 MgO=2.81	Na ₂ O=1.00 K ₂ O=3.51 P ₂ O ₅ =0.08
Q-II	Q-IIa	S180, S181, C145, C146, C151, C152, C154, C155, C156, C157	SA SAL/SAM	PF=4.93 SiO ₂ =66.66 Al ₂ O ₃ =15.38 Fe ₂ O ₃ =5.54	TiO ₂ =0.65 MnO=0.03 CaO=0.29 MgO=2.30	Na ₂ O=1.67 K ₂ O=2.71 P ₂ O ₅ =0.16
	Q-IIb	C72, C75, C76, C77, C78, C98, C99, C142	SAA	PF=5.51 SiO ₂ =63.83 Al ₂ O ₃ =13.26 Fe ₂ O ₃ =4.21	TiO ₂ =0.57 MnO=0.11 CaO=2.87 MgO=3.59	Na ₂ O=3.55 K ₂ O=2.36 P ₂ O ₅ =0.15
Q-III		C149, C150, C153	S SV	PF=10.76 SiO ₂ =45.22 Al ₂ O ₃ =25.94 Fe ₂ O ₃ =14.23	TiO ₂ =2.60 MnO=0.04 CaO=0.05 MgO=0.51	Na ₂ O=0.04 K ₂ O=0.54 P ₂ O ₅ =0.08

Na PCA das variáveis físicas (figura 10) observa-se um alto índice de explicação pelas duas componentes principais (92%). Sendo a primeira componente (67%) fortemente influenciada pela AA e a segunda (25%) pela RLT. Estes dois parâmetros são usados em curvas de gresificação, onde se avalia o grau de sinterização de corpos cerâmicos em relação à temperatura de queima.

Na figura 11, análise agrupamento com as variáveis físicas, verifica-se a divisão das amostras em quatro grandes grupos, que por sua vez também podem ser subdivididos. A tabela 8 mostra esses grupos e suas subdivisões, as amostras pertencentes a estes, a litologia predominante e as médias e desvios padrões das propriedades físicas das amostras agrupadas.

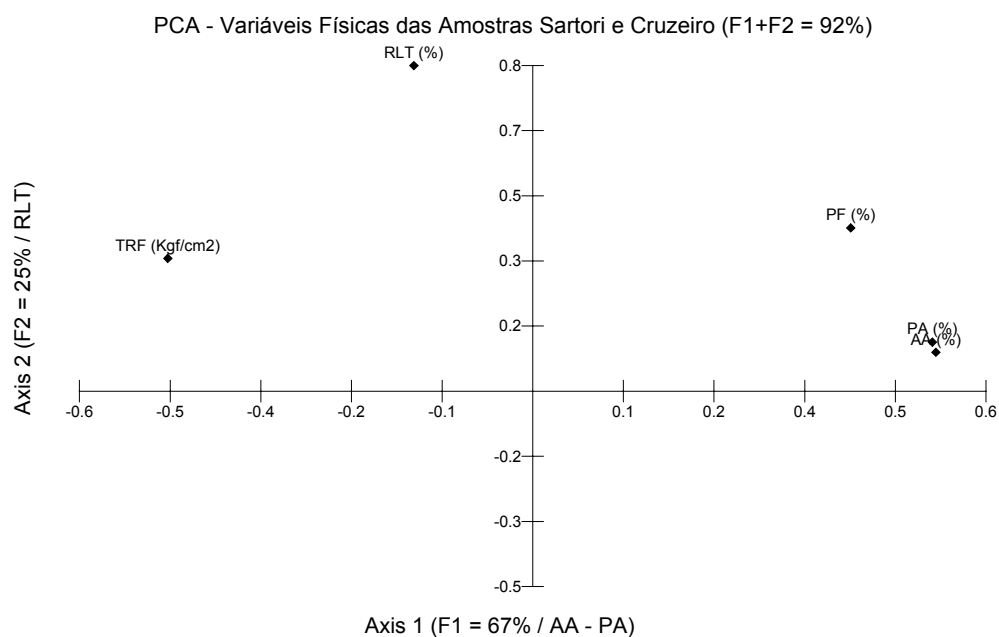


Figura 10. PCA das amostras das minas Sartori e Cruzeiro estudadas no projeto MABAS, tendo como variáveis as propriedades físicas.

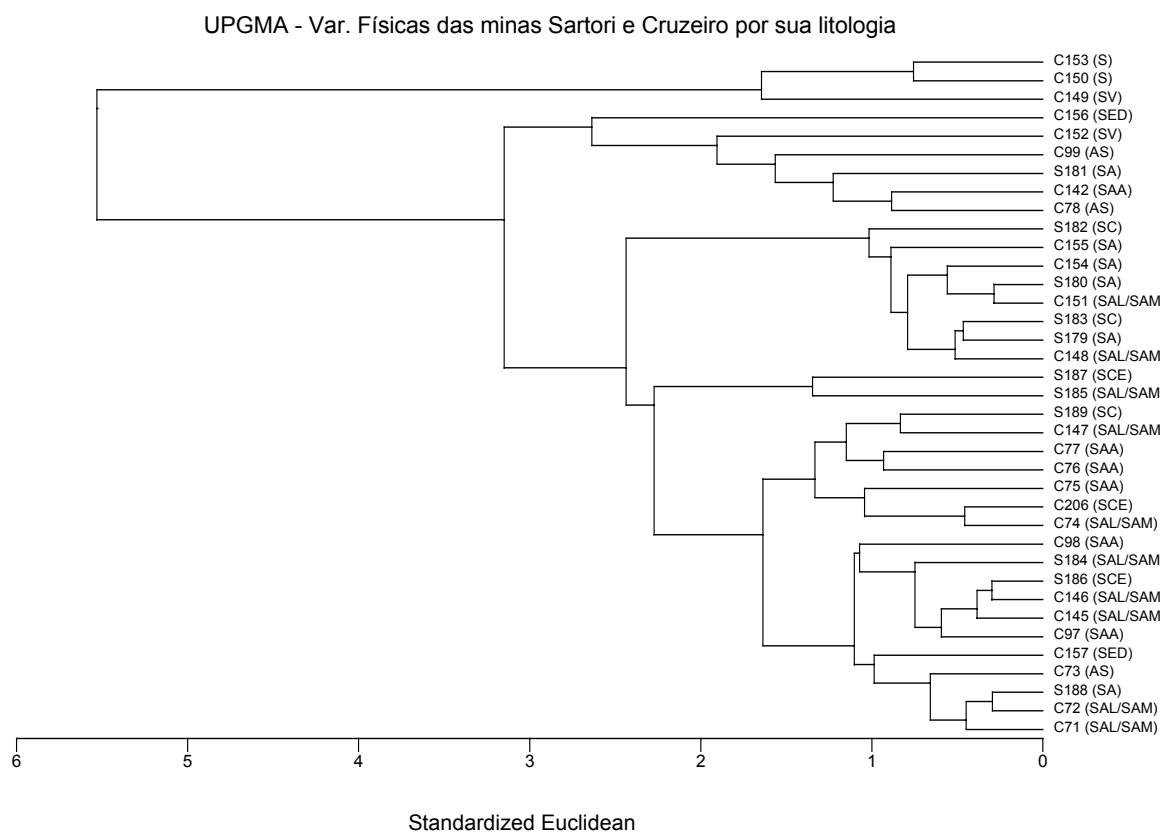


Figura 11. Análise de agrupamento das amostras das minas Sartori e Cruzeiro do projeto MABAS classificadas por sua litologia, tendo como variáveis as propriedades físicas.

Tabela 8. Agrupamento baseado nas propriedades físicas, com a litologia dominante das amostras Sartori e Cruzeiro (MASBAS), médias e desvios padrões das variáveis.

Grupo	Subgrupo	Amostras	Litologia predominante	Valores médios das variáveis $\pm$ desvio padrão
F-I	F-Ia	C71, C72, C73, C97, C98, C145, C146, S184, S186, S188	SAL/SAM SAA	PF= 3.49 ± 0.68 % RLT = 6.53 ± 0.87 % TRF = 223.54 ± 21.66 Kgf/cm ² AA = 3.61 ± 1.64 % PA = 7.55 ± 3.39 %
	F-Ib	C74, C75, C76, C77, C147, C206, S185, S187, S189		PF= 4.38 ± 1.24 % RLT = 6.95 ± 2.30 % TRF = 306.23 ± 64.87 Kgf/cm ² AA = 1.85 ± 1.56 % PA = 3.93 ± 3.34 %
F-II		C148, C151, C154, C155, S179, S180, S182, S183	SA	PF= 5.39 ± 0.66 % RLT = 6.95 ± 2.30 % TRF = 349.00 ± 23.64 Kgf/cm ² AA = 3.16 ± 1.06 % PA = 7.18 ± 2.33 %
F-III		C78, C99, C142, C152, C156, S181	AS	PF= 6.35 ± 1.90 % RLT = 6.54 ± 2.44 % TRF = 181.34 ± 43.21 Kgf/cm ² AA = 10.22 ± 1.82 % PA = 20.10 ± 2.83 %
F-IV		C149, C150, C153	S SV	PF= 10.66 ± 2.13 % RLT = 7.37 ± 0.69 % TRF = 31.86 ± 19.84 Kgf/cm ² AA = 18.04 ± 0.66 % PA = 33.83 ± 0.98 %

As principais características do subgrupo F-Ia são os valores relativamente baixos de AA e PA, baixa PF e valores intermediários de TRF; do F-Ib são os valores muito baixos de AA, PA e alta TRF; do grupo F-II são a alta RLT, TRF e valores relativamente baixos de AA; F-III apresenta valores mais altos de AA e PA e baixos de TRF e F-IV é responsável pelas maiores AA e PF e muito baixo TRF.

Observa-se uma coincidência nas amostras pertencentes aos grupos Q-III e F-IV, classificadas como solo vermelho e siltito variegado. Estas são discrepantes das demais. Estas amostras apresentam um altíssimo teor de Al_2O_3 e Fe_2O_3 ,

indicando um alto teor de gipsita e hematita, respectivamente. Estes níveis apresentam valores muito altos de AA e PA e valores muito baixos de TRF.

As amostras do grupo F-Ib são as que têm menores valores de AA, apresentando até individualmente absorção de água inferior a 0.5%, característico de produtos tipo grés porcelanato. Estas amostras também apresentam TRF relativamente alta. As litologias predominantes nestas amostras são SAL/SAM e SAA. Sendo possível localizar nos mapas das minas gerados no projeto MASBAS os níveis destas amostras, decidiu-se, então, fazer os testes desta pesquisa com argilas coletadas na mina Sartori classificadas como SAL/SAM e na mina Cruzeiro como SAA, dos mesmos locais destas amostras MASBAS.

5.2 Localização dos pontos de coleta

Analizando os gráficos resultantes das análises estatísticas anteriores e nos resultados das propriedades físicas dos dados do projeto MASBAS listadas no apêndice A, procurando lugares onde as amostras apresentam menores valores de absorção de água e maiores valores TRF, escolheu-se dois pontos de coleta de amostra, um na mina Sartori e um perfil da mina Cruzeiro. Estes pontos de amostragem estão representados nos mapas a seguir. A figura 12 representa a distribuição superficial da Formação Corumbataí na região de Rio Claro, destacando, com pontos em vermelho totalmente preenchido, as minas Sartori e Cruzeiro.

Como se sabe, a mina Cruzeiro é rica em veios de carbonatos, geralmente, de granulometria arenosa. Os carbonatos costumam ser um problema na indústria de placas cerâmicas para revestimento, principalmente para produtos com baixos valores de AA. Por isso, tentou-se evitar a coleta destes veios.

As figuras 13 e 14 representam os mapas geológicos da minas Sartori e Cruzeiro – folha 1, respectivamente. Foram coletados aproximadamente 30 Kg de cada amostra. Esta amostragem se fez pela metodologia de coleta tipo calha na mina Cruzeiro e na mina Sartori coletou-se fragmentos de maneira dispersa em um pequeno banco isolado, procurando a representatividade de toda frente.

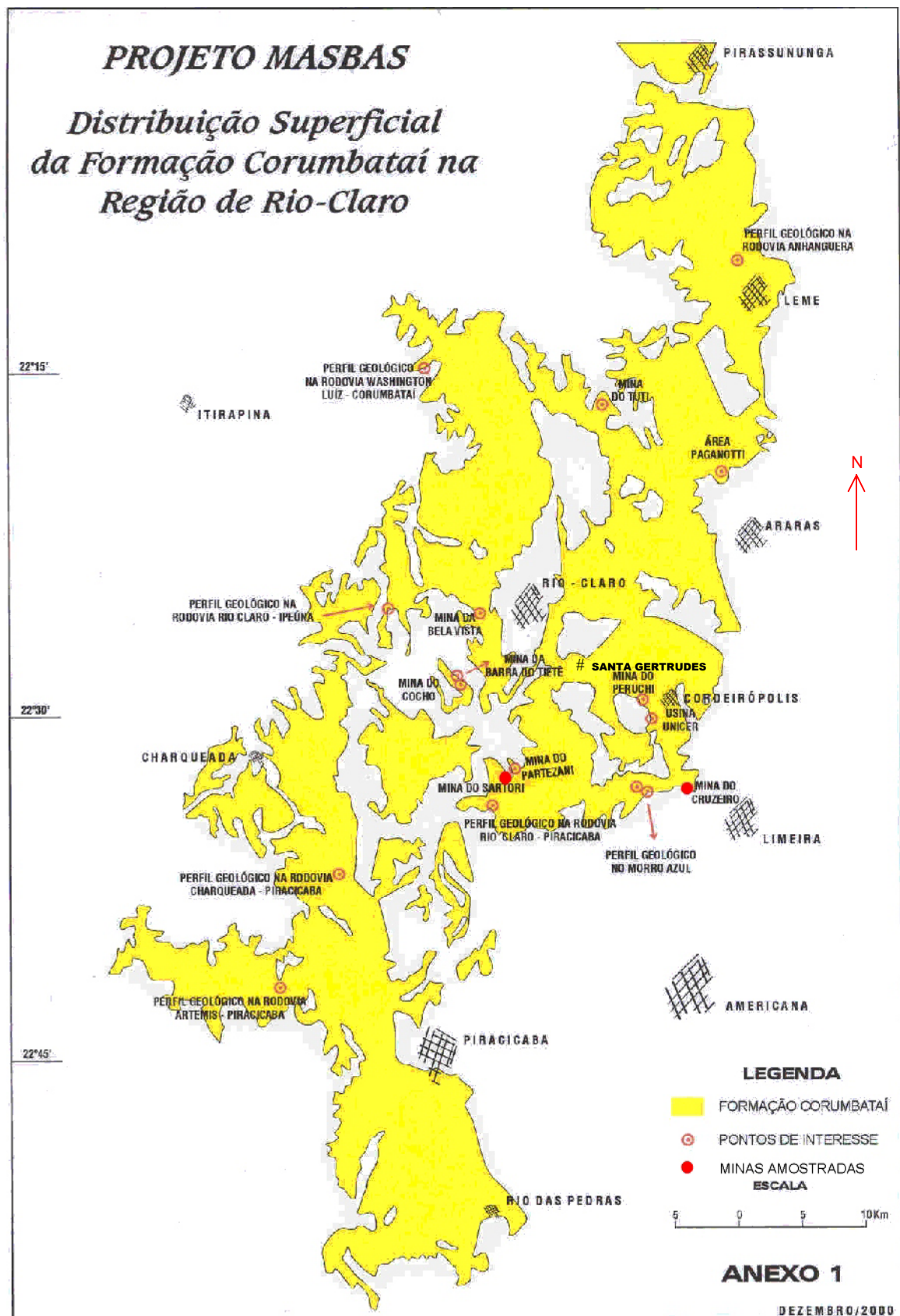


Figura 12. Formação Corumbataí na região de Rio Claro, em destaque as minas Sartori e Cruzeiro (modificado: GRIGOLETTO, 2001).

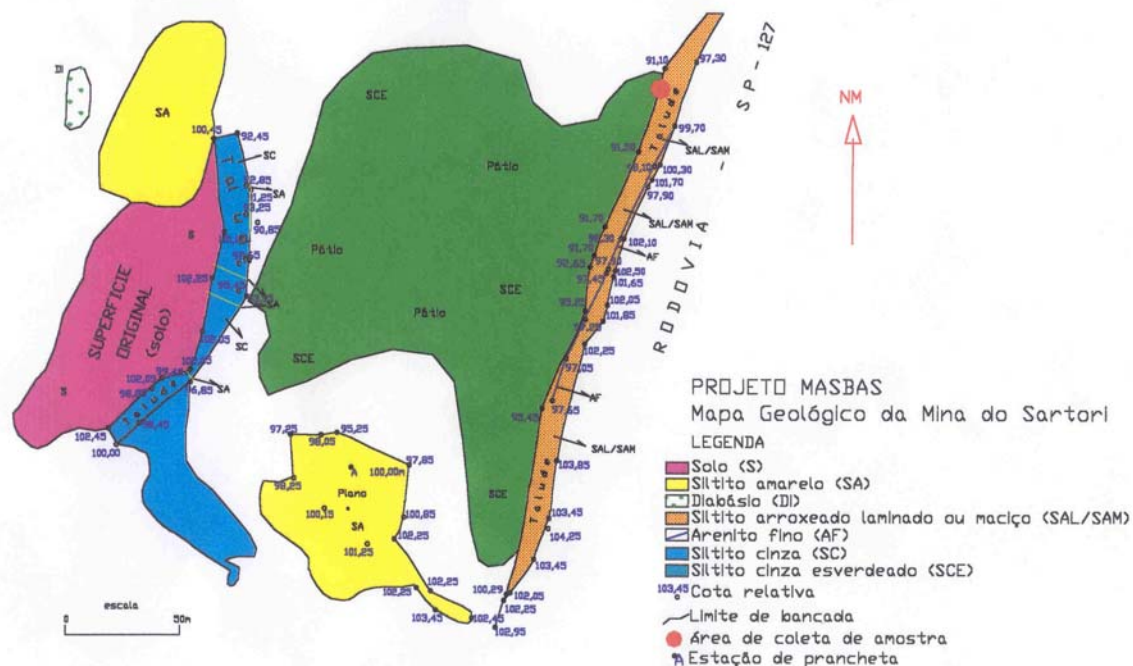


Figura 13. Mapa geológico da mina Sartori com a localização da área de coleta de amostra (modificado: GRIGOLETTO, 2001).

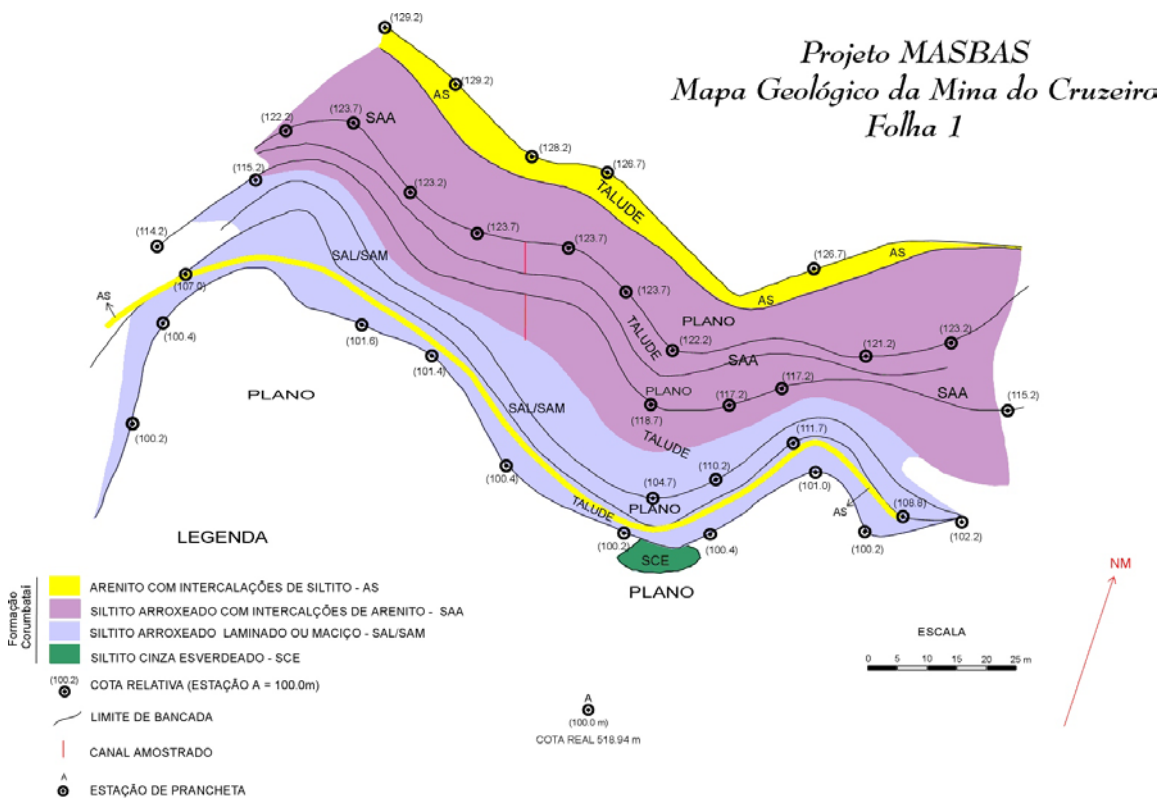


Figura 14. Mapa geológico da mina Cruzeiro – folha 1, com a representação do canal amostrado (modificado: GRIGOLETTO, 2001).

Na Sartori foi coletado um siltito arroxeadado laminado e maciço (SAL/SAM), do mesmo local das amostras analisadas no projeto MASBAS que apresentaram AA de 0.18% e 0.70% quando queimadas a 1120°C. Na Cruzeiro foi coletado material de um perfil de siltito arroxeadado com intercalações de arenito (SAA), que coincidem com os locais das amostras MASBAS, que apresentaram os menores valores de AA.

5.3 Caracterização químico-mineralógica das matérias-primas

5.3.1 Análise química e de difração de raios X

A tabela 9 traz os valores em percentuais dos óxidos formados pelos elementos químicos maiores das amostras coletadas nas minas Cruzeiro e Sartori, bem como, do basalto utilizado como padrão no laboratório de Geoquímica do DPM – IGCE de Rio Claro.

Tabela 9. Análise química dos elementos maiores das amostras das minas Cruzeiro, Sartori e Basalto Padrão, valores em porcentagem.

Amostra	Óxidos dos Elementos Químicos Maiores (%)										
	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Mina Sartori	4.91	68.79	12.5	5.38	0.6	0.03	0.88	2.13	1.59	3.27	0.14
Mina Cruzeiro	3.1	67.56	14.23	5.33	0.62	0.05	0.78	1.98	2.83	3.48	0.29
Basalto Padrão	-	50.34	12.76	15.62	4.03	0.19	8.31	4.27	2.77	1.41	0.64

Para obtenção da fração argila (menor que 2 µm) das amostras Sartori e Cruzeiro, foi realizado um método de separação de partículas baseado na lei de Stokes. A tabela 10 traz as porcentagens das partículas maiores e menores que 2µm destas amostras. Estes resultados só podem ser considerados como indicadores, pois são imprecisos. O próprio método de separação postula que as partículas deveriam ter formato arredondado, o que não é verdadeiro e ocorrem perdas de material durante a realização do método.

Tabela 10. Fração menor e maior que $2\mu\text{m}$ das amostras Sartori e Cruzeiro.

Tamanho de Partícula	Sartori	Cruzeiro
Maior que $2\mu\text{m}$ (fração grossa)	63.43%	69.78%
Menor que $2\mu\text{m}$ (fração fina – argila)	36.57%	30.22%

Os difratogramas das cinco matérias-primas deste estudo são apresentados nas figuras de 15 a 20. As figuras 15 e 16 são os difratogramas da fração argila das amostras advindas das minas Sartori e Cruzeiro, respectivamente, submetidas a três tipos de tratamento (natural, queimado e glicolado). Esses tratamentos são úteis na identificação dos argilominerais, uma vez que estes apresentam comportamento característico após os tratamentos.

Analisando as amostras argilosas, observa-se um maior percentual de alumina, óxido de sódio e de potássio na amostra advinda da mina Cruzeiro. Já a mina Sartori apresenta um maior valor para os óxidos de cálcio e magnésio. Em seus difratogramas, observa-se nas duas matérias-primas, a presença de quartzo, feldspato sódico (em maior quantidade na mina Cruzeiro, explicando seu maior teor deste óxido), illita, caulinita, hematita e um intraestratificado irregular de montmorillonita e vermiculita. A caulinita foi identificada ao comparar as amostras naturais e a queimadas e verificar o desaparecimento do pico $7.1 \text{ \AA}$ nas amostras queimadas e, o intraestratificado de montmorillonita e vermiculita foi identificado pela divisão do pico em torno de $14.5 \text{ \AA}$ nas amostras glicoladas (diminuição da intensidade do pico em $14.5 \text{ \AA}$ e aparecimento de um pico a aproximadamente $18 \text{ \AA}$) e pela diminuição das distâncias interplanares para aproximadamente $10 \text{ \AA}$ nas amostras queimadas das argilas Cruzeiro e Sartori.

No difratograma da argila Cruzeiro aparece um pico em $4.75 \text{ \AA}$ que foi identificado como clinocloro do grupo das cloritas. Porém, este pico some quando queimado, o que não é característico deste mineral. Então, o pico, possivelmente, é devido a um estratificado irregular com uma estrutura semelhante ao clinocloro e que quando aquecido tem sua estrutura deformada, por isso desaparece.

A figura 17 é uma comparação entre as amostras totais da mina Cruzeiro e Sartori. Já, as figuras 18, 19 e 20 são os difratogramas do rejeito de basalto, do basalto padrão e do minério de manganês, respectivamente.

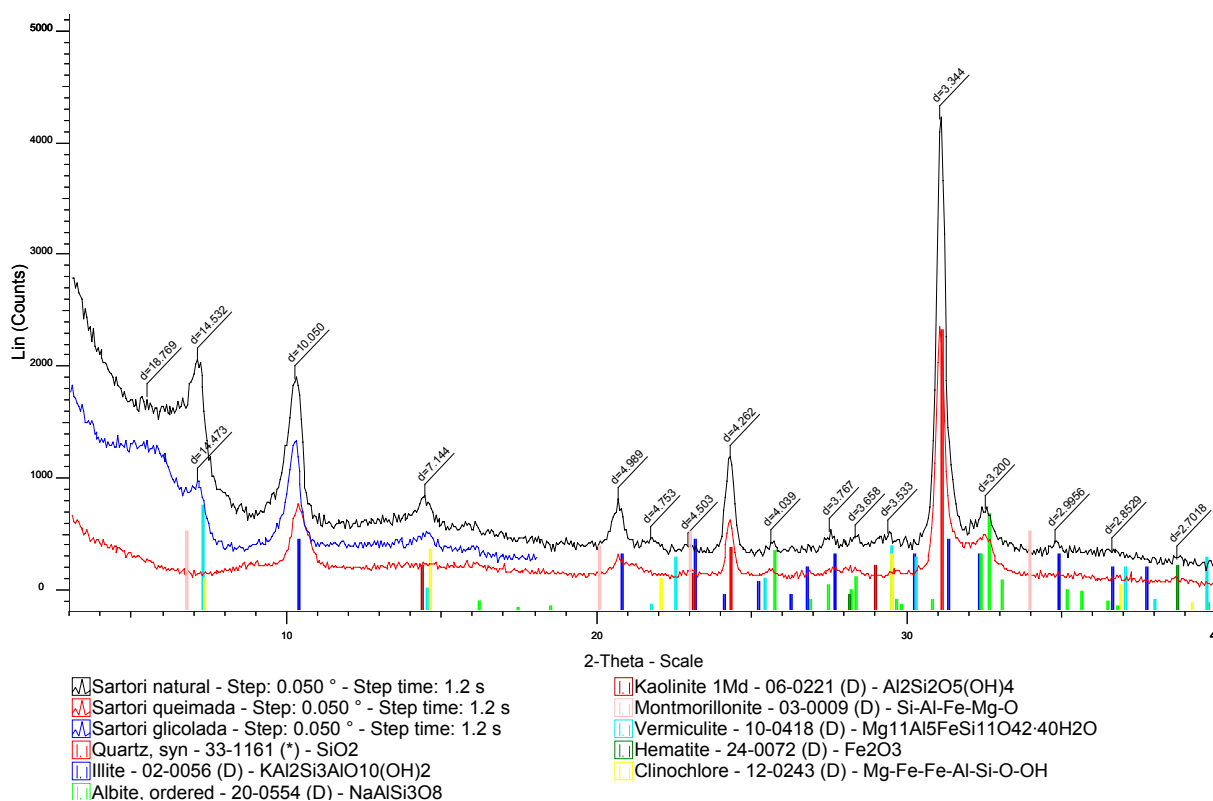


Figura 15. Difratograma da fração argila da mina Sartori.

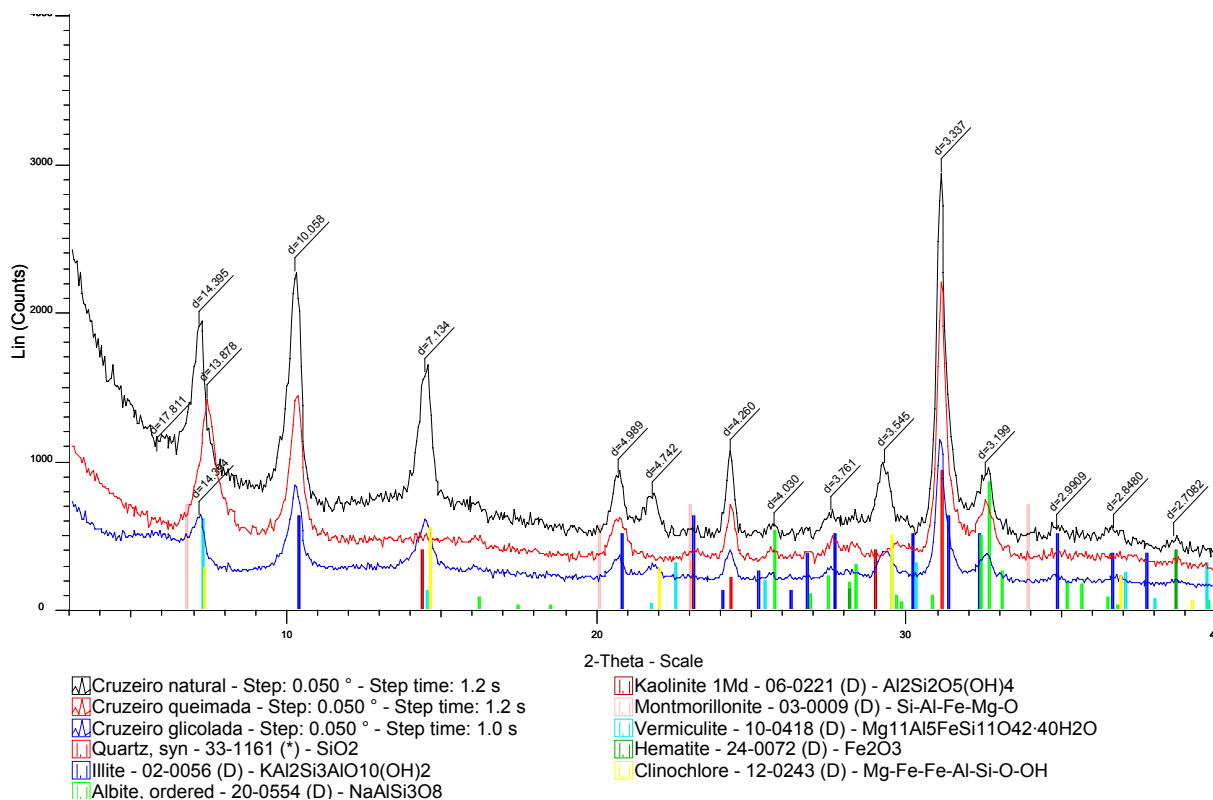


Figura 16. Difratograma da fração argila da mina Cruzeiro.

A comparação dos difratogramas das duas argilas levando-se em consideração os dados químicos e petrográficos (descritos no próximo subcapítulo) sugere que a amostra Cruzeiro possui uma menor quantidade de argilominerais, porém estes apresentam uma melhor cristalinidade, que a amostra Sartori, sendo o maior percentual de alumina da mina Cruzeiro explicado pelo menor teor de quartzo e maior de feldspato com tamanhos de grãos variando entre silte e areia. Este aspecto é comprovado na separação da fração argila (tabela 10), onde a amostra Sartori possui 36.57% de fração fina, enquanto que a Cruzeiro possui 30.22%. Nos difratogramas das amostras totais (figura 17), observa-se um pequeno pico em 2.89Å na argila Sartori, equivalente ao pico principal da dolomita, o que explicaria seus maiores teores dos óxidos de magnésio e cálcio e sua maior perda ao fogo. Em vista disso, pode-se dizer que a amostra advinda da mina Cruzeiro é mais fundente que a da mina Sartori, pois aquela também contém mais feldspatos.

O diabásio da mineração Cavinato (figura 18), cedido pelo doutorando Lineo Aparecido Gaspar Júnior, segundo o próprio relata em um artigo publicado no 46^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, apresenta um teor em SiO₂ de 51%, considerado bastante alto para uma rocha básica, cerca de 16% de Fe₂O₃ devido à presença de piroxênios (augita e pigeonita), magnetita e montmorillonita. O teor de CaO está relacionado com a presença dos piroxênios, MgO com a clorita, montmorillonita e também pelos piroxênios. As altas proporções de Na₂O e K₂O são devidas aos feldspatos, concluindo os autores que este diabásio possui características fundentes (GASPAR JÚNIOR et al., 2002). Esta análise foi feita confrontando os valores da análise química com o difratograma de raios X. Era de se esperar que o CaO também estivesse presente na estrutura dos feldspatos.

Os valores da análise química do rejeito do diabásio e do basalto padrão são parecidos. Observa-se no difratograma do basalto padrão (figura 19) a presença de feldspato (anortita), de piroxênios (augita e pigeonita) e magnetita. Neste caso, o cálcio é devido à presença de piroxênios e feldspato, o sódio e o alumínio devido ao feldspato e o alto percentual de ferro é devido aos piroxênios e à magnetita. Esta matéria-prima, também, pode ser considerada fundente.

O minério de manganês foi caracterizado somente pela sua mineralogia, através da difração de raios X. O principal mineral de sua composição é a pirolusita (MnO₂), seguido pela muscovita e um pouco de quartzo.

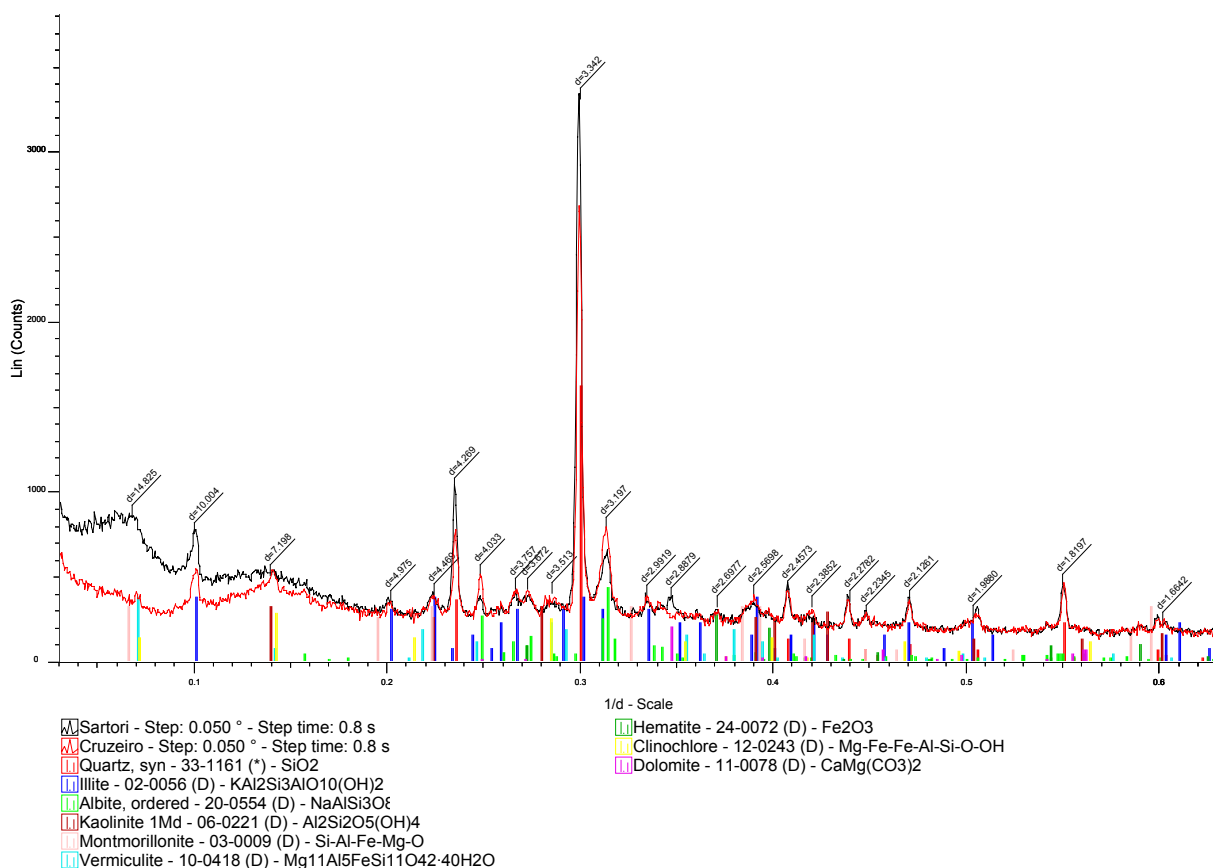


Figura 17. Difratoograma das amostras totais das minas Sartori e Cruzeiro.

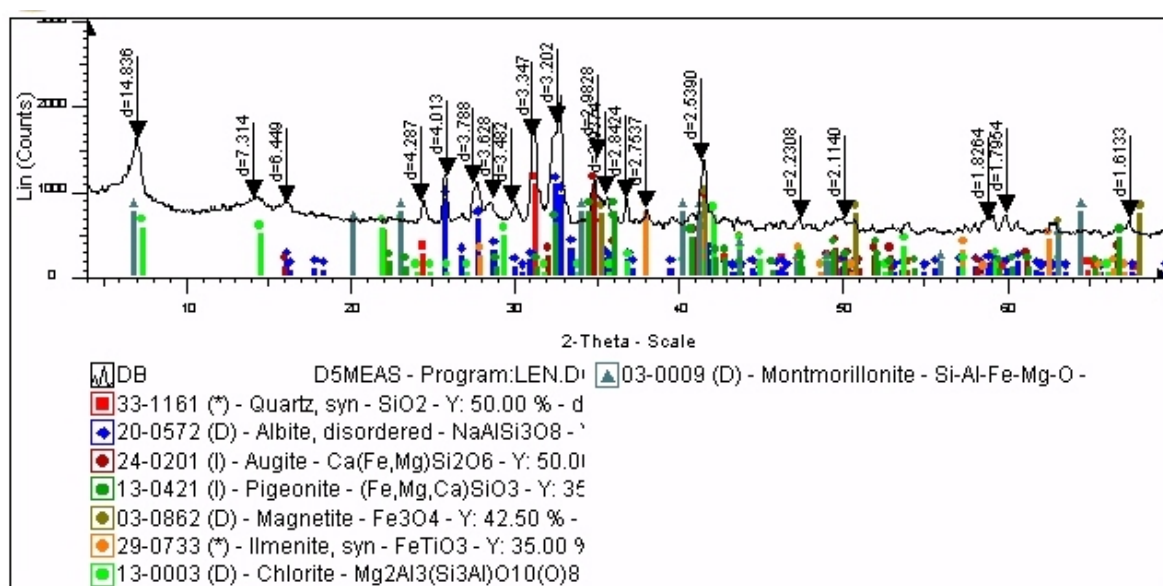


Figura 18. Difratoograma do rejeito de diabásio (fonte: GASPAR JÚNIOR, 2002, p. 277).

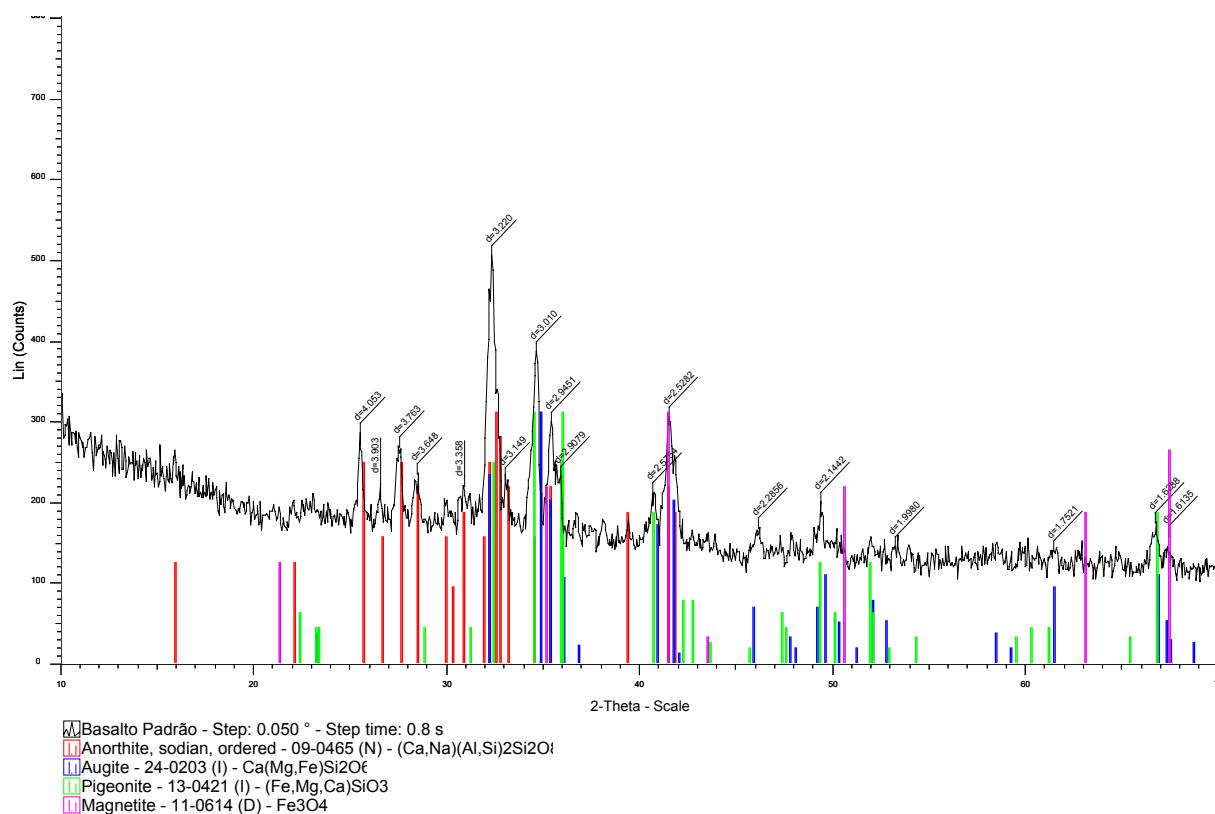


Figura 19. Difratoograma do basalto utilizado como padrão químico.

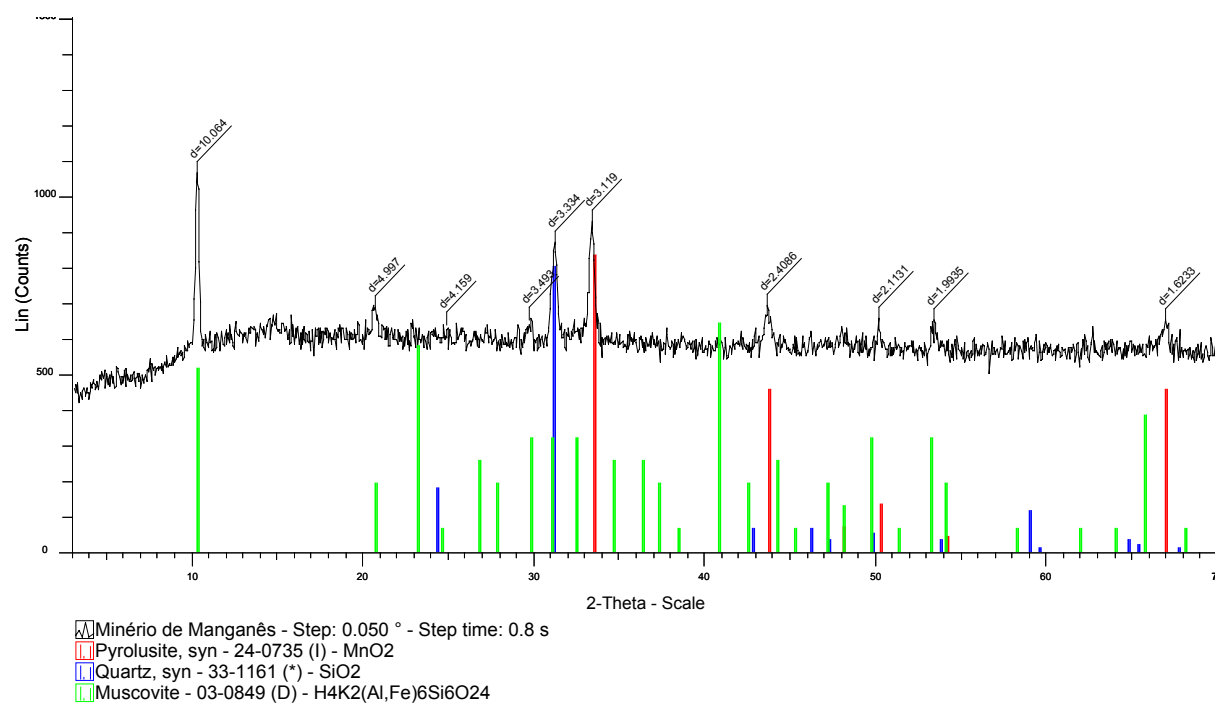


Figura 20. Difratoograma do minério de manganês.

5.3.2 Análise petrográfica

Objetivando observar em maior detalhe as fases minerais, além de visualizar a distribuição das mesmas, foram feitas quatro seções delgadas de fragmentos centimétricos de boa resistência mecânica, dois da amostra coletada na mina Sartori e dois na Cruzeiro. A necessidade da boa resistência mecânica gera a escolha de fragmentos menos alterados do que o restante das amostras. A fotomicrografia 22.b foi feita usando nicóis paralelos e as outras (21.a, 21.b, 21.c, 22.a, 22.c) usando nicóis cruzados.

Um fragmento de cor marrom-avermelhado, com pontuações placóides esbranquiçadas e orientadas, de estrutura levemente orientada a maciça e granulação muito fina, da mina Sartori foi laminado. O segundo fragmento apresenta cor arroxeadada, granulação muito fina e bandamento difuso, com bandas de espessura milimétrica de tonalidade cinza esverdeada aparecendo lentes delgadas esbranquiçadas no contato de uma banda cinza esverdeada com outra arroxeadada. As duas lâminas mostraram que os fragmentos tratam-se de argilito siltosos.

Microscopicamente a primeira apresenta textura pelítica (argilosa) composta por matriz illítica orientada, que envolve grãos clásticos angulosos de dimensões que variam de silte a areia fina. Esses clastos perfazem cerca de 5% do volume e raramente atingem 100 μ m de diâmetro. A estrutura é anisotrópica com laminação difusa dada pela presença de filossilicatos microcristalinos orientados, filetes de hematita, clastos inequidimensionais orientados e cristais detríticos de mica, estes últimos chegam a atingir localmente 300 μ m de comprimento. Na fotomicrografia 22.a, observam-se clastos angulosos de quartzo e feldspatos e uma palheta verde-amarelada, que se trata de uma mica muscovita, todos envolvidos pela matriz illítica.

A matriz é constituída por illita, outros argilominerais e possivelmente por quartzo criptocristalino perfazendo ao todo $\pm 85\%$ do volume da amostra; hematita/goethita ($\pm 10\%$) e entre os clastos maiores foi reconhecido: quartzo ($\pm 3\%$), feldspatos ($\pm 1\%$), muscovita ($\pm 1\%$), biotita ($< 1\%$), turmalina (traços), zircão (traços) e rutilo (traços).

A illita ocorre formando uma massa microcristalina, bem orientada, com os maiores cristais (palhetas) atingindo a fração silte (20 a 30 μm de comprimento) e aparenta estar se alterando para montmorillonita segundo a laminação. A hematita ocorre como minúsculas pontuações menores que 2 μm dispersa por toda a lâmina e como pequenas concreções dispersas de até 100 μm , que variam de arredondadas a lenticulares. Esta fase mineral pode formar agregados de concreções micrométricas (média ao redor de 10 a 50 μm) formando agregados pulverulentos (aspecto de pó), que atingem dimensões de até 300 μm , ocorrendo também como filetes milimétricos discordantes.

Os clastos são angulares, de baixa esfericidade e baixo arredondamento, atingem, normalmente, diâmetros de até 100 μm , são habitualmente inequidimensionais e orientados. Dentre os clastos aparecem microclínio e plagioclásio (albita oligoclásio), representando os feldspatos, a biotita, que se apresenta nas cores marrom e verde e os minerais pesados (zircão, turmalina e rutilo), os minerais pesados não atingem 50 μm em nenhum dos casos observados. Foi observado, também, pseudomorfos (manchas menores que 100 μm) compostos basicamente por illita, que aparenta ter sido de plagioclásio mais cálcico.

A segunda seção delgada também apresenta textura pelítica composta por matriz illítica orientada, gerando uma estruturação semelhante à clivagem ardosiana, diffusamente bandada/laminada. Os clastos detríticos maiores perfazem cerca de 5% do volume, atingem diâmetros máximos da ordem de 100 μm , são angulosos e representados, em ordem de frequência, por: quartzo, muscovita, feldspatos (microclínio, albita/oligoclásio), biotita praticamente sem alteração, apatita, zircão, rutilo e turmalina.

Os restos fósseis atingem dimensões maiores e são constituídos por “nódulos” fosfáticos criptocristalinos a amorfos (o maior atinge cerca de 400 μm de diâmetro). Os clastos estão dispersos mais ou menos homoganeamente, porém, normalmente estão orientados com a maior dimensão disposta paralelamente à estruturação geral. As lentes claras são compostas por grãos detríticos principalmente de microclínio e quartzo, com porção majoritária de albita neoformada (ver figura 21.b).

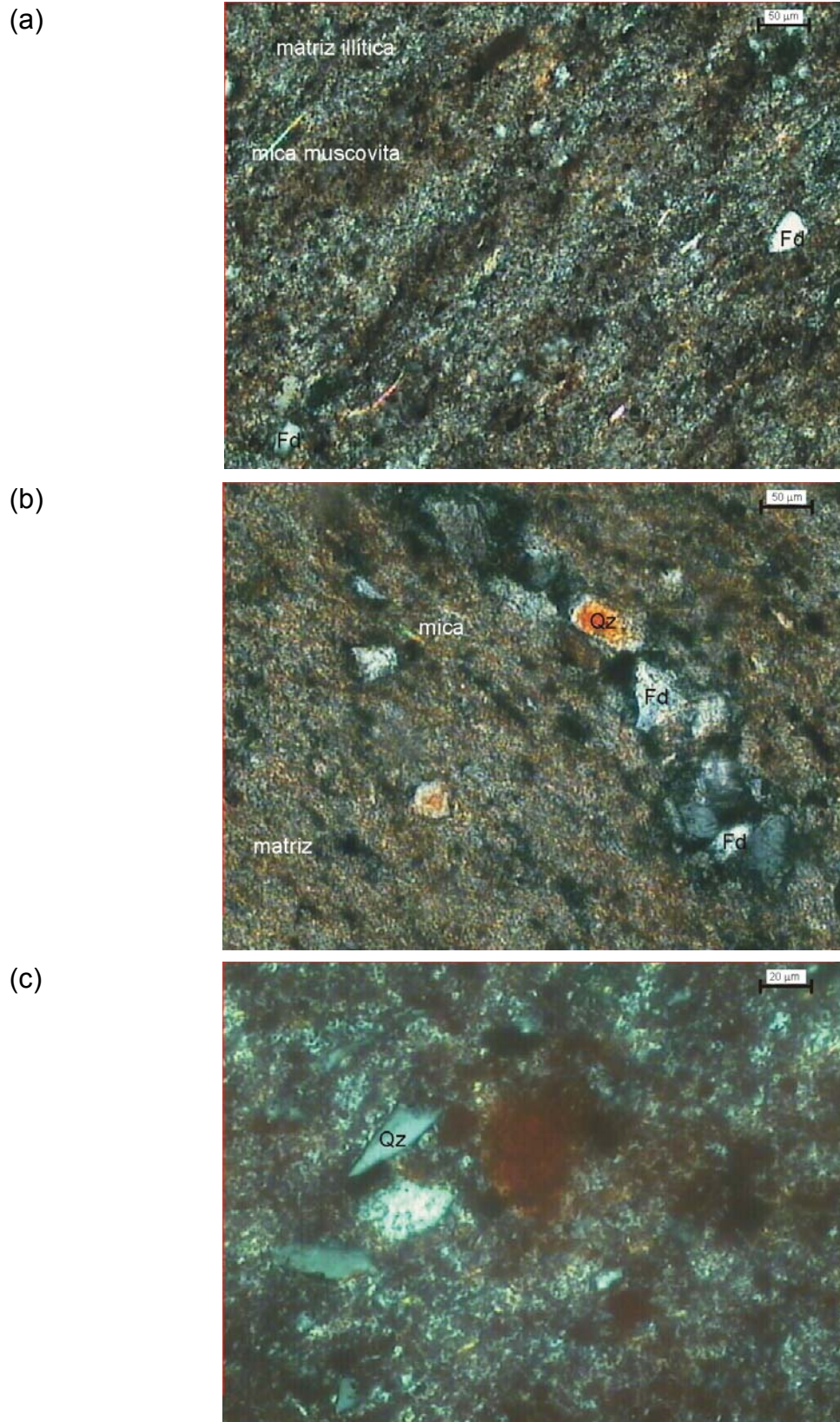


Figura 21. Fotomicrografias da amostra Sartori: (a) lâmina delgada do primeiro fragmento de cor marrom avermelhada; (b), (c) segunda lâmina do fragmento de cor arroxeada (Qz = quartzo; Fd = feldspato).

Os minerais opacos perfazem cerca de 5% do volume e ocorrem formando pontuações, sendo que o conjunto destas pontuações pode formar pequenas concreções lenticulares orientadas com até 400 μm de comprimento. São representados basicamente por hematita e as concreções tendem a apresentarem aspecto pulverulento.

Os minerais de argila estão razoavelmente orientados e são representados predominantemente por illita, aparece montmorillonita de cor marrom-acastanhada em porções subordinadas formando lâminas descontínuas. Intersticialmente à matriz illítica, com dimensões de argila aparecem pontuações granulares, que devem corresponder a quartzo e/ou albita.

Da mina Cruzeiro foi laminado um fragmento de rocha com cor vermelho-arroxado a marrom-arroxado de granulação muito fina e estrutura difusamente laminada, marcada por filetes de tonalidades mais claras e mais escuras. O outro fragmento obtido na base do banco amostrado exibe cor cinza-esverdeado com delgadas e difusas lâminas descontínuas de tonalidades creme-claro. Na rocha, também ocorrem difusas máculas (manchas) em fraturas de cor marrom. O primeiro fragmento mostrou tratar-se de argilito siltoso com lâminas descontínuas de siltito e o segundo de argilito siltoso.

O primeiro, ao microscópio petrográfico, apresenta estrutura difusamente laminada marcada por lentes e leitos de espessuras submilimétricas de textura granular. As lentes e leitos estão dispostos paralelamente a uma massa de granulação fina e textura subardosina, marcada pela orientação de clastos e minerais neoformados, especialmente os de natureza filossilicática. Os maiores clastos (fração acima 10 μm) são angulares, de baixa esfericidade e baixo arredondamento, atingem pouco mais de 100 μm , perfazem menos de 10% do volume e são representados por quartzo, feldspatos, muscovita, biotita e restos fósseis. Cabe ressaltar que nos níveis granulares os grãos tipicamente detríticos ocorrem com teor equivalente ao dos domínios pelíticos (ver figura 22.b).

A illita e demais minerais da fração argila (montmorillonita, caulinita, interestratificados, quartzo, feldspatos, opacos, etc.) formam uma massa orientada, onde freqüentemente os cristais de illita atingem mais de 2 μm . Os minerais de argila (filossilicatos) perfazem cerca de 60% do volume.

Os feldspatos perfazem mais de 10% do volume e ocorrem sob a forma de grãos detríticos, podem ser microclínio, relativamente límpido e sem alteração, ou plagioclásio, normalmente sericitizados e/ou illitizados. Os feldspatos alcalinos neoformados (albita e adularia) concentram-se nos leitos e lentes granulares, onde foram parcialmente substituídos por carbonato. Os cristais neoformados estão justapostos, atingem mais de 50 μm de diâmetro e são equidimensionais a subtabulares.

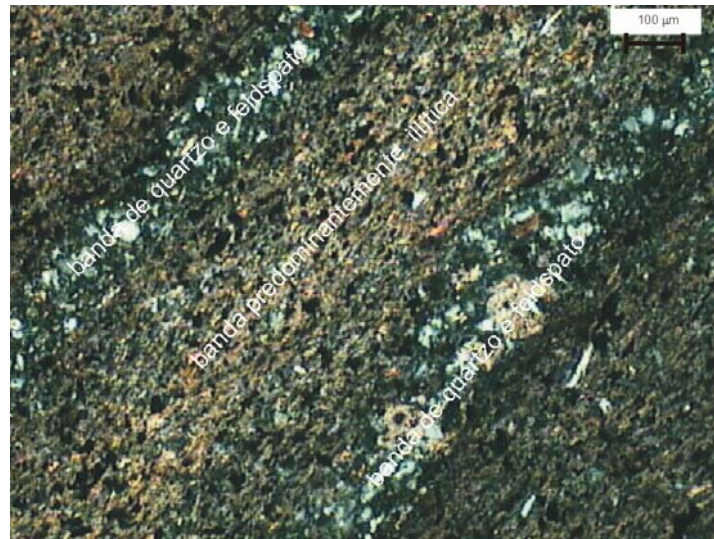
O quartzo perfaz cerca de 10% do volume e ocorre sob a forma de cristais angulares. O carbonato ($\pm 5\%$) aparece sob a forma de pequenos cristais arredondados e/ou agregados dispersos pela massa filossilicática ou aparece concentrado nos domínios granulares, onde aparenta substituir o feldspato neoformado e detrítico. Os minerais opacos ($\pm 10\%$) ocorrem como pontuações dispersas, com dimensões de argila até areia fina, chegando a atingir mais de 100 μm de comprimento, formando agregados dendríticos, que variam de lamelares a pulverulentos, orientados e dispersos. A muscovita ($\pm 2\%$) e biotita ($\pm 1\%$) apresentam forte orientação dimensional e a biotita normalmente está sã (sem alteração).

Os restos fósseis ($\pm 1\%$) são fosfáticos de composição de apatita e atingem as maiores dimensões entre os grãos clásticos e mostram bom arredondamento.

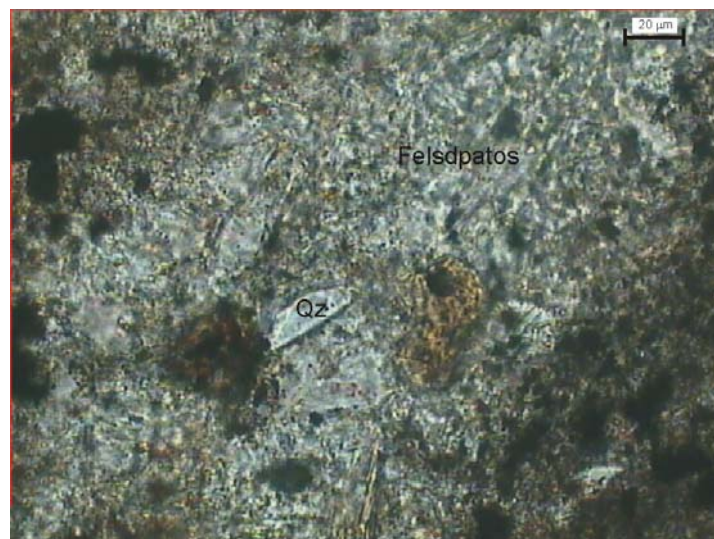
A segunda lâmina, de argilito siltoso, também apresenta textura sub-ardosiana com aspecto de feltro e domínios granulares descontínuos e delgados. Os minerais filossilicáticos neoformados e detríticos exibem nítida orientação dimensional paralela às lentes e à disposição das maiores dimensões dos grãos detríticos não filossilicáticos, os quais raramente ultrapassam 70 μm .

A illita e/ou minerais de argila ($\pm 70\%$) ocorrem envolvendo os grãos clásticos maiores e as lentes com feldspatos autógenos. Os argilominerais apresentam uma orientação dominante paralela à laminação e a mais duas orientações estatísticas oblíquas a esta, gerando um aspecto de feltro. Os filossilicatos neoformados são relativamente bem desenvolvidos, chegando a atingir mais de 10 μm de comprimento.

(a)



(b)



(c)



Figura 22. Fotomicrografias da amostra Cruzeiro: (a), (b) lâmina delgada do primeiro fragmento de cor vermelho-arroxeadado a marrom-arroxeadado; (c) segunda lâmina do fragmento de cor cinza-esverdeado (Qz = quartzo; Fd = feldspato; C = carbonatos).

O quartzo ($\pm 10\%$) ocorre sob a forma de clastos de granulação de areia muito fina a argila, dispersos pela rocha. São angulosos e de baixa esfericidade. Os feldspatos detríticos (microclínio, plagioclásio e albita) aparecem dispersos pela lâmina, já os neoformados (adularia e albita) concentram-se nas lentes granulares em associação com o feldspato detrítico, o quartzo e o carbonato. O teor de feldspatos é da ordem de 10% e os cristais neoformados chegam a atingir 50 μm .

O carbonato ($\pm 3\%$) ocorre na matriz illítica (ver figura 22.c), mas ocorre em maior teor nas lentes granulares, aonde chega a ser o constituinte dominante e atingir as maiores dimensões, às vezes contém uma película ou impregnação de hematita gerando cor avermelhada. Os minerais opacos ($\pm 3\%$) constituem pequenos cristais anedrais dispersos mais ou menos homoganeamente pela rocha, sendo que alguns agregados alongados chegam a atingir 300 μm de comprimento.

As micas - muscovita ($\pm 2\%$) e biotita ($\pm 1\%$), que estão sãs ou até bem alteradas - chegam a atingir 300 μm de comprimento. Os restos fósseis são representados predominantemente por formas que variam de esféricas a bastonetes e são compostos basicamente por calcedônia.

A presença de carbonatos foi observada nas lâminas da mina Cruzeiro e não nas da mina Sartori, apesar de se esperar o contrário pelos dados da análise química e mineralógica. Este fato é explicado pelas pequenas porcentagens de carbonatos presentes serem distribuídas heterogeneamente nas amostras coletadas e, também, porque a lâmina corresponde à amostragem pontual de áreas inferiores a 3 cm^2 .

5.4 Caracterização física

As distribuições granulométricas obtidas por peneiramento a úmido para as matérias-primas após serem submetidas a diversos métodos de moagem a seco estão mostradas na figura 23. Vê-se que nenhum dos processos de cominuição empregados foi suficientemente eficaz em diminuir o resíduo de moagem (partículas de tamanho superior a 44 μm) para 0.5 a 2%, usual na fabricação de grés porcelanato. Como já era esperado, pois a moagem a úmido, usada na produção de grés porcelanato, é mais eficiente do que a moagem a seco, usada nesta pesquisa.

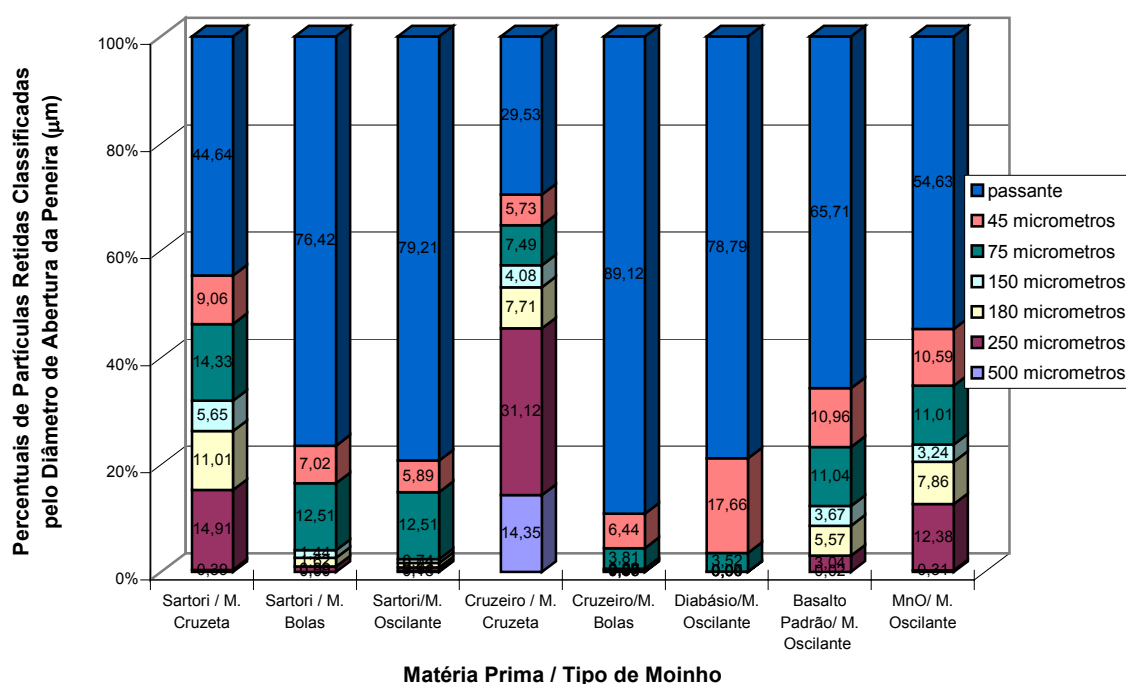


Figura 23. Distribuição granulométrica das matérias-primas submetidas a diversos tipos de moagem.

Porém, pode-se fazer uma análise comparativa dos métodos de moagem a seco utilizados neste estudo. A moagem em moinho de cruzeta é bastante ineficiente em diminuir o tamanho de partículas ao desejado, com somente 44.64% e 29.53% de partículas menores que 45µm para argila Sartori e Cruzeiro, respectivamente.

Ocorre um aumento das partículas mais finas da amostra da mina Sartori moída no moinho de bolas (76.42%), no moinho oscilante (79.21%) e da mina Cruzeiro no moinho de bolas (89.12%).

Comparando a porcentagem de partículas menores que 44 µm das duas argilas, verifica-se que após a moagem no moinho cruzeta a amostra Sartori possui maior quantidade de partículas finas que a Cruzeiro e, após a moagem no moinho de bolas, é a argila Cruzeiro que passa a possuir maior quantidade de finos. Esta inversão da porcentagem de partículas mais finas após as moagens nos diferentes moinhos é devido ao fato de que a amostra Sartori possui maior quantidade de argilominerais, que já são desagregados pela força de impacto exercida na moagem no moinho cruzeta, por outro lado, o quartzo e feldspatos, presentes em maior percentual na amostra Cruzeiro, são mais eficientes moídos no moinho de bolas.

Os processos de moagem pelo moinho oscilante e pelo de bolas são aproximadamente equivalentes quanto à sua eficiência na redução do tamanho de partículas. Portanto, a escolha entre a utilização desses dois últimos meios de moagem baseou-se na quantidade de material a ser moído, ou seja, as argilas, cuja quantidade necessária de material para a realização dos ensaios foi de 7 Kg, foram moídas por 8 horas no moinho de bolas, em jarros com capacidade de 2.5 Kg e 1.5 Kg, e as outras matérias-primas, cuja quantidade máxima necessária foi de 1 Kg, usou-se moinho oscilante com capacidade de 50 g e tempo de moagem de 5 min.

O diabásio apresenta uma granulometria mais fina do que o basalto após a moagem no moinho oscilante, isso já era esperado uma vez que, o diabásio utilizado nesta pesquisa se trata de um rejeito de moagem formado por partículas mais finas de uma mineração de brita.

Vale ressaltar que na análise petrográfica das quatro amostras argilosas, a maioria dos clastos observados são menores que 100 μm , diferentemente do que foi observado na análise granulométrica por peneiramento. Isto leva a crer que as moagens não foram eficientes em desagregar os aglomerados.

A título de exemplificação, fez-se duas análises granulométricas das partículas mais finas, sendo que as matérias-primas escolhidas foram a argila Sartori e o rejeito de diabásio, já moídos e com tamanho de partículas inferior a 150 μm . A figura 24 traz as curvas granulométricas destas matérias-primas obtidas no sedígrafo.

Observa-se que os diâmetros equivalentes esféricos de partículas quando a porcentagem de massa acumulada é de 50% são de 6 μm e 4 μm para o rejeito de diabásio e para a argila Sartori, respectivamente. Este maior tamanho de partículas equivalente do rejeito de diabásio em relação à Sartori é observado em toda a distribuição granulométrica. Isto se deve a dois principais motivos, primeiro à própria natureza da matéria-prima, uma vez que a argila já possui originalmente partículas mais finas, e segundo pelo processo de moagem utilizado ser diferente para os dois casos.

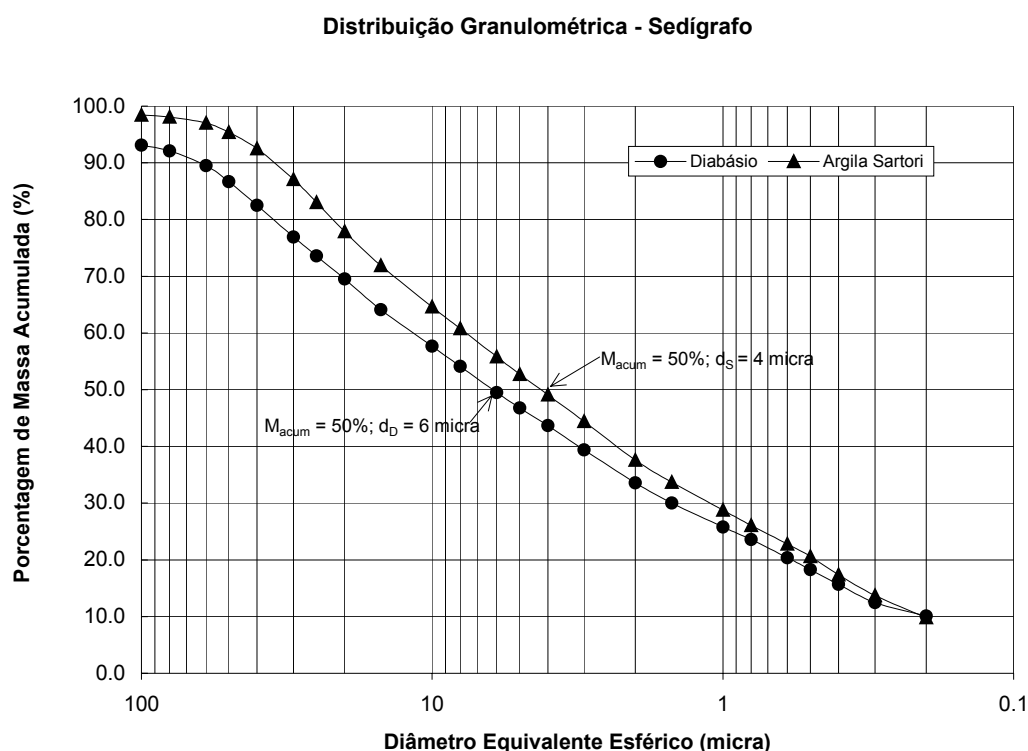


Figura 24. Análise granulométrica feita em sedígrafo da argila Sartori e do rejeito de diabásio.

Para a caracterização das propriedades físicas das amostras foram feitos os ensaios de RLS, RLT, PF, TRF, AA, PA e DA em todas as composições descritas na tabela 5, submetidas à queima a 1030°C, 1050°C e 1070°C. É importante ressaltar que, segundo os funcionários do CCB/CITEC, as temperaturas do forno laboratorial usado equivalem a aproximadamente temperaturas 50°C superiores as das fábricas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes. Isto é, se as amostras fossem queimadas na fábrica, as temperaturas do forno industrial teriam que estar ajustadas para 1080, 1100 e 1120°C.

Primeiramente, as temperaturas de queima escolhidas foram 1030°C, 1080°C e 1130°C, pois se sabe que massas contendo matérias com alto teor de ferro são mais fundentes e sinterizam em temperaturas inferiores do que as formulações de massa branca, ou seja, temperaturas de 1200-1220°C (usualmente empregadas na fabricação de grés porcelanato), provavelmente, seriam excessivas para a massa estudada nesta pesquisa e, também, algumas das amostras analisadas no projeto MASBAS provenientes da Formação Corumbataí apresentaram valores de AA baixos, quando queimadas no mesmo forno laboratorial deste estudo a 1120°C.

Porém, os primeiros corpos-de-prova obtidos a 1080°C deformaram completamente, o que levou a resolução de queimar as peças em temperaturas ainda menores.

A discrepância de temperaturas de 1120°C usada no projeto MASBAS para 1030, 1050 e 1080°C deste estudo, se deve à seleção inicial feita através de estatística de níveis mais adequados das minas e à moagem mais efetiva deste projeto, onde as amostras foram moídas primeiramente no moinho de cruzeta e posteriormente no moinho oscilante ou de bolas, enquanto no projeto MASBAS as matérias-primas foram moídas somente no moinho de cruzeta. Ratificando que granulometrias menores equivalem à área específica maior, favorecendo as reações de sinterização.

Apesar do número de corpos-de-prova ensaiados e o tamanho destes não estarem conforme a norma ABNT 13818/1997, os ensaios de AA, TRF e CR foram realizados baseados em seus procedimentos e a análise dos resultados das propriedades físicas das amostras, também, foram feitas em relação às exigências desta mesma norma para produtos tipo Bla. As médias de cinco resultados de todas as variáveis físicas analisadas estão na tabela 11. Na análise dos resultados se verificou na variação dessas propriedades com a temperatura de queima máxima e com a adição do rejeito de diabásio, do basalto padrão e do óxido de manganês às amostras argilosas, buscando, sempre os menores valores PA e AA (principalmente as menores que 0.5%) e maiores de TRF e DA, sem ocorrer perda da estabilidade dimensional.

Conforme visto na revisão bibliográfica, um bom auxiliar para se avaliar o grau de sinterização é o diagrama de gresificação, gráfico onde se confronta a RLQ e a AA de amostras submetidas à mesma condição de conformação e queimadas em diversas temperaturas. Portanto, se fez curvas de gresificação comparando os valores de AA e RLT das amostras puras e com adição em várias proporções do rejeito, do basalto e do manganês em função da temperatura de queima (figuras 25 a 36). Algumas das amostras se deformaram, então os pontos referentes à retração linear não estão plotados nas curvas de gresificação.

A tensão de ruptura à flexão é um requisito tecnológico importante na classificação do grés porcelanato, devendo ter um valor médio maior que 35 MPa. Outros gráficos, correlacionando a TRF e AA médias em função da temperatura de queima, também foram feitos.

Tabela 11. Média das variáveis físicas analisadas dos corpos-de-prova de várias amostras, quando secos, queimados a 1030°C, 1050°C e 1070°C, bem como a pressão de prensagem exercida para obtê-los.

	Amostra									
	Sartori	Cruzeiro	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Ensaaios dos corpos de prova secos a 110°C										
Umidade de Prensagem(%)	6.83	5.25	7.86	7.82	7.84	7.70	8.03	7.93	5.90	7.44
Densidade de Prensagem (g/cm ³)	1.99	1.97	2.02	2.02	2.01	2.01	2.02	2.00	2.00	2.02
Retração Linear de Secagem (%)	0.25	0.00	0.27	0.28	0.04	0.00	0.08	0.00	0.14	0.14
Tensão de Resistência à Flexão (MPa)	2.32	2.06	2.14	1.75	1.28	1.94*	1.48*	2.34	1.29	1.94*
Ensaaios dos corpos de prova queimados a 1030°C										
Perda ao fogo(%)	3.48	2.82	2.59	2.39	2.27	2.38	2.11	1.94	2.86	2.71
Retração Linear de Queima (%)	8.70	8.90	7.41*	6.84	6.18	8.20	6.18	7.31	6.77	7.33
Retração Linear Total(%)	8.93	8.90	7.68*	7.12	6.22	8.20	6.25	7.31	6.90	7.46
Tensão de Resistência à Flexão (MPa)	42.40	51.34	31.88*	25.74	22.97	44.48	28.56	29.28	28.13	34.72
Absorção de Água (%)	0.15	0.15	1.48	1.90	5.25	0.98*	4.51	2.56	3.67	1.40
Porosidade Aparente (%)	0.36	0.36	3.50	4.54	11.77	2.39*	10.23	6.03	8.51	3.36
Densidade Aparente(g/cm ³)	2.41	2.38	2.38	2.39	2.24	2.44*	2.29	2.36	2.32	2.41
Ensaaios dos corpos de prova queimados a 1050°C										
Perda ao fogo(%)	3.14	2.83	2.61	2.44	2.27	2.33	2.12	1.96	2.84	2.73
Retração Linear de Queima (%)	7.95*	6.76	7.79	7.74	8.32	6.54	7.50	7.98	7.62	7.49
Retração Linear Total(%)	8.02*	6.76	8.06	8.02	8.32	6.54	7.57	7.98	7.75	7.62
Tensão de Resistência à Flexão (MPa)	31.05*	41.09	37.32	38.72	37.39	42.65*	39.91	43.00	32.35	34.93
Absorção de Água (%)	0.49*	0.03	0.29	0.87	0.56*	0.17	0.23*	0.15	0.81	0.32
Porosidade Aparente (%)	1.17*	0.06	0.70	2.11	1.38*	0.39	0.55*	0.36	1.93	0.76
Densidade Aparente(g/cm ³)	2.38*	2.22	2.41	2.43	2.45*	2.26	2.33*	2.37	2.38	2.40
Ensaaios dos corpos de prova queimados a 1070°C										
Perda ao fogo(%)	3.37	2.75	2.60	2.48	2.34	2.51	2.24	2.10	2.96	2.75
Retração Linear de Queima (%)	8.30	deformou	7.63	7.80	8.30	7.41	7.75	8.12	6.22	6.29
Retração Linear Total(%)	8.37	deformou	7.89	8.08	8.33	7.41	7.82	8.12	6.35	6.43
Tensão de Resistência à Flexão (MPa)	30.50	35.74	37.64	35.52	41.66	42.44	40.26	39.81	37.44	34.61
Absorção de Água (%)	0.25	0.06	0.16	0.92	0.40	0.11	0.22	0.38	0.17	0.05
Porosidade Aparente (%)	0.57	0.13	0.38	2.22	0.99	0.25	0.53	0.91	0.40	0.12
Densidade Aparente(g/cm ³)	2.33	2.04	2.39	2.42	2.44	2.33	2.35	2.40	2.28	2.28
Pressão de Prensagem (MPa)	39.2	30.40	37.2	34.3	25.5	34.3	30.4	25.5	37.2	34.3

	Amostra									
	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	M18
Ensaio dos corpos de prova secos a 110°C										
Umidade de Prensagem(%)	6.73	6.62	6.60	6.43	6.06	6.49	5.78	6.60	6.36	6.90
Densidade de Prensagem (g/cm ³)	2.00	2.01	2.00	2.00	1.96	1.98	1.98	1.99	1.99	2.01
Retração Linear de Secagem (%)	0.21	0.00	0.00	0.14	0.21	0.14	0.07	0.00	0.00	0.00
Tensão de Resistência à Flexão (MPa)	1.51	1.39	1.23	0.99	2.15	2.15	1.94	1.72	1.47	1.47
Ensaio dos corpos de prova queimados a 1030°C										
Perda ao fogo(%)	2.60	2.57*	2.41	2.35	3.08	3.16	3.51	2.71	2.91	2.94
Retração Linear de Queima (%)	6.63	8.25**	8.49	7.18	8.86	6.81	7.65	8.41	8.43	8.39**
Retração Linear Total(%)	6.83	8.25**	8.49	7.31	9.06	6.94	7.71	8.41	8.43	8.39**
Tensão de Resistência à Flexão (MPa)	28.62	41.14	37.07*	33.01	29.89	30.15	29.00	45.48	45.41	45.61
Absorção de Água (%)	4.73	0.56*	0.35	4.02	4.67	3.46	2.26	0.28*	0.34*	0.27
Porosidade Aparente (%)	10.89	1.35*	0.85	9.40	10.41	7.95	5.32	0.67*	0.82*	0.65
Densidade Aparente(g/cm ³)	2.31	2.42*	2.43	2.35	2.24	2.30	2.37	2.40*	2.41*	2.42
Ensaio dos corpos de prova queimados a 1050°C										
Perda ao fogo(%)	2.58	2.74	2.41	2.43	3.15	3.25	3.49*	2.71	2.89	2.94
Retração Linear de Queima (%)	7.76**	7.07***	7.75	deformou	8.03	4.51***	7.95	7.66***	deformou	8.30***
Retração Linear Total(%)	7.96**	7.07***	7.75	deformou	8.22	4.64***	8.01	7.66***	deformou	8.30***
Tensão de Resistência à Flexão (MPa)	37.03	42.33	42.43*	43.53	31.45	33.72	35.50	45.67	33.61	41.43
Absorção de Água (%)	0.34	0.14	0.21	0.20	0.68	0.49	0.79	0.13	0.21	0.22
Porosidade Aparente (%)	0.82	0.33	0.50	0.46	1.61	1.13	1.88	0.30	0.45	0.52
Densidade Aparente(g/cm ³)	2.41	2.30	2.38	2.34	2.38	2.33	2.40	2.31	2.18	2.37
Ensaio dos corpos de prova queimados a 1070°C										
Perda ao fogo(%)	2.68	2.50	2.41	2.27	3.21	3.19	3.60	2.82	2.93	2.97
Retração Linear de Queima (%)	deformou	deformou	deformou	deformou	deformou	deformou	deformou	deformou	deformou	deformou
Retração Linear Total(%)	deformou	deformou	deformou	deformou	deformou	deformou	deformou	deformou	deformou	deformou
Tensão de Resistência à Flexão (MPa)	36.63	31.98	40.37	38.60*	30.23	27.22	29.22	21.96	27.38	30.76
Absorção de Água (%)	0.18	0.18	0.17	0.16	0.38*	0.62	0.45	0.92	0.98	0.63
Porosidade Aparente (%)	0.42	0.37	0.38	0.36	0.86*	1.37	1.03	1.68	1.83	1.28
Densidade Aparente(g/cm ³)	2.33	2.06	2.23	2.25	2.27*	2.22	2.29	1.82	1.86	2.05
Pressão de Prensagem (MPa)	27.4	32.3	25.5	20.6	27.4	37.2	35.3	34.3	35.3	34.3

* Desconsiderando o resultado de um dos cinco corpos-de-prova devido sua discrepância

** Um dos cinco corpos-de-prova deformou

*** Dois dos cinco corpos-de-prova deformaram

A influência da maior quantidade de argilominerais (partículas mais finas) na amostra Sartori é sentido na maior retração linear de secagem e na maior resistência à flexão a seco que esta amostra apresenta quando comparada com a argila Cruzeiro, seja quando as amostras são compostas somente pelas argilas ou quando as argilas são as componentes principais das misturas. Por outro lado, a maior quantidade de minerais granulares (feldspatos e quartzo) na amostra Cruzeiro se reflete em menores pressões de prensagem. A proporção dos minerais na amostra Cruzeiro gerou uma melhor distribuição granulométrica do que na Sartori, a distribuição granulométrica é fator condicionante no empacotamento das partículas, o que influencia a prensagem.

A PF da argila Cruzeiro é sempre menor do que da Sartori nas mesmas condições de queima e percentuais na composição das massas. Esta constatação corrobora com as análises químicas, mineralógicas e petrológicas, que acusaram a presença carbonatos (dolomita) e a maior quantidade de argilominerais na amostra Sartori, ou seja, a liberação de CO_2 e maior quantidade de H_2O estrutural durante a queima faz que ocorra uma maior perda de massa.

A presença de carbonatos em quantidades razoáveis pode fragilizar as placas cerâmicas, uma vez que a liberação dos gases gera poros na peça. Estes poros atuam como defeitos, fragilizando a peça. Este efeito é observado na resistência mecânica das amostras, onde apesar da argila Sartori pura apresentar um valor razoável na TRF a seco, após as queimas é sempre muito menor do que as da argila Cruzeiro. A maior resistência está relacionada, também, com a pequena mudança na composição das argilas, o que influenciará nas reações que ocorrem durante a queima. Como já foi dito, a mudança na composição é pequena, o que, provavelmente, não modificará as fases formadas durante as reações, mas a quantidade das fases formadas e as temperaturas que ocorrem as reações sofrem influência da pequena variação da composição. Neste caso, o maior teor de feldspatos na argila Cruzeiro influenciou positivamente nas reações que ocorreram durante a queima.

As duas argilas sem aditivos apresentam seus melhores resultados a 1030°C , sendo que acima desta temperatura as amostras se deformam ou diminuem suas retrações lineares, TRF e DA, efeito indicativo da ocorrência da super queima. Na super queima ocorre a superação da tensão dos gases aprisionados nos poros

fechados sobre a tensão capilar, aumentando o volume dos poros e conseqüentemente inchando a peça, tornando-a mais frágil.

Analizando a pressão isostática de prensagem das amostras puras e de suas misturas com rejeito de diabásio, basalto padrão e minério de manganês, verifica-se que as adições sucessivas do rejeito e do basalto levam a uma diminuição da pressão necessária para produzir corpos-de-prova com densidade a verde aproximadamente constante (2.00g/cm^3). Isto se deve às maiores densidades reais dessas matérias-primas em relação ao material argiloso, o que gera corpos mais densos, sem necessariamente melhorar o empacotamento das partículas. As adições crescentes de manganês não causam grandes alterações na pressão de prensagem, uma vez que as porcentagens adicionadas deste minério são pequenas e somente na camada superior, equivalente a $\frac{1}{4}$ da massa total do corpo-de-prova.

Essas tendências apresentam exceções, comparando a pressão necessária para prensar a amostra Cruzeiro pura (30.4 MPa) com suas adições e a amostra M13 (27.4 MPa) em relação a M14 (37.2 MPa) e M15 (35.3 MPa). As pressões exercidas nestas amostras foram menores que as esperadas, porém, as densidades a verde destas também foram relativamente menores do que a média geral (1.97g/cm^3 para Cruzeiro e 1.96g/cm^3 para M13).

A pressão específica de conformação usada na fabricação de grés porcelanato é em torno de 34.3 – 44.1 MPa, portanto, as pressões usadas neste estudo são menores ou estão dentro da faixa usual.

Comparando a PF das argilas puras com suas derivações com rejeito de diabásio e basalto padrão, verifica-se que sempre ocorre uma diminuição desta à medida que os percentuais dos aditivos se tornam maiores. Por causa das desidroxilações e outras reações que ocorrem durante a queima da argila. Estas reações liberam substâncias em quantidades proporcionalmente menores quanto menor for o conteúdo de argilominerais nas massas cerâmicas.

As amostras M1, M2 e M3 correspondem à adição de 15, 25 e 35% de rejeito diabásio à argila Sartori, respectivamente. Verifica-se na tabela 11 uma diminuição da TRF a seco destas amostras, à medida que se aumenta a quantidade do rejeito, devido à menor quantidade de argilominerais, responsáveis por maiores forças de coesão das partículas antes da queima. Outro fator que influencia a diminuição da resistência a seco é a maior porosidade das peças contendo diabásio, considerando

que o diabásio apresenta maior densidade real do que a argila e, ao se conformar corpos-de-prova com a mesma densidade aparente, gera-se mais poros.

As figuras 25 e 26 são a curva de gresificação e o gráfico da TRF e AA versus a temperatura de queima, respectivamente, da amostra Sartori e suas adições com rejeito de diabásio, onde se pode verificar uma maior estabilidade das propriedades das misturas com o aumento sucessivo de 20°C na máxima temperatura de queima. Estas misturas quando queimadas a 1030°C tem seus valores de PF, RLQ, RLT, TRF e DA diminuídos e de AA e PA aumentados com o incremento do diabásio. A 1050°C, o incremento de 15% apresenta comportamento contrário ao anteriormente descrito, melhorando, assim, as propriedades físicas dos corpos-de-prova, porém voltando a reduzir PF, RLQ, RLT, TRF e DA e aumentar a AA e PA no percentual seguinte. Já a 1070°C, apesar do aumento da RLT, a adição do diabásio à argila Sartori é benéfica, ocorrendo uma interrupção dessa tendência a 25%, mas uma melhora significativa na adição de 35%.

A temperatura de queima mais adequada nestas condições de conformação da argila Sartori é de 1030°C, de 1050°C para M2 e de 1070°C para M1 e M3, ou seja, a adição de diabásio de uma maneira geral aumenta a temperatura de queima.

O comportamento das amostras Cruzeiro e suas misturas com rejeito de diabásio (M4, M5 e M6) está representado nas figuras 27 e 28. A adição de diabásio nestas amostras queimadas a 1030°C tem efeito negativo até 25%, depois com adições de 35% esta tendência se inverte, mas nenhuma das amostras aditivadas apresentou valores das propriedades físicas próximos ao da Cruzeiro pura e, também, essas misturas não podem ser consideradas grés porcelanato nesta temperatura de queima.

Quando se trata de AA e TRF médias, as amostras Cruzeiro, M4, M5 e M6 se enquadram na classificação da norma ABNT 13818/1997 para grés porcelanato na temperatura de queima de 1050°C. As propriedades físicas não sofrem grandes alterações devido à alteração da composição da massa nesta temperatura, a não ser pela RLT e DA que aumentam com a adição de rejeito de diabásio, o que indica uma maior sinterização das amostras com teores maiores deste componente.

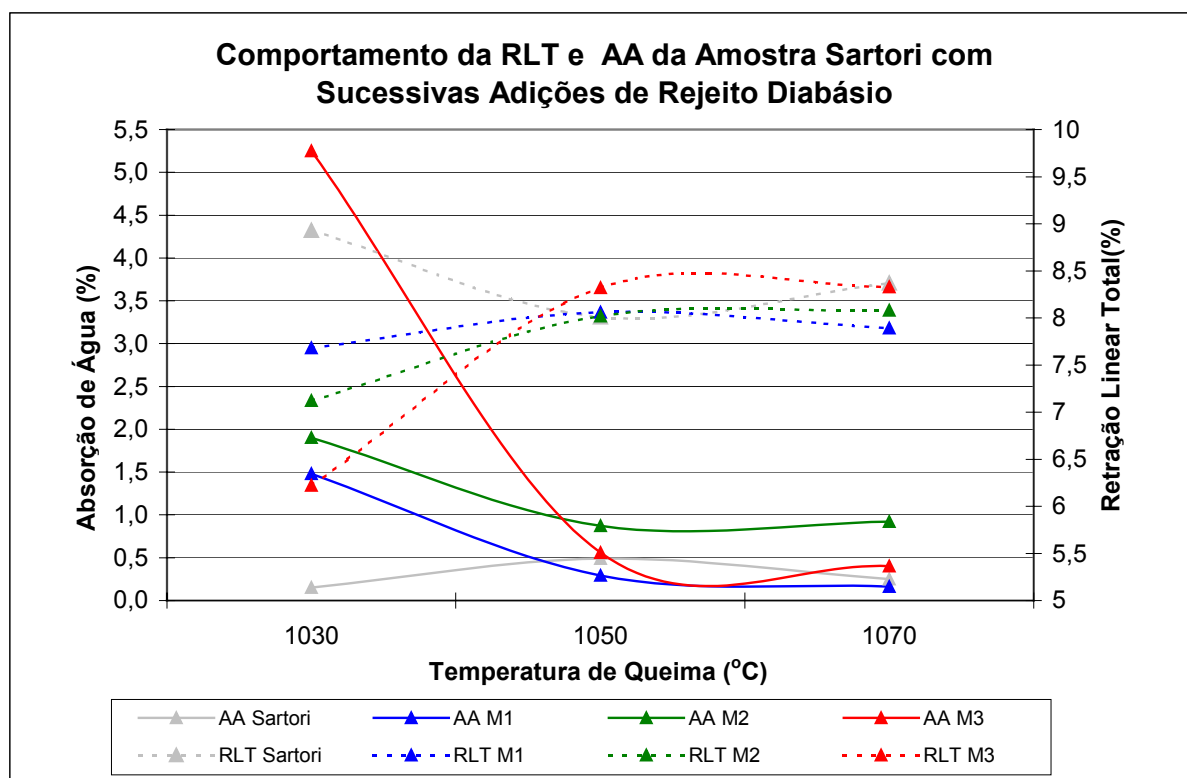


Figura 25. Curva de gresificação da argila Sartori com sucessivas adições de rejeito de diabásio.

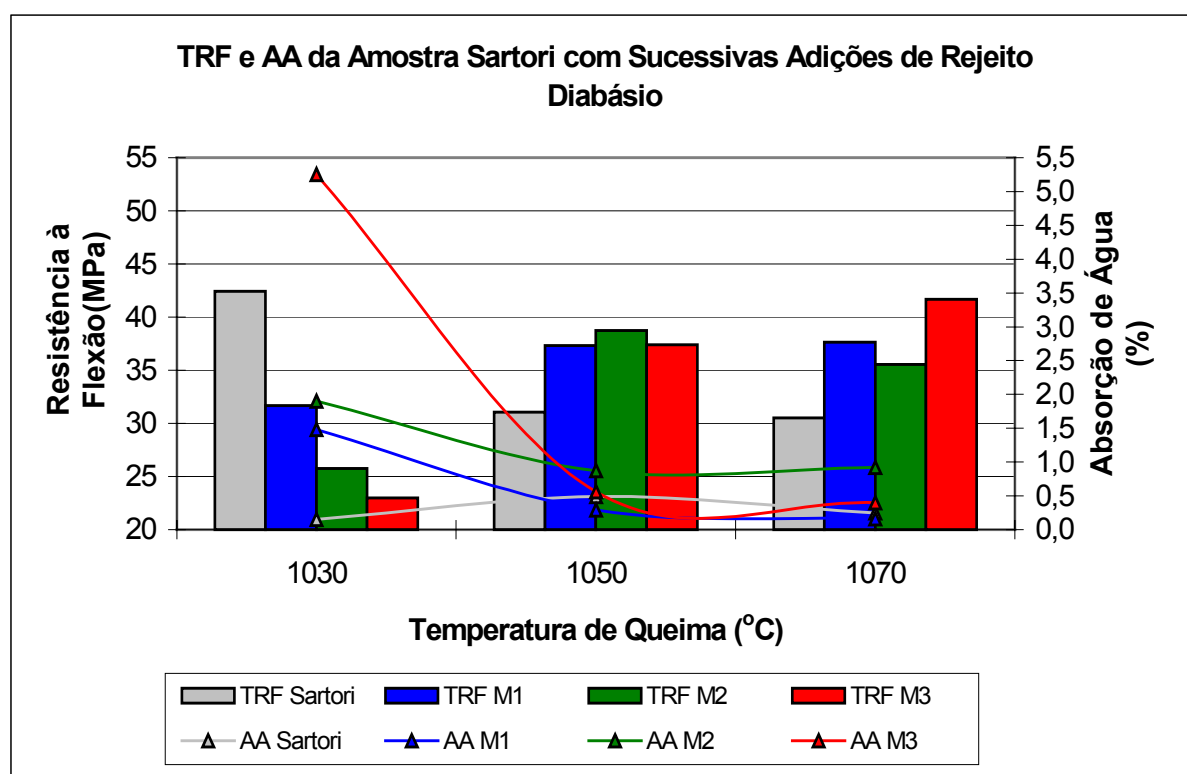


Figura 26. Comportamento da TRF e AA da argila Sartori e de suas misturas com rejeito de diabásio em diversas temperaturas de queima.

A 1070°C, apesar de todas as misturas apresentarem valores de AA e TRF médias conforme a norma, a adição do rejeito piora as propriedades físicas.

Na figura 27, observa-se a inversão das curvas de retração linear das amostras Cruzeiro e M4 em 1050°C, fenômeno indicativo da ocorrência de super queima. Porém, a AA da amostra M4 continua diminuindo com o aumento da temperatura de queima, não ocorrendo um enfraquecimento relevante da peça. Portanto, considerando o conjunto das variáveis, conclui-se que ocorre o fenômeno de queima excessiva na amostra Cruzeiro, não podendo afirmar o mesmo para M4. Um estudo mais detalhado seria necessário para determinar temperatura de queima mais apropriada desta composição (15% de diabásio/ 85% argila Cruzeiro).

Tratando-se temperatura de queima mais adequada, pode-se considerar 1030°C para a argila Cruzeiro, 1070°C para M5, 1050°C para M6 e provavelmente 1070°C para M4. O que difere um pouco do comportamento do apresentado pela amostra advinda da mina Sartori com a adição deste rejeito, ou seja, a adição neste caso aumenta a temperatura de sinterização em percentuais de até 25%, para, depois, com 35% diminuir novamente a temperatura de queima, já para a amostra Sartori a melhor temperatura de queima aumenta até as adições de 35%.

O rejeito de diabásio, de uma forma geral, para as duas argilas, aumenta a temperatura de queima mais adequada e gera uma maior estabilidade das propriedades físicas analisadas com a variação da temperatura. Este problema de instabilidade com acréscimos de 20°C na máxima temperatura de queima é enfrentado pelas argilas puras, onde a 1030°C apresentam ótimos valores das propriedades, mas em temperaturas um pouco superiores têm seus valores bastante deteriorados. Em um estudo de evolução microestrutural de um produto de grés porcelanato, Menegazzo (2001) verificou que variações de 10°C para baixo ou para cima podem alterar a quantidade, a morfologia e a distribuição dos poros.

A tensão de ruptura à flexão a seco piora com a adição de basalto às argilas das minas Cruzeiro e Sartori, pois ocorre uma perda de coesão entre as partículas devido ao menor conteúdo de argilominerais e à maior densidade real do basalto em comparação com argila pura, pois, peças com densidade aparente semelhantes e de composição distinta apresentam uma maior porosidade para compensar a maior densidade de uma das matérias-primas. Apesar da M8 apresentar uma melhora na TRF a seco, a constatação acima continua sendo válida, pois sua densidade a verde foi um pouco maior (2.02g/cm³) do que as das outras amostras.

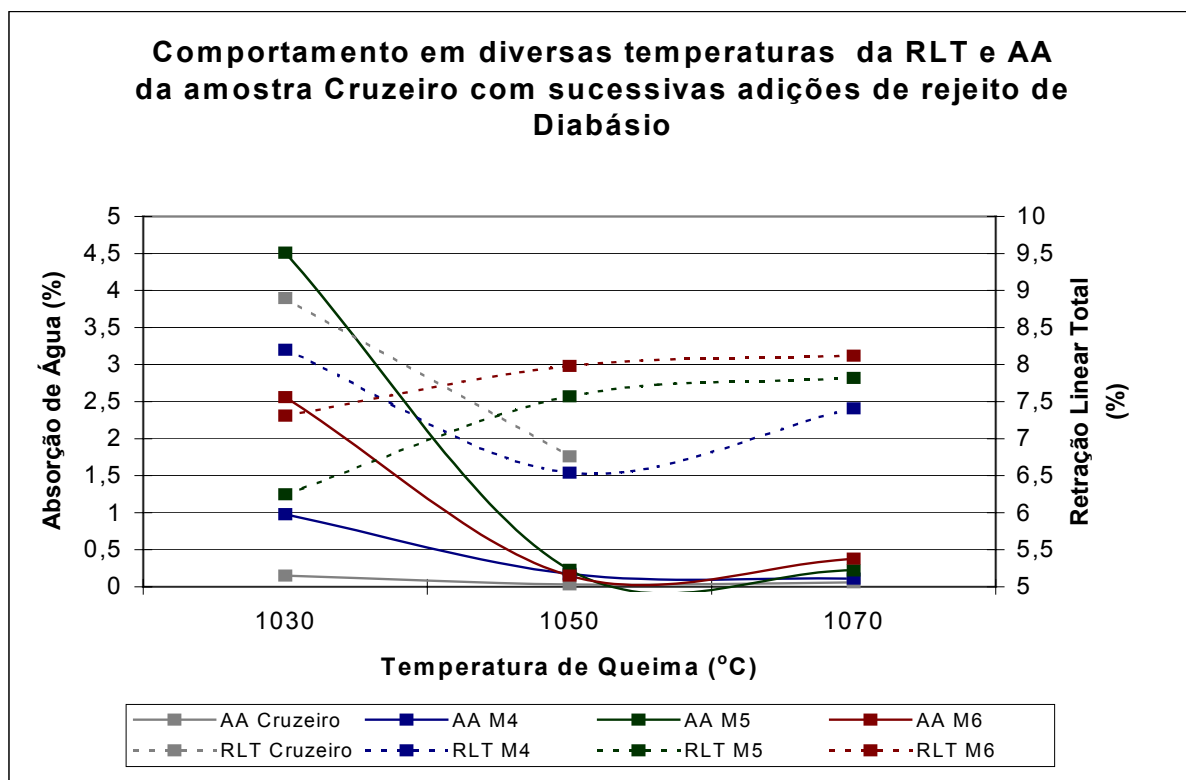


Figura 27. Curva de gresificação da argila Cruzeiro com adições de rejeito de diabásio.

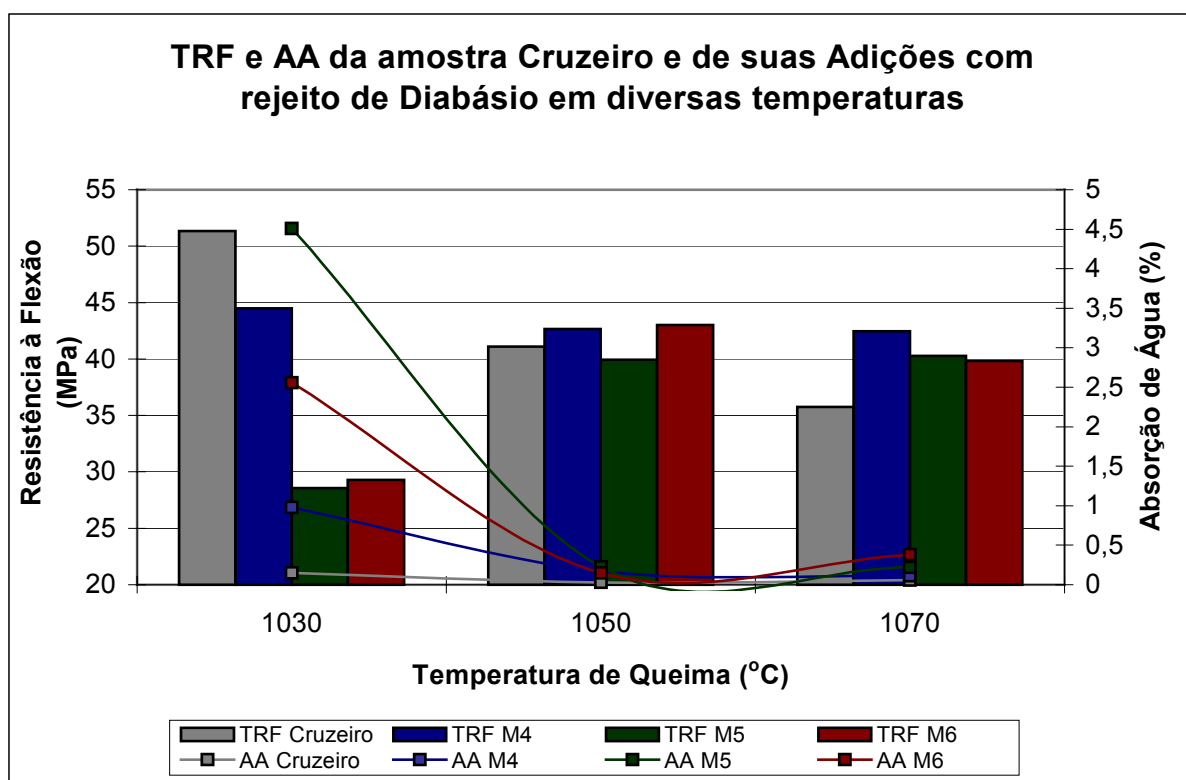


Figura 28. Comportamento da TRF e AA da argila Cruzeiro e de suas misturas com rejeito de diabásio em diversas temperaturas de queima.

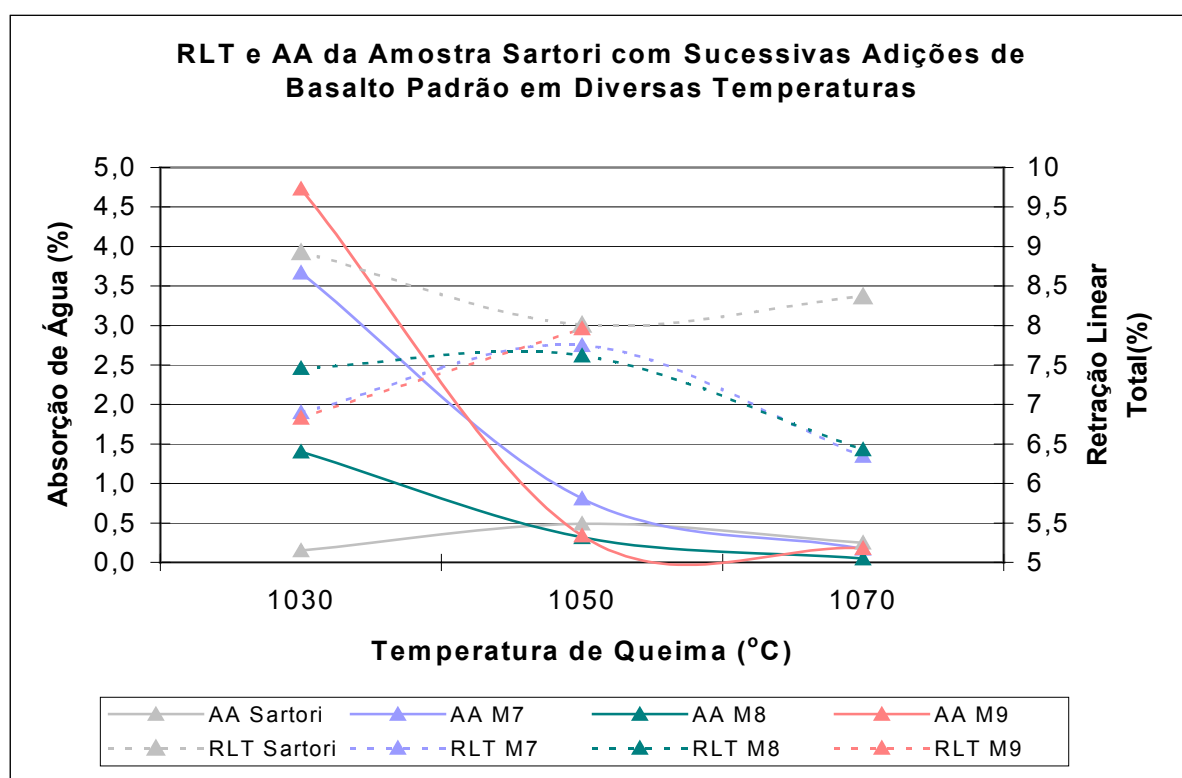


Figura 29. Curva de gresificação da amostra Sartori e de suas sucessivas adições de basalto padrão do laboratório de Geoquímica.

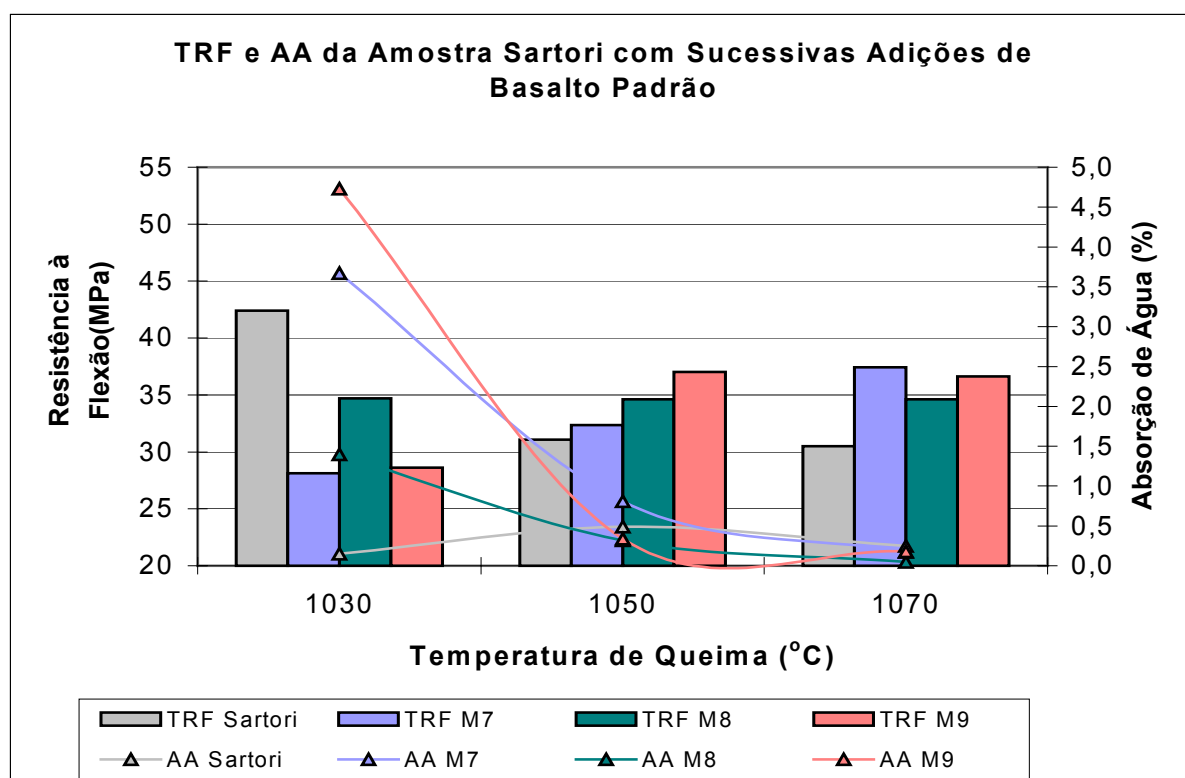


Figura 30. Comportamento da TRF e AA da argila Sartori e de suas misturas com basalto padrão do laboratório de Geoquímica em diversas temperaturas de queima.

Comparando a argila Sartori pura com adições de 15, 25 e 35% de basalto padrão, amostras M7, M8 e M9, respectivamente, queimadas a 1030°C, observa-se uma piora significativa nas propriedades físicas analisadas, revelando que a sinterização não foi adequada nas amostras aditivadas. A tendência de declínio da qualidade dos resultados com o aumento do basalto é interrompida pela M8 por causa de sua densidade a verde relativamente alta, o que influi na coesão das partículas. Um contato maior entre partículas favorece a sinterização.

A 1050°C as amostras M8 e M9 se enquadram segundo AA e TRF médias (ver figura 30) nas especificações da norma para produtos tipo grés porcelanato. Contudo, a adição de 35% desta matéria-prima passa a ser preocupante, pois dois dos cinco corpos-de-prova conformados nestas condições deformaram.

Somente a 1070°C a amostra M7 se enquadra na classificação para grés porcelanato, ocorrendo uma redução significativa da AA. A M8 tem sua AA diminuída em relação à obtida na queima na temperatura imediatamente inferior, a TRF estabilizada, mas com RLT e DA reduzidas, indicadores de queima excessiva.

A adição gradativa de basalto padrão na argila Cruzeiro é prejudicial a 1030°C, do mesmo modo que na argila Sartori. Apesar da M10 (15% de basalto) apresentar um alto valor de TRF médio e AA média bem próxima ao exigido pela norma e M11 se adequar à norma, quando estes mesmos dois parâmetros são considerados (ver figuras 31 e 32).

O mesmo efeito negativo da adição do basalto padrão percebe-se nas amostras queimadas a 1050°C, com a deformação da M12, porém, tanto a M10 e M11 apresentam valores de TRF e AA médios conforme a norma.

Já a 1070°C todas as amostras se deformaram por causa da pressão exercida pelos gases inclusos nos poros internos da peça que superaram a pressão externa. A temperatura de queima mais apropriada nas condições dos testes da M10 e M11 é 1050°C e a amostra M12 não apresenta bons resultados em nenhuma das temperaturas analisadas.

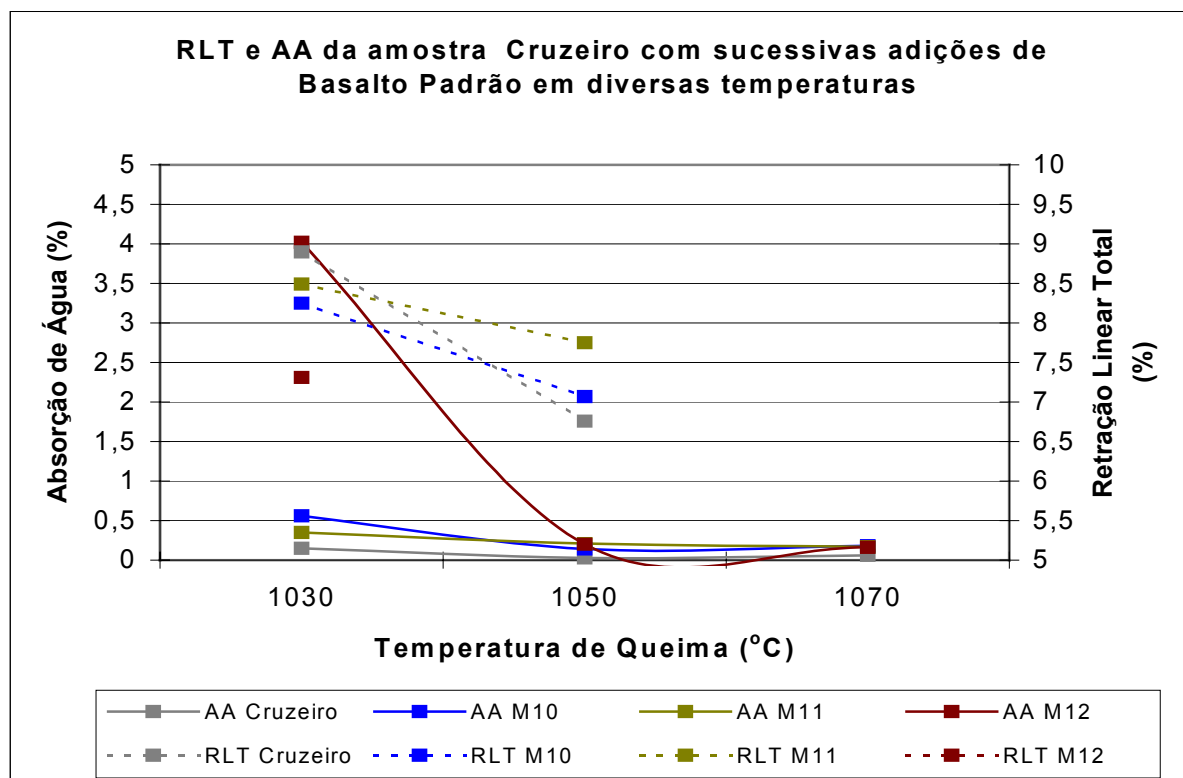


Figura 31. Curva de gresificação da amostra Cruzeiro e de suas sucessivas adições de basalto padrão do laboratório de Geoquímica.

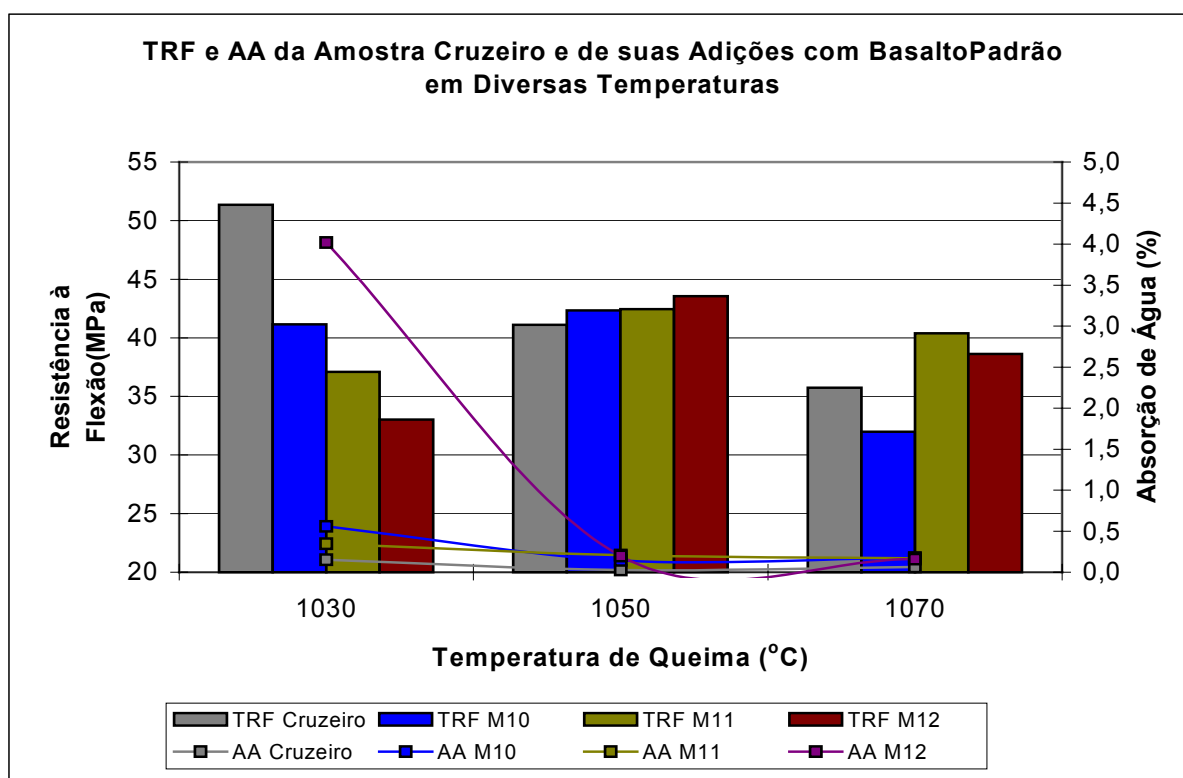


Figura 32. Comportamento da TRF e AA da argila Cruzeiro e de suas misturas com basalto padrão do laboratório de Geoquímica em diversas temperaturas de queima.

Portanto, limite de até 25% de basalto é aconselhável nas amostras argilosas, proporcionando o aumento temperatura de queima mais adequada, que passam de 1030°C das argilas puras para 1050°C quando se adiciona 15% ou 25% de basalto padrão à argila Cruzeiro e para 1050°C e 1070°C quando a quantidade adicionada de basalto à argila Sartori é de 25 e 15%, respectivamente. O decline das propriedades não é um empecilho para se fazer tais adições, uma vez que, obtêm-se produtos tipo grés porcelanato com efeitos estéticos agradáveis.

Os feldspatos advindos do rejeito de diabásio e do basalto padrão estão influenciando as reações. Como a amostra Cruzeiro já possuía maior teor de feldspatos do que a Sartori, ocorreram diferenças nas temperaturas de queima versus a quantidade de diabásio ou basalto adicionado a fim de obter as características físicas de produtos tipo grés porcelanato.

As amostras com adição de minério de manganês apresentam comportamentos distintos do discutido até o momento. Vale lembrar que a metodologia empregada na decoração/confecção dos corpos-de-prova foi o duplo carregamento.

Como era esperado a TRF a seco diminui com a adição progressiva do óxido de manganês, pois a prensagem com duplo carregamento gera defeitos entre as duas camadas, enfraquecendo o corpo de prova. Este efeito é sentido principalmente antes da queima onde não ocorrem reações entre as camadas.

Adicionando óxido de manganês em quantidades progressivamente maiores, a PF das peças diminui em teores de até 5% para novamente aumentar nas quantidades superiores. Pois, a segunda camada funciona primeiramente como selante nas pequenas adições, dificultando a saída de gases e assim diminuindo a PF, depois o óxido de manganês ajuda na liberação dos gases, aumentando novamente a PF.

Nas figuras 33 e 34, observa-se que adições pequenas de manganês, na camada superficial, na argila Sartori queimadas a 1030°C acarretam prejuízos às propriedades cerâmicas. Mas, comparando somente as amostras aditivadas entre si, ou seja, as decoradas por duplo carregamento, a adição de manganês é benéfica, portanto, o prejuízo das propriedades cerâmicas não é devido a adição do manganês e sim por defeitos gerados no duplo carregamento. Mas nenhuma das amostras pode ser considerada grés porcelanato quando queimadas nesta temperatura.

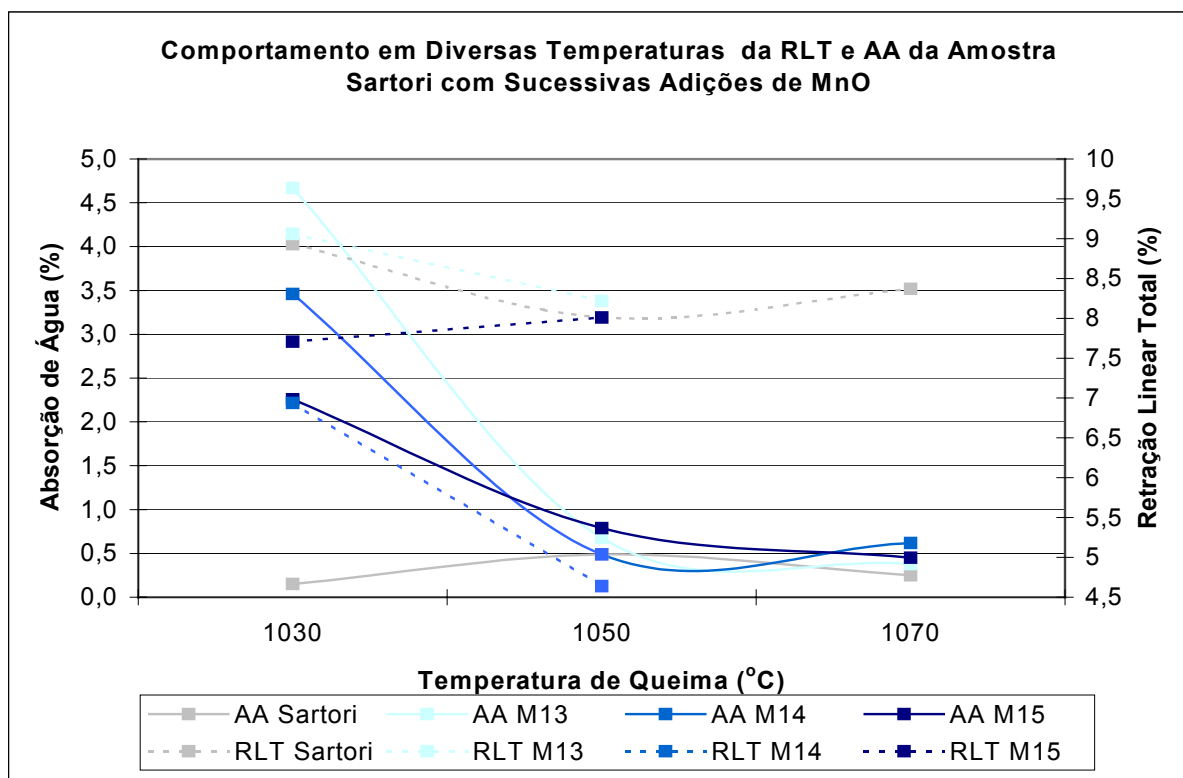


Figura 33. Curva de gresificação da amostra Sartori e de suas sucessivas adições de minério de manganês.

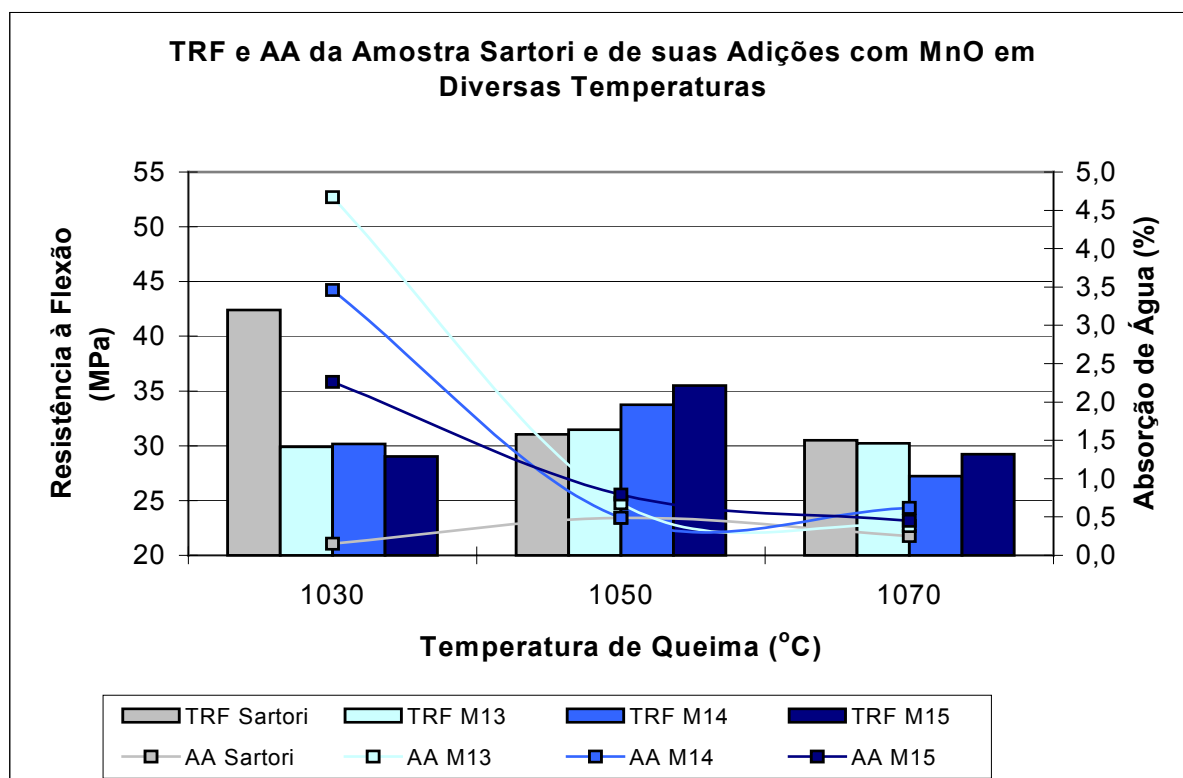


Figura 34. Comportamento da TRF e AA da argila Sartori e de suas misturas com minério de manganês em diversas temperaturas de queima.

A 1050°C e com 10% de adição, provavelmente, ocorre alguma reação, pois a amostra M14 começa a perder sua estabilidade dimensional. Em 1070°C já não há mais a possibilidade de estabilidade dimensional, ocorrendo a super queima, principalmente da camada aditivada, onde se observa a ocorrência de grandes poros que são bolhas geradas durante a liberação dos gases. A camada aditivada também apresenta uma viscosidade da fase vítrea menor do que a camada mais grossa, o que levou a um envergamento dos corpos-de-prova.

Mesmo que nenhuma das amostras compostas pela argila Sartori e por óxido de manganês se enquadrarem na definição da norma, os valores de suas propriedades em algumas amostras estão bem próximas ao exigido. Sugerindo a necessidade de um estudo maior dessas matérias-primas e do processo utilizado a fim de possibilitar o uso desta técnica.

A adição do manganês à argila Cruzeiro apresenta um comportamento um pouco diverso (ver figuras 35 e 36). A 1030°C ocorre uma ligeira piora nas propriedades físicas das amostras com até 10% deste aditivo, havendo uma melhora com 20%, porém, gerando uma tendência de instabilidade dimensional (um dos cinco corpos-de-prova deformou). Vale ressaltar que, ao contrário, do que ocorreu nas massas cuja matéria-prima principal é a argila Sartori, todas as amostras podem ser consideradas grés porcelanato.

Provavelmente, a temperatura de queima de 1050°C passa a ser um pouco excessiva para as amostras aditivadas. Este fato fica mais evidente na M17 onde todos seus corpos-de-prova deformaram e sua DA diminuiu bastante, as amostras M16 e M18 continuam se adequando à norma, porém, dois dos cinco corpos-de-prova de cada amostra se deformaram. Pode-se, também, concluir que a temperatura de queima a 1070°C é excessiva para estas amostras, pois todas deformaram e tiveram sua TRF diminuída.

De uma maneira geral, a temperatura máxima de queima das massas compostas por argilas da Formação Corumbataí e por minério de manganês é 1030°C, podendo, às vezes, ser de 1050°C, como nas adições de 5 e 20% de manganês à argila Sartori (amostras M13 e M15, respectivamente).

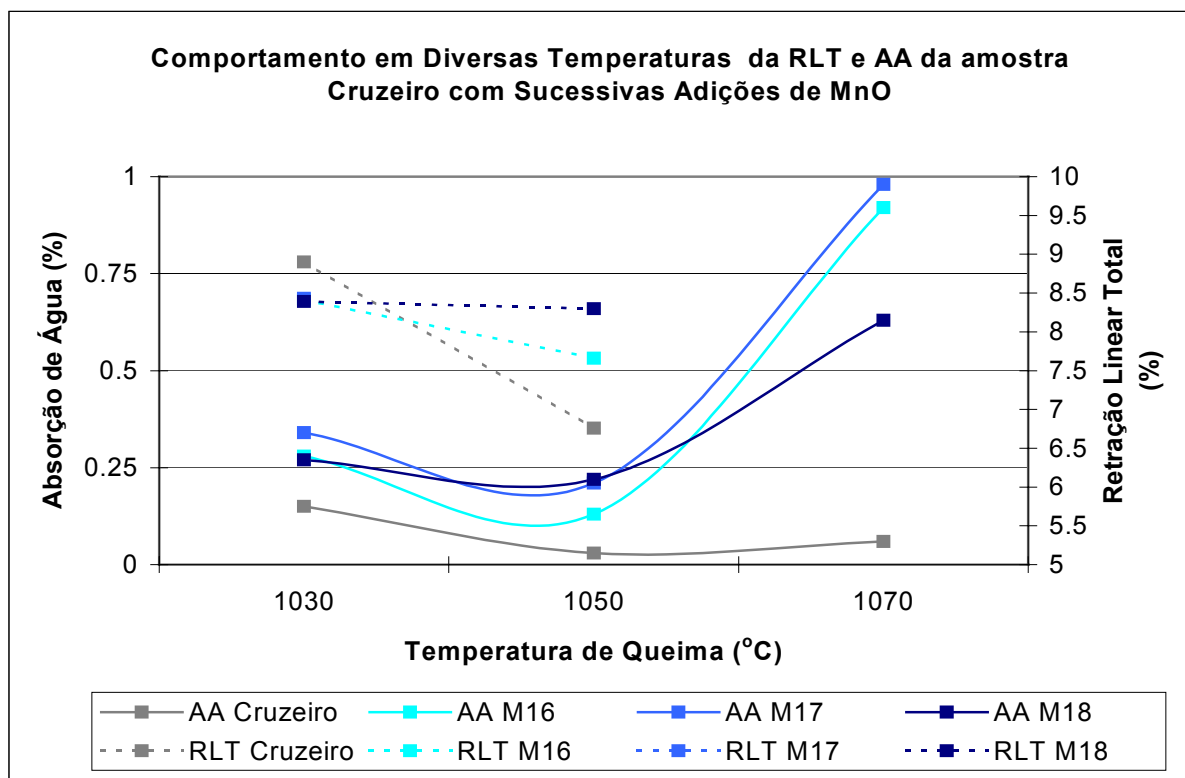


Figura 35. Curva de gresificação da amostra Cruzeiro e de suas sucessivas adições de minério de manganês.

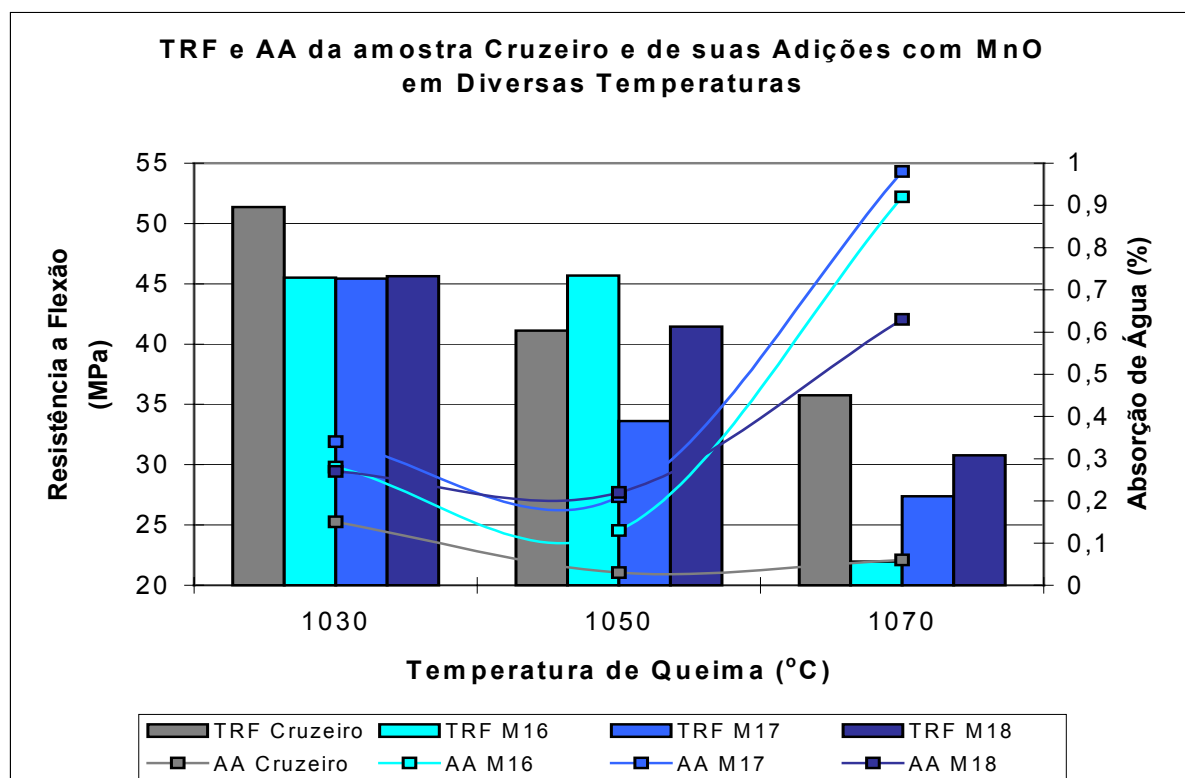


Figura 36. Comportamento da TRF e AA da argila Cruzeiro e de suas misturas com minério de manganês em diversas temperaturas de queima.

Os problemas causados na adição do minério de manganês não devem ser desestimulantes em futuras pesquisas usando estas matérias-primas e o processo de decoração de duplo carregamento. É necessário conhecer melhor as diferenças entre as RLT e as reações que ocorrem durante a queima das matérias-primas e ajustar melhor a metodologia para a obtenção de produtos de qualidade.

Outras análises foram feitas baseadas nestes dados, carga de ruptura (CR), tensão de resistência à flexão individual mínimo ($TRF_{\min}$) e absorção de água individual máxima ($AA_{\max}$), que também são padronizados pela norma ABNT 13818/1997. A tabela 12 se refere às cargas de ruptura média das amostras para cada temperatura de queima, a tabela 13 traz a tensão de resistência à flexão média e mínima individual dentre os cinco corpos-de-prova em cada uma das condições de processamento (amostra/temperatura de queima) e a tabela 14 mostra a absorção de água média e máxima dos mesmos corpos-de-prova.

Segundo a norma ABNT 13818/1997, a carga de ruptura deve ser maior ou igual a 700 N para placas cerâmicas com espessura menor que 7.5mm e maior ou igual a 1300 N para espessuras maiores que 7.5 mm. Com exceção da amostra Sartori queimada a 1030°C, todos os outros corpos-de-prova apresentavam espessuras inferiores a 7.5 mm. Portanto, como se observa na tabela 12, excluindo as amostras M2, M3 e M5 queimadas a 1030°C, a grande maioria das amostras submetidas às três diferentes temperaturas de queima estão conforme a norma. O alto valor (1656 N) da carga de ruptura apresentado pela amostra Sartori queimada a 1030°C se justifica pela maior espessura destes corpos-de-prova, sendo que esta também se enquadra à norma.

Até o presente momento, foi discutido os valores médios de absorção de água e tensão de resistência à flexão, entretanto a norma exige que estes parâmetros não apresentem valores individuais para cada corpo-de-prova muito diferentes do valor médio. Isto é, a AA deve ter o valor médio inferior a 0.5% e valor individual máximo inferior a 0.6% e a TRF deve ter o valor médio e individual mínimo de 35 MPa e 32 MPa, respectivamente.

Tabela 12. Carga de ruptura das amostras no ensaio de resistência à flexão em três pontos.

Amostra	Carga de ruptura (N) das amostras queimadas nas seguintes temperaturas		
	1030°C	1050°C	1070°C
Sartori	1656*	780	787
Cruzeiro	1253	1132	1163
M1	783	963	926
M2	637	963	886
M3	581	909	1018
M4	1032	1058	1072
M5	694	1002	1019
M6	740	1123	1035
M7	701	834	997
M8	825	865	887
M9	748	917	966
M10	1038	1143	982
M11	1016	1079	1143
M12	836	1181	1015
M13	784	814	875
M14	751	900	775
M15	720	874	791
M16	1164	1134	742
M17	1135	991	886
M18	1135	1039	906

* os corpos-de-prova desta amostra que foram queimados a 1030°C apresentavam espessura superior a 7.5 mm.

As amostras que apresentam seus valores de TRF médio e mínimo sombreados na tabela 13 são as que se enquadram à norma segundo este parâmetro. O mesmo ocorre na tabela 14, onde o parâmetro analisado é AA.

Tabela 13. Módulo da tensão de resistência à flexão média e mínima das amostras.

Amostra	Tensão de resistência à flexão média e mínima (MPa) das amostras queimadas nas seguintes temperaturas					
	1030 °C		1050 °C		1070 °C	
	Média	mínima	média	Mínima	média	mínima
Sartori	42.4	40.91	31.05	28.46	30.5	24.35
Cruzeiro	51.34	39.98	41.09	35.30	35.74	33.30
M1	31.88	28.29	37.32	33.44	37.64	33.82
M2	25.74	22.93	38.72	33.14	35.52	28.83
M3	22.97	19.45	37.39	32.29	41.66	35.82
M4	44.48	39.12	42.65	32.87	42.44	39.16
M5	28.56	23.77	39.91	35.3	40.26	39.62
M6	29.28	28.1	43	38.38	39.81	36.84
M7	28.13	24.79	32.35	28.6	37.44	31.08
M8	34.72	30.64	34.93	30.92	34.61	30.17
M9	28.62	26.35	37.03	33.85	36.63	33.24
M10	41.14	35.87	42.33	37.45	31.98	30.26
M11	37.07	34.92	42.43	31.03	40.37	36.41
M12	33.01	24.93	43.53	40.71	38.6	30.44
M13	29.89	25.45	31.45	25.01	30.23	23.66
M14	30.15	24.52	33.72	30.19	27.22	25.24
M15	29	23.52	35.5	34	29.22	25.96
M16	45.48	40.65	45.67	35.53	21.96	20.21
M17	45.41	42.66	33.61	32.42	27.38	24.83
M18	45.61	42.78	41.43	38.67	30.76	27.23

Comparando as tabelas 13 e 14, observa-se que amostras submetidas a uma determinada temperatura de queima podem se adequar à norma em relação à AA e não se adequar à norma em relação à TRF e vice-versa, ocorrendo alguns casos onde estes dois quesitos são satisfeitos.

Tabela 14. Absorção de água média e máxima das amostras.

Amostra	Absorção de água média e máxima (%) das amostras queimadas nas seguintes temperaturas					
	1030 °C		1050 °C		1070 °C	
	Média	Máxima	média	máxima	Média	Máxima
Sartori	0.15	0.23	0.49	0.74	0.25	0.32
Cruzeiro	0.15	0.29	0.03	0.13	0.06	0.11
M1	1.48	2.19	0.29	0.38	0.16	0.24
M2	1.9	2.35	0.87	1.95	0.92	1.49
M3	5.25	5.8	0.56	0.72	0.4	0.81
M4	0.98	1.32	0.17	0.31	0.11	0.12
M5	4.51	7.18	0.23	0.42	0.22	0.43
M6	2.56	3.64	0.15	0.32	0.38	0.56
M7	3.67	4.69	0.81	1.16	0.17	0.26
M8	1.4	2.38	0.32	0.87	0.05	0.11
M9	4.73	5.83	0.34	0.75	0.18	0.22
M10	0.56	1.12	0.14	0.25	0.18	0.23
M11	0.35	0.67	0.21	0.42	0.17	0.25
M12	4.02	5.91	0.2	0.24	0.16	0.24
M13	4.67	6.14	0.68	1.13	0.38	0.48
M14	3.46	3.95	0.49	0.64	0.62	0.73
M15	2.26	2.93	0.79	1.41	0.45	0.59
M16	0.28	0.34	0.13	0.19	0.92	0.96
M17	0.34	0.49	0.21	0.32	0.98	1.25
M18	0.27	0.4	0.22	0.31	0.63	0.79

As amostras com as temperaturas de queima que contem a AA média e máxima e TRF média e mínima estipulada pela norma brasileira são:

- ↳ Sartori queimada a 1030°C; ↳ M9 a 1070°C;
- ↳ Cruzeiro a 1030°C, 1050°C e 1070°C; ↳ M10 a 1050°C;
- ↳ M1 a 1050°C e 1070°C; ↳ M11 a 1070°C;
- ↳ M2 a 1050°C; ↳ M12 a 1050°C;
- ↳ M4 a 1050°C e 1070°C; ↳ M16 a 1030°C e 1050°C;
- ↳ M5 a 1050°C e 1070°C; ↳ M17 a 1030°C;
- ↳ M6 a 1050°C e 1070°C; ↳ M18 a 1030°C e 1050°C.

Entretanto, as amostras Cruzeiro, M10, M12, M16 e M18 queimadas a 1050°C e Cruzeiro, M9 e M11 queimadas a 1070°C apresentaram características de super queima, onde a Cruzeiro/1050°C e M12/1050°C tiveram suas RLT e DA diminuídas em relação a temperatura de queima inferior (1030°C) e, os corpos-de-prova Cruzeiro/1070°C, M9/1070°C, M10/1050°C, M11/1070°C, M16/1050°C e M18/1050°C deformaram.

Analisando as temperaturas de queima onde as amostras se enquadram à norma, conclui-se que o minério de manganês não altera e o rejeito de diabásio e o basalto padrão aumentam a melhor temperatura de queima. Verifica-se que as misturas cuja matéria-prima base é advinda da mina Cruzeiro (M4, M5, M6, M10, M11, M12, M16, M17, M18) apresentam maior tendência de se adequarem à norma dos que as misturas com a argila Sartori. A diferença nos teores dos minerais das argilas, onde a amostra Cruzeiro apresenta maior conteúdo de feldspatos e quartzo em contrapartida com seu menor conteúdo de argilominerais, deve ser o fator condicionante desta tendência.

As temperaturas das reações, a quantidade e a viscosidade da fase líquida durante a sinterização são condicionadas pela composição original. Deve-se realizar estudos para entender melhor como as pequenas diferenças composicionais entre as argilas estão afetando o desempenho das peças cerâmicas.

Em uma análise geral, pode-se concluir que a TRF não tem correlação direta com AA, do mesmo modo que no trabalho de Menegazzo (2001), provavelmente pela mesma razão. A porosidade (conseqüentemente, absorção de água) destas placas cerâmicas é tão pequena que não influi diretamente na TRF, esta passa a ser controlada pela morfologia e tamanhos dos poros, ou seja, pelo maior defeito da peça.

Os parâmetros analisados até o momento são muito bons para se avaliar o grau de sinterização das amostras, mas existem outros fatores muito importantes na caracterização de placas de revestimento. Por exemplo, a quantificação da porosidade fechada em peças de grés porcelanato polido é necessária, uma vez que durante a etapa de polimento estes poros fechados são expostos à superfície, influenciando na resistência ao manchamento do produto acabado.

Calculou-se a densidade real da amostra Cruzeiro queimada a 1030°C e da M3 queimada a 1070°C. A tabela 15 traz novamente a AA, PA e DA médias destas amostras e a densidade real, valores usados nos cálculos da porosidade total e da porosidade fechada, dados também descritos nesta tabela.

Tabela 15. Absorção de água, porosidades aparente, fechada e total, densidades aparente e real das amostras Cruzeiro e M3 queimadas a 1030°C e 1070°C, respectivamente.

Amostra/Temperatura	AA (%)	PA (%)	DA(g/cm ³)	d _r (g/cm ³)	p _T (%)	p _F (%)
Cruzeiro/1030°C	0.15	0.36	2.38	2.581	7.79	7.43
M3/1070°C	0.40	0.99	2.44	2.625	7.05	6.06

Os valores das porosidades fechadas e totais destas amostras são bem parecidos com os encontrados nos produtos nacionais por Menegazzo (2001) em sua análise das propriedades do grés porcelanato. Como, não somente o valor da porosidade fechada influi na resistência ao manchamento, mas, o tamanho, a distribuição e o formato dos poros influentes na absorção dos agentes manchantes, bem como na facilidade de remoção das manchas, é necessário fazer os testes de resistência ao manchamento e através de fotomicrografias observar a microestrutura e o aspecto dos poros das peças cerâmicas.

A norma técnica ABNT 13818/1997 exige que as placas cerâmicas de revestimentos não esmaltadas com absorção de água menores que 0.5% apresentem uma resistência à abrasão profunda tal que o volume de material removido durante o teste não ultrapasse 175 mm³. Os dois corpos-de-prova da amostra M4 e um da amostra M3 queimados a 1070°C, confeccionados para a realização do ensaio de abrasão profunda, quebraram após a queima não sendo possível realizar o ensaio na amostra M4. Portanto, este desgaste foi feito na amostra M3 em apenas um corpo-de-prova (o que não está conforme a exigência de cinco corpos-de-prova por esta mesma norma, mas serve como uma medida de referência) removendo 114.02 mm³. A faixa normal dos produtos comerciais é de 100 a 140 mm³, portanto, esta amostra se adequou à norma e ao comercial.

5.5 Caracterização mineralógica das amostras queimadas

Sabe-se que a sinterização do grés porcelanato se dá via fase líquida, formando grande quantidade material amorfo (vidro – sem estrutura cristalina) e, nesta matriz vítrea encontram-se partículas de mulita e quartzo. A mulita é formada pela transformação da caulinita e o quartzo é residual, ou seja, material não reagido. Porém, a composição inicial do grés porcelanato comercial é bem diferente da que foi utilizada nesta pesquisa. Isto é, as matérias-primas do porcelanato “branco” são feldspatos, caulim, argilas plásticas tipo illita, quartzo e, em alguns casos, talco; já as usadas neste estudo são diabásio, basalto, minério de manganês e argilas cujos principais minerais são quartzo, illita, caulinita, montmorillonita, vermiculita, feldspato sódico, hematita e ainda, no caso da Sartori, dolomita; o diabásio contém feldspatos, piroxênios (augita e pigeonita), magnetita, ilmenita, clorita, montmorillonita e quartzo; os minerais presentes no basalto padrão são plagioclásio cálcico sódico, piroxênios e magnetita e o minério de manganês é formado, principalmente, por pirolusita e muscovita.

Portanto, é de se esperar que as fases formadas e as residuais da sinterização das amostras estudadas nesta pesquisa sejam diferentes do comumente formado. A fim de verificar estas fases foram realizados difratogramas de raios X em pós moídos de algumas amostras (figura 37). As amostras escolhidas para a realização dos difratogramas foram as argilosas puras queimadas a 1030°C; M3 (65% Sartori/ 35% diabásio), M4 (85% Cruzeiro/ 15% diabásio) e M8 (75% Sartori/ 25% basalto) queimadas a 1070°C e M11 (75% Cruzeiro/ 25% basalto) queimada a 1050°C. Percebe-se que durante a escolha teve-se o cuidado para selecionar amostras representativas de todas as proporções de argila/diabásio ou argila/basalto e em temperaturas de queima diversas e as mais adequadas para a composição em questão. A realização das análises mineralógicas das amostras com adição do minério de manganês não foi possível, pois a camada aditivada é muito pequena e a quantidade de material disponível não foi suficiente para a confecção de lâminas para a leitura no difratômetro.

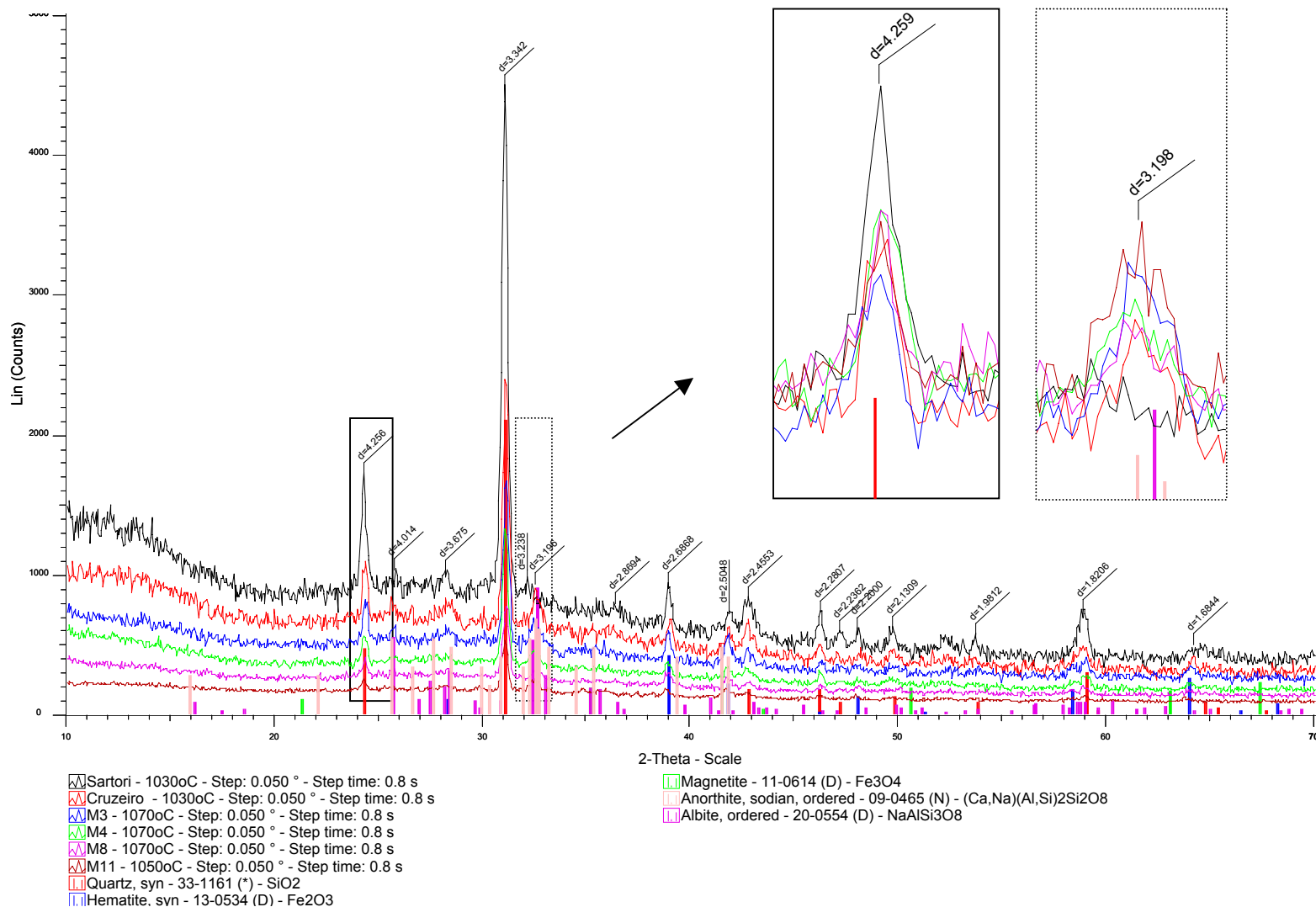


Figura 37. Difractogramas de algumas amostras queimadas em várias temperaturas (os difractogramas das amostras Sartori/1030°C, Cruzeiro/1030°C, M4/1070°C, M8/1070°C e M11/1050°C estão com a intensidade dos picos alterada; em detalhe mostra-se a altura relativa dos picos das amostras sem alteração de intensidade dos mesmos).

Na figura 37 observa-se que os minerais presentes são iguais em todas as amostras: quartzo, hematita, magnetita e feldspatos (albita e anortita). Todas as fases cristalinas encontradas nos difratogramas das amostras queimadas já eram componentes das matérias-primas iniciais. Portanto, segundo essa análise inicial, pode-se afirmar que nessas temperaturas não ocorre a formação de novas fases cristalinas. Sendo a microestrutura formada por uma matriz amorfa contendo resíduos de quartzo, hematita, magnetita e feldspato não reagidos.

É importante ressaltar que durante a interpretação dos difratogramas foi feito um ajuste na intensidade dos espectros para visualizá-los separadamente, recurso disponível no programa EVA 2.0. Nesta separação ocorre uma diminuição ou aumento da intensidade dos picos conforme o deslocamento vertical seja positivo ou negativo. No detalhe da figura 37 visualiza-se os difratogramas sem ajuste na intensidade dos espectros, onde se pode fazer uma análise semiquantitativa dos minerais, comparando a altura relativa entre os picos nos difratogramas individualmente, percebe-se que a relação entre a intensidade do pico do feldspato e o pico de quartzo é menor nas amostras argilosas puras do que nas misturas. Isto indica que este mineral é, principalmente, resíduo do diabásio e do basalto.

5.6 Caracterização química do produto acabado

A norma ABNT 13818/1997 padroniza dois ensaios para a caracterização química de placas cerâmicas para revestimentos: resistência ao manchamento e resistência ao ataque químico. Estes ensaios foram realizados na amostra M3 queimada a 1070°C.

Originalmente, estes ensaios também seriam realizados na amostra M4 queimada a 1070°C. Foram confeccionados os corpos-de-prova para a realização dos ensaios, mas, os corpos-de-prova deformaram devido a uma queima excessiva.

Percebe-se aqui, uma dificuldade encontrada nesta pesquisa de reproduzir resultados. Apesar de ter-se procurado uma constância no preparo das matérias-primas, bem como, na conformação dos corpos-de-prova, a estabilidade dimensional e os outros resultados obtidos na caracterização física da amostra M4 não foram os mesmos no segundo preparo desta amostra.

Vê-se a dificuldade de trabalhar com produtos tipo grés porcelanato, que apresentam propriedades com limites muito estreitos, a temperatura de queima deve ser o suficiente para eliminar a porosidade aberta da peça sem aumentar muito a viscosidade da fase vítrea, ocasionando o aparecimento de bolhas e o aumento do volume dos poros fechados. Como variação de apenas 10°C é o suficiente para ocasionar tais defeitos em placas cerâmicas de grés porcelanato (MENEGAZZO, 2001), a não reprodutibilidade dos resultados da M4 pode correlacionar-se com pequenas variações no forno durante a queima dos corpos-de-prova.

Sendo assim, os ensaios de resistência ao manchamento e ao ataque químico foram feitos somente na amostra M3 em três corpos-de-prova para cada agente manchante e dois corpos-de-prova para cada agente agressivo em solução. Apesar destes números de corpos-de-prova serem menores que o exigido pela norma, cinco para cada um dos agentes, estes ensaios são bem reprodutivos, dificilmente resultados diferentes são encontrados em uma mesma amostragem. Portanto, os resultados descritos nos subcapítulos posteriores são considerados como válidos para esta amostra.

5.6.1 Resistência ao manchamento

Após o contato de 24 horas com o agente manchante, os corpos-de-prova apresentavam manchas que tinham um aspecto uniforme, ou seja, apareciam como se fossem películas sobre toda a região onde ocorreu o contato com o agente manchante, o que é bom, pois este aspecto é menos visível e menos desagradável do que manchas com a aparência de pequenas pintas.

A tabela 16 é um quadro da classificação dos corpos-de-prova da amostra M3 queimada a 1070°C frente aos três agentes manchantes, o de ação penetrante (verde cromo), o de ação oxidante (iodo) e o de formação de película (óleo de oliva). Estas classes são definidas pela facilidade de remoção das manchas, onde:

- ↪ Classe 5 se refere à remoção da mancha usando – água quente;
- ↪ Classe 4 – detergente neutro;
- ↪ Classe 3 – produto abrasivo forte;
- ↪ Classe 2 – ácido clorídrico 3%;
- ↪ Classe 1 – mancha não removida.

Tabela 16. Quadro da classe de limpabilidade da amostra M3 queimada a 1070°C e submetida a diversos agentes manchantes.

Corpo-de-prova	Agentes Manchantes		
	Verde Cromo	Iodo, Solução Alcoólica	Óleo de Oliva
1	Classe 2	Classe 3	Classe 2
2	Classe 2	Classe 3	Classe 2
3	Classe 2	Classe 3	Classe 2
Classificação M3	2	3	2

A amostra M3 é muito suscetível ao manchamento, foi necessário usar ácido para conseguir remover as manchas do agente de ação penetrante e de formação de película. A norma ABNT 13818/1997 postula que placas de AA inferior a 0.5%, quando esmaltadas devem ter resistência ao manchamento no mínimo 3 e, quando não esmaltadas devem declarar em suas embalagens sua classificação.

Como a amostra M3 é não esmaltada, sua classificação de 2, frente aos agentes de formação de película e de ação penetrante e, de 3, frente ao de ação oxidante, não a desclassifica segundo as exigências da norma da ABNT. Mas, o mercado consumidor espera de produtos tipo grés porcelanato uma qualidade superior, então, é necessário melhorar essa propriedade.

O grés porcelanato tradicional também apresenta este problema, principalmente quando polido. Durante o polimento a camada superficial da peça é removida, expondo os poros anteriormente fechados e em alguns casos ocorre o desprendimento de grãos e/ou a de geração trincas na matriz. Menegazzo (2001) observou esta deficiência em vários porcelanatos nacionais e importados.

A distribuição, quantidade, formato, profundidade dos poros e a molhabilidade da fase vítrea influem na penetração dos agentes manchantes e na facilidade de remoção das manchas.

Menegazzo (2001) sugere que para melhorar a resistência ao manchamento deve-se melhorar o empacotamento das partículas na etapa de prensagem, ajustar a viscosidade da fase vítrea minimizando a geração de bolhas durante a queima, trabalhar sempre na temperatura ideal de queima da composição e estudar possíveis adequações do processo de polimento e tipos abrasivos para minimizar os danos causados na superfície da peça. Usualmente nas fábricas aplica-se uma camada selante sobre a superfície das peças para melhorar a resistência de manchamento destes.

5.6.2 Resistência ao ataque químico

A tabela 17 traz a avaliação da resistência ao ataque químico dos dois corpos-de-prova e a classe em que a amostra M3 queimada a 1070°C se insere frente aos agentes agressivos em solução postulados pela norma ABNT 13818/1997. A figura 38 é uma fotografia dos corpos-de-prova após o ataque químico.

Observa-se que a amostra M3 não é resistente a soluções básicas, tanto de alta como baixa concentração, mas resistentes aos produtos de ambiente doméstico e limpeza de piscinas (cloreto de amônia e hipoclorito de sódio) e aos ácidos de alta e baixa concentração.

Tabela 17. Quadro da classificação da amostra M3 queimada a 1070°C quanto à sua resistência ao ataque químico.

Agente Agressivo em Solução	Classificação		
	Corpo-de-prova 1	Corpo-de-prova 1	Classe
Cloreto de Amônia 100g/L	UA	UA	UA
Hipoclorito de Sódio 20mg/l	UA	UA	UA
Ácido Clorídrico 3% (v/v)	ULA	ULA	ULA
Ácido Clorídrico 18% (v/v)	UHA	UHA	UHA
Ácido Cítrico 100g/L	ULA	ULA	ULA
Ácido Láctico 5%	UHA	UHA	UHA
Hidróxido de Potássio 30g/L	ULC	ULC	ULC
Hidróxido de Potássio 100g/L	UHC	UHC	UHC

Vale lembrar que as siglas usadas na classificação do ataque químico significam:

- ↗ U = unglazed, ou seja, placas não esmaltadas;
- ↗ G = glazed, placa esmaltada;
- ↗ L = low, agentes em solução em baixa concentração;
- ↗ H = high, agentes em solução em alta concentração;
- ↗ A = efeitos não visíveis;
- ↗ B = efeitos visíveis na lateral com corte;
- ↗ C = efeitos visíveis na superfície, nas laterais com corte e sem corte.

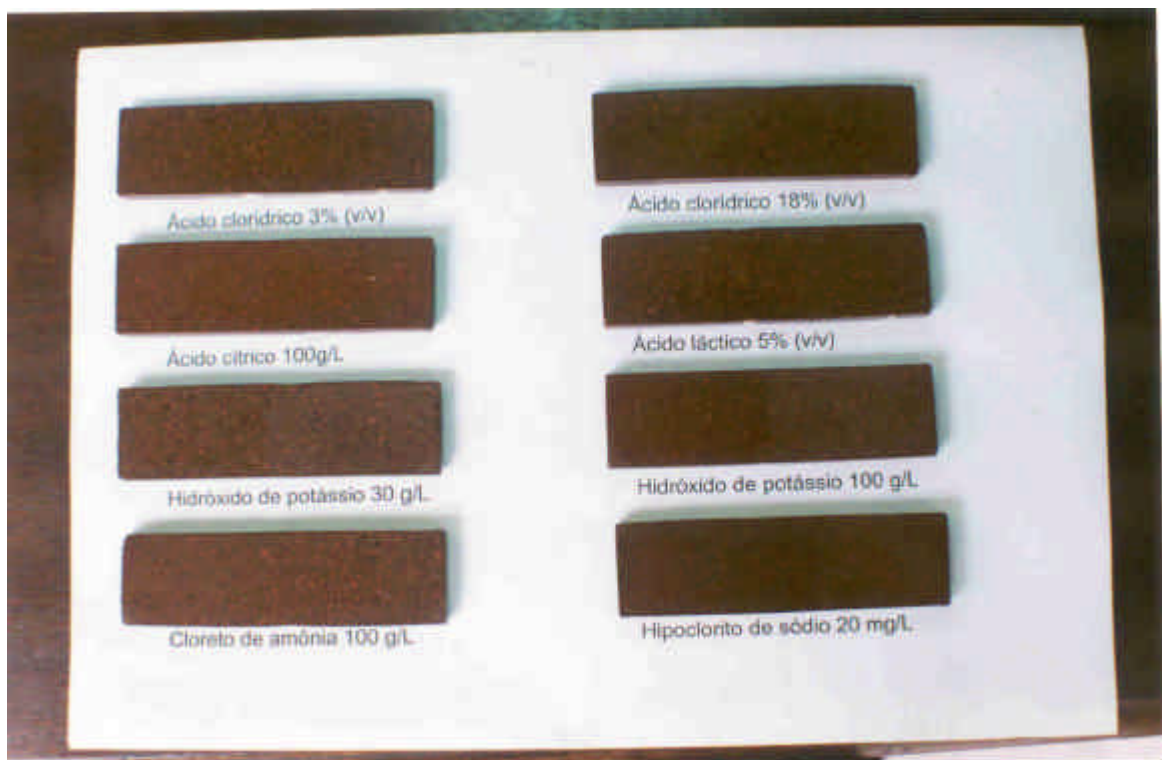


Figura 38. Fotografia dos corpos-de-prova após o ataque químico.

A norma exige que as placas cerâmicas tenham resistência maior ou igual a UB, isto é, que sejam classificadas como UA ou UB, frente aos produtos domésticos e de limpeza de piscinas e que o fabricante declare a classificação do produto frente aos outros agentes agressivos. Portanto, M3 se enquadra à norma.

A não resistência de M3 frente às soluções básicas foi determinada pela perda de brilho de sua superfície. O grés porcelanato, de uma maneira geral, é suscetível ao ataque básico (Menegazzo, 2001), por causa da alta concentração de sílica presente em sua matriz vítrea.

Apesar das diferenças mineralógicas do produto acabado entre o grés porcelanato tradicional (mulita e quartzo envolto em matriz vítrea) e as amostras desta pesquisa (quartzo, feldspato sódico, hematita e magnetita em matriz vítrea), as duas microestruturas são resistentes ao ataque ácido e suscetíveis ao ataque básico. Sendo o teor alto de sílica o fator predominante nesta característica.

5.7 Análise microestrutural

Na figura 39, fica evidente a evolução da microestrutura com o aumento da temperatura. Observa-se que para uma mesma amostra, Cruzeiro, há um aumento da porosidade e a formação de bolhas à medida que se aumenta a temperatura de queima. A maioria das fotomicrografias da figura 39 foi feita com um aumento de 400 vezes (x), exceção feita para as fotomicrografias 39.b e 39.h que apresentam aumentos de 650x e 355x, respectivamente.

As fotomicrografias 39.a e 39.b são da superfície da amostra Cruzeiro queimada a 1030°C, onde há pequenos grãos envoltos por uma fase vítrea (sem estrutura cristalina), na seção transversal dessa mesma amostra (39.c) já se observam poros de tamanhos de 10 µm em sua maioria, podendo chegar até 50 µm. A 1050°C, a matriz vítrea é mais predominante e já aparecem poros em sua superfície (39.d), nas duas fotomicrografias das seções transversais observa-se o aumento do número e do tamanho dos poros e o surgimento de bolhas. A 1070°C, o efeito de queima excessiva é mais pronunciado, ocorrem bolhas de tamanhos de até 150 µm (39.h) e os poros de uma maneira geral aumentam tanto em relação à quantidade e ao tamanho.

A evolução microestrutural comprova que a temperatura da queima mais adequada da amostra Cruzeiro nas condições adotadas nesta pesquisa foi de 1030°C, o que já havia sido concluído na caracterização física dos corpos-de-prova.

A figura 40 traz as fotomicrografias da amostra M3 queimada a 1070°C (fotomicrografias 40.a, 40.b e 40.c) com aumentos de 400x, da amostra M7 a 1070°C (40.d, 40.e, 40.f e 40.g cujos aumentos são 400x, 2050x, 400x e 2000x, respectivamente) e da Sartori a 1030°C (40.h com aumento de 400x e 40.i - 435x).

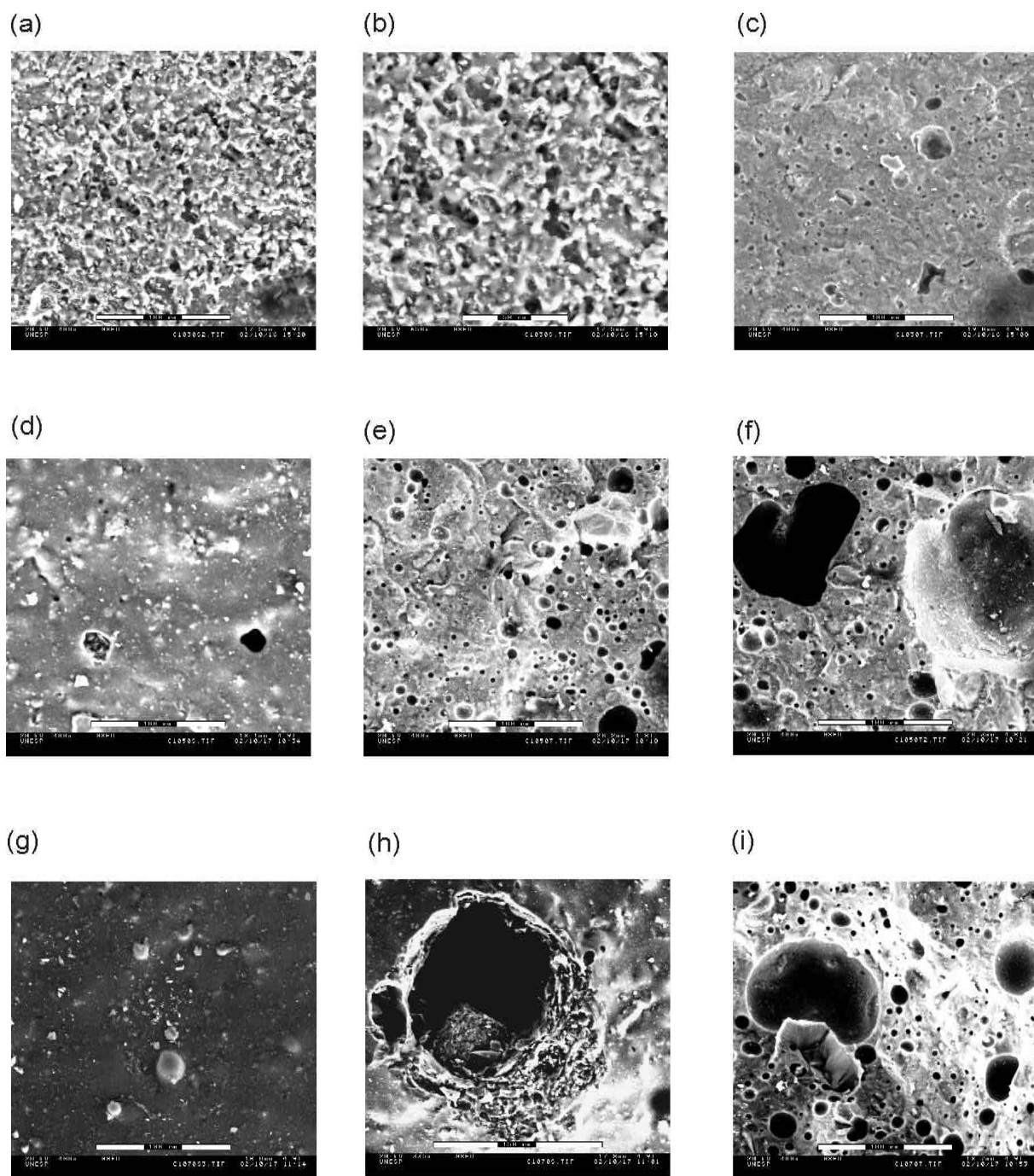


Figura 39. Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura usando elétrons secundários da amostra Cruzeiro: (a) queimada a 1030°C – superfície (aumento de 400x); (b) queimada a 1030°C - detalhe da mesma superfície (650x); (c) queimada a 1030°C - seção transversal (400x); (d) queimada a 1050°C – superfície (400x); (e) queimada a 1050°C - seção transversal (400x); (f) queimada a 1050°C - outra foto da seção transversal (400x); (g) queimada a 1070°C – superfície (400x) ; (h) queimada a 1070°C - detalhe de um poro na superfície (335x); (i) queimada a 1070°C - seção transversal (400x).

Para a análise do efeito do polimento na microestrutura dos corpos-de-prova deve-se observar as fotomicrografias 40.a, 40.b e 40.c. A fotomicrografia 40.a é da superfície sem polimento da amostra M3 queimada a 1070°C, nela observa-se a matriz vítrea e grãos de quartzo. A superfície desta mesma amostra polida (40.b) contém poros de tamanhos que variam de 10 a 50 μm e observa-se um grande vazio, na seção transversal, também, se observa poros de tamanhos similares ao da superfície polida delimitados pela matriz vítrea. Os poros e o grande vazio observados são resultados da abertura dos poros anteriormente fechados e do arrancamento de grãos, respectivamente, durante a etapa do polimento.

As fotomicrografias 40.d, 40.e, 40.f, 40.g são de um corpo-de-prova da amostra M7 queimada a 1070°C, sendo as duas primeiras de sua superfície e as últimas da seção transversal. Vê-se, novamente, a grande porosidade fechada nas seções transversais, inclusive com a presença de uma grande trinca (ver 40.f). Pela análise das características físicas a amostra M7 só se enquadrou nas exigências da norma brasileira nesta temperatura de queima, 1070°C, entretanto a trinca e a alta porosidade observada nas seções transversais irão influir negativamente na resistência ao manchamento após o polimento dos corpos cerâmicos.

Nas fotomicrografias 40.h e 40.i, superfície e seção transversal da amostra Sartori queimada a 1030°C, observa-se uma trinca em sua superfície e um maior número de poros que a amostra Cruzeiro queimada nesta mesma temperatura (fotomicrografias 39.a, 39.b e 39.c), podendo indicar uma queima um pouco excessiva da amostra Sartori. Ou seja, seria interessante fazer testes com a Sartori queimando-as em temperaturas um pouco inferiores a 1030°C.

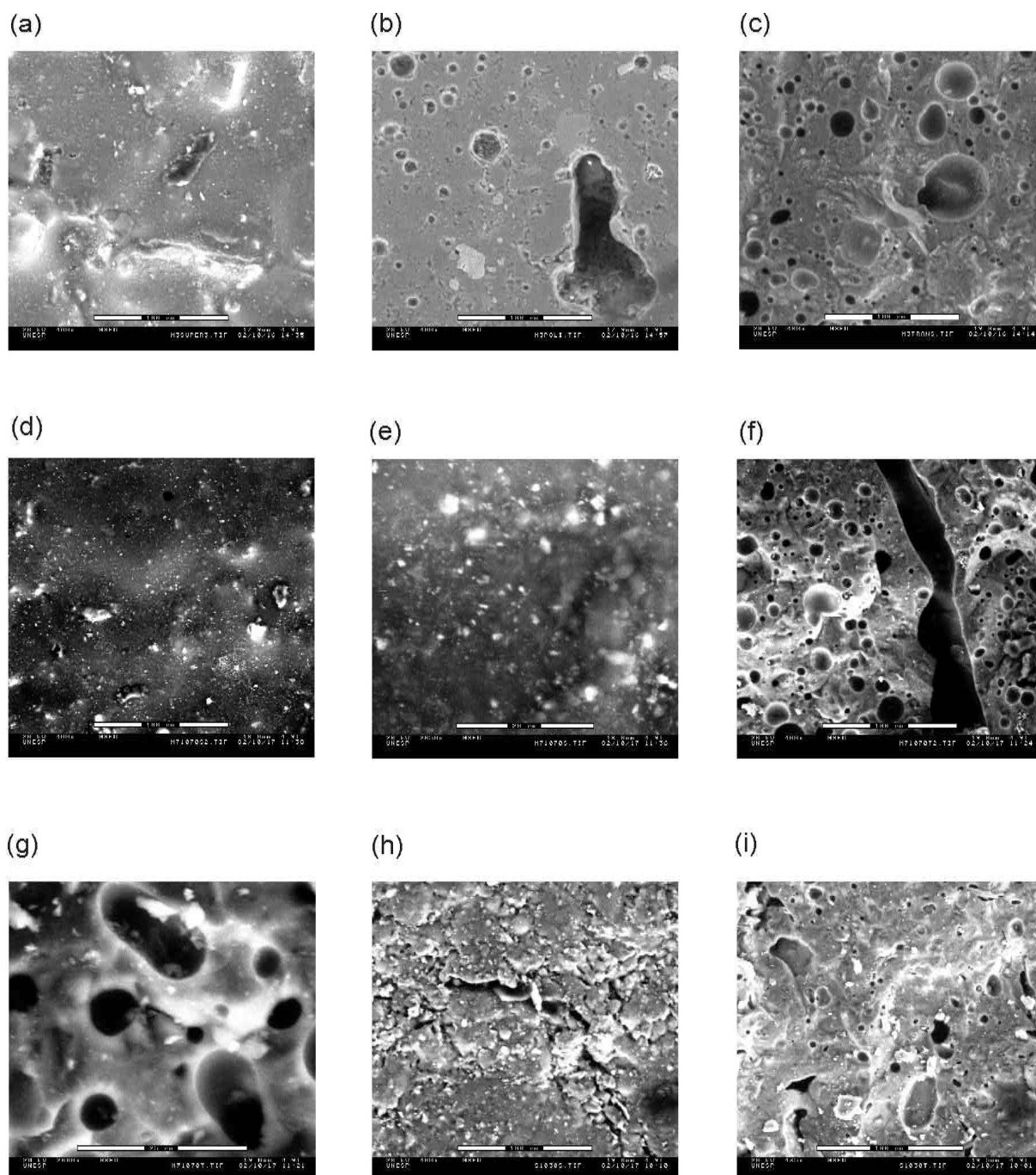


Figura 40. Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura usando elétrons secundários: (a) superfície da amostra M3 queimada a 1070°C (aumento de 400x); (b) superfície polida da mesma amostra M3 (400x); (c) seção transversal da M3 (400x); (d) superfície da amostra M7 queimada a 1070°C (400x) (e) detalhe da superfície anterior (2050x); (f) seção transversal da amostra M7 queimada a 1070°C (400x); (g) outra parte da seção transversal anterior em um aumento maior (2000x); (h) superfície da amostra Sartori queimada a 1030°C (400x); (i) seção transversal da Sartori queimada a 1030°C (435x).

5.8 Aspecto superficial

O aspecto superficial não é uma característica normalizada, a não ser pela presença de defeitos superficiais, porém, a beleza estética é fundamental na escolha do produto pelo consumidor.

Alguns dos corpos-de-prova feitos neste estudo, mais precisamente os que não sofreram deformações drásticas, foram polidos, revelando superfícies muito bonitas. As amostras feitas das argilas puras apresentam um tom castanho avermelhado e as misturas apresentam superfícies tipo microgranito, com grãos pretos e castanhos.

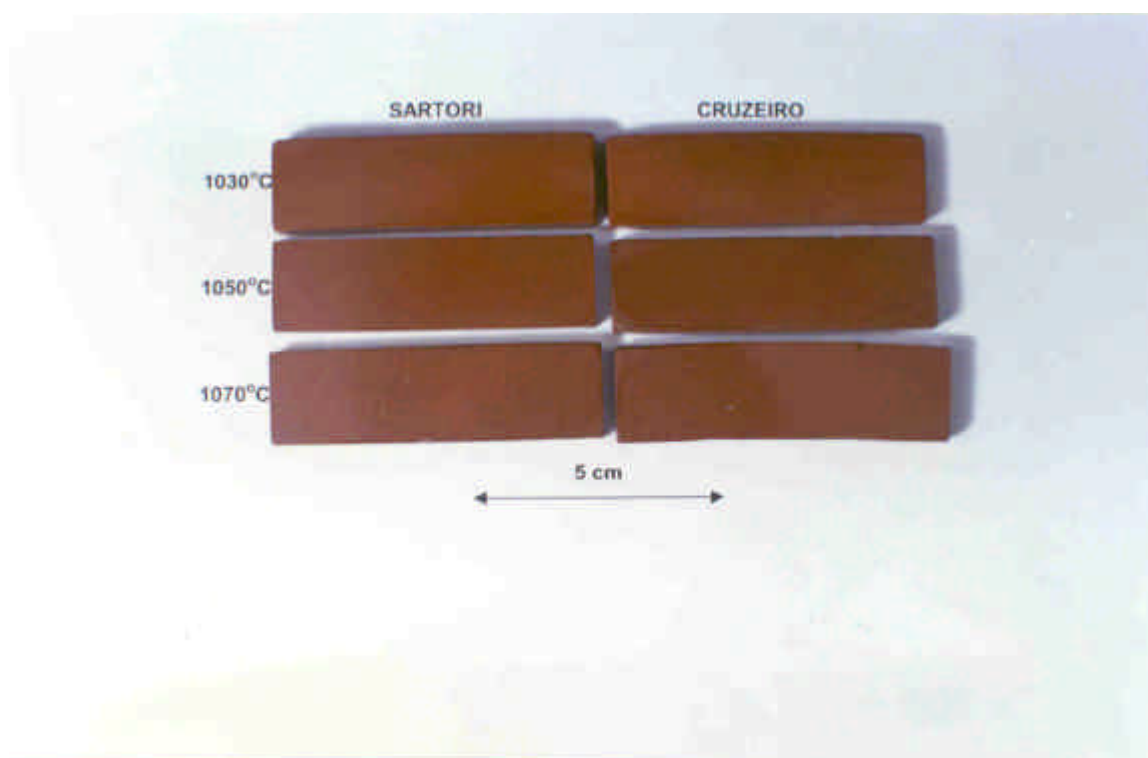


Figura 41. Fotografia dos corpos-de-prova polidos das amostras Sartori e Cruzeiro.

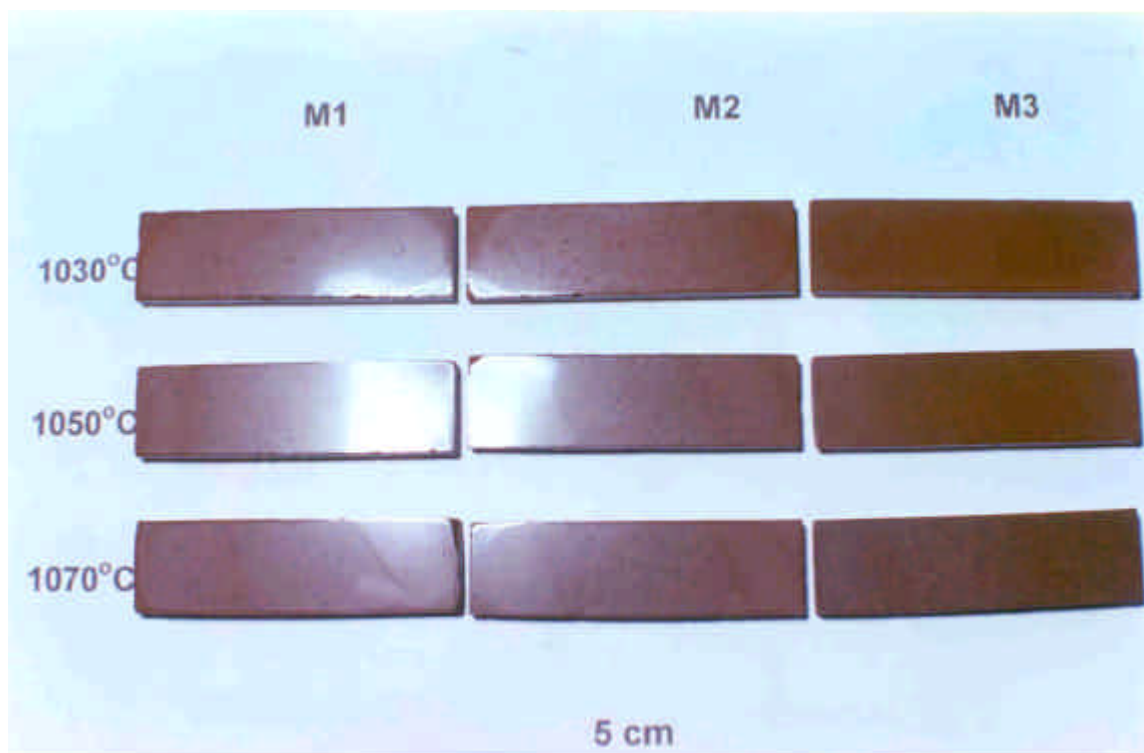


Figura 42. Fotografia dos corpos-de-prova polidos das amostras M1, M2 e M3.

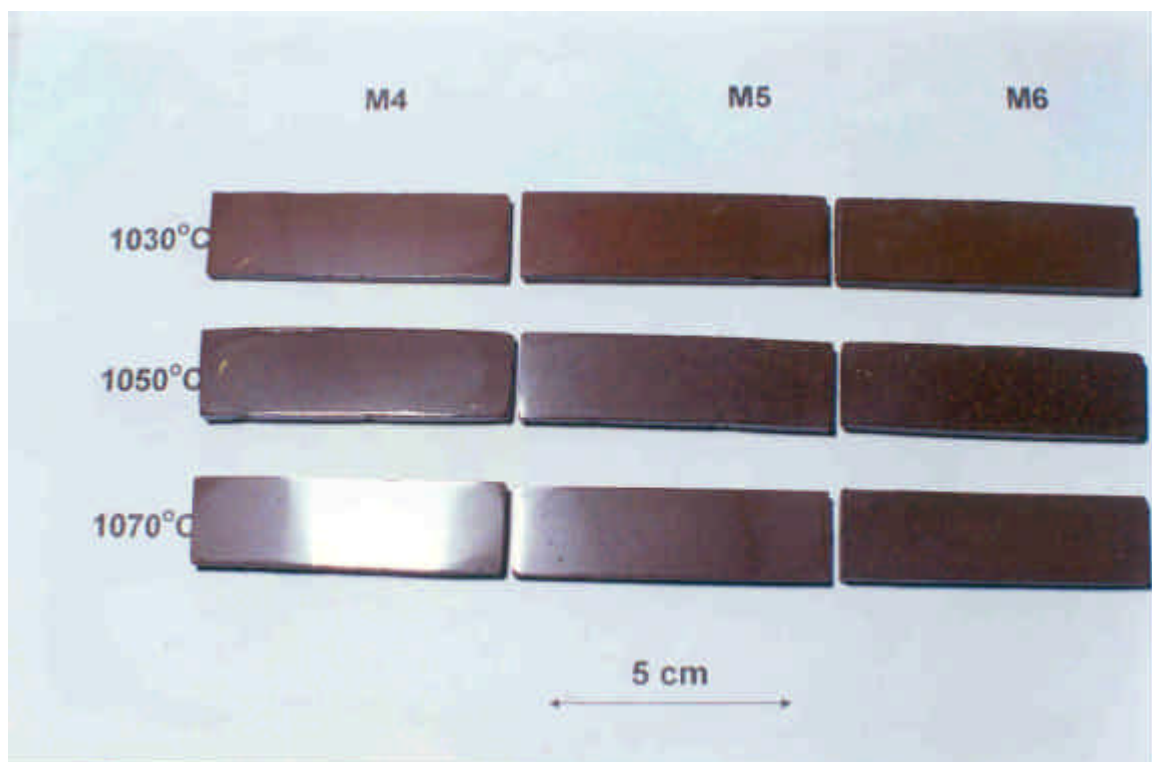


Figura 43. Fotografia dos corpos-de-prova polidos das amostras M4, M5 e M6.

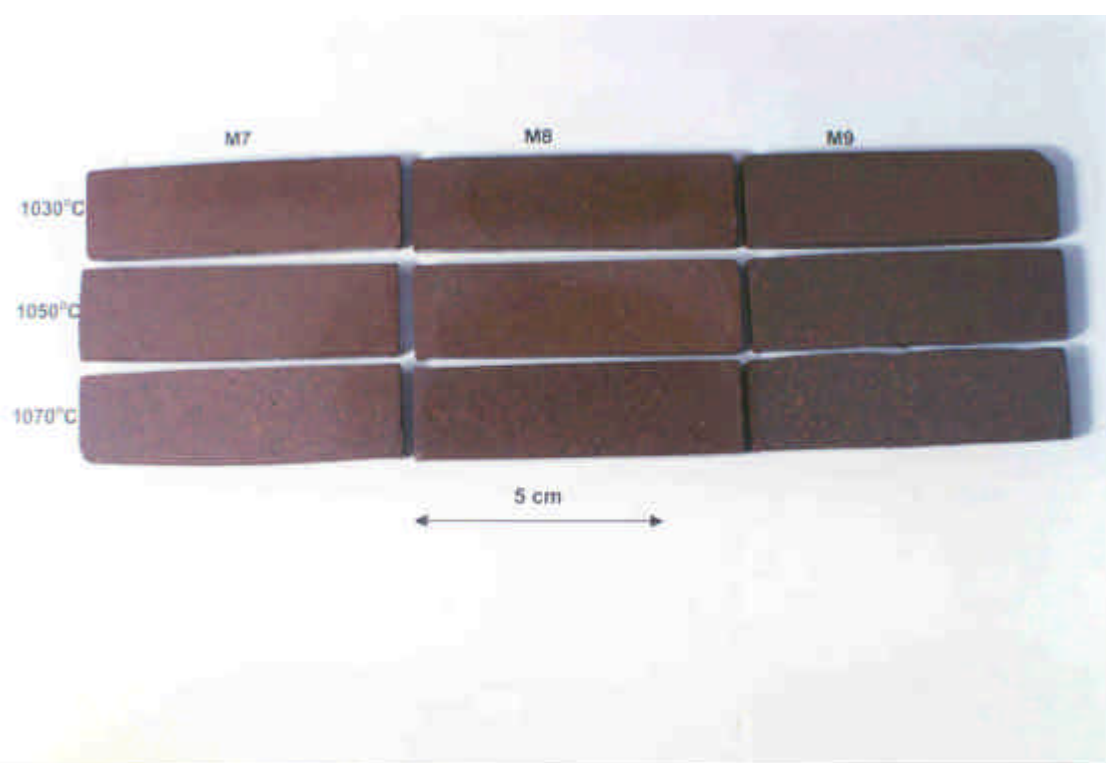


Figura 44. Fotografia dos corpos-de-prova polidos das amostras M7, M8 e M9.

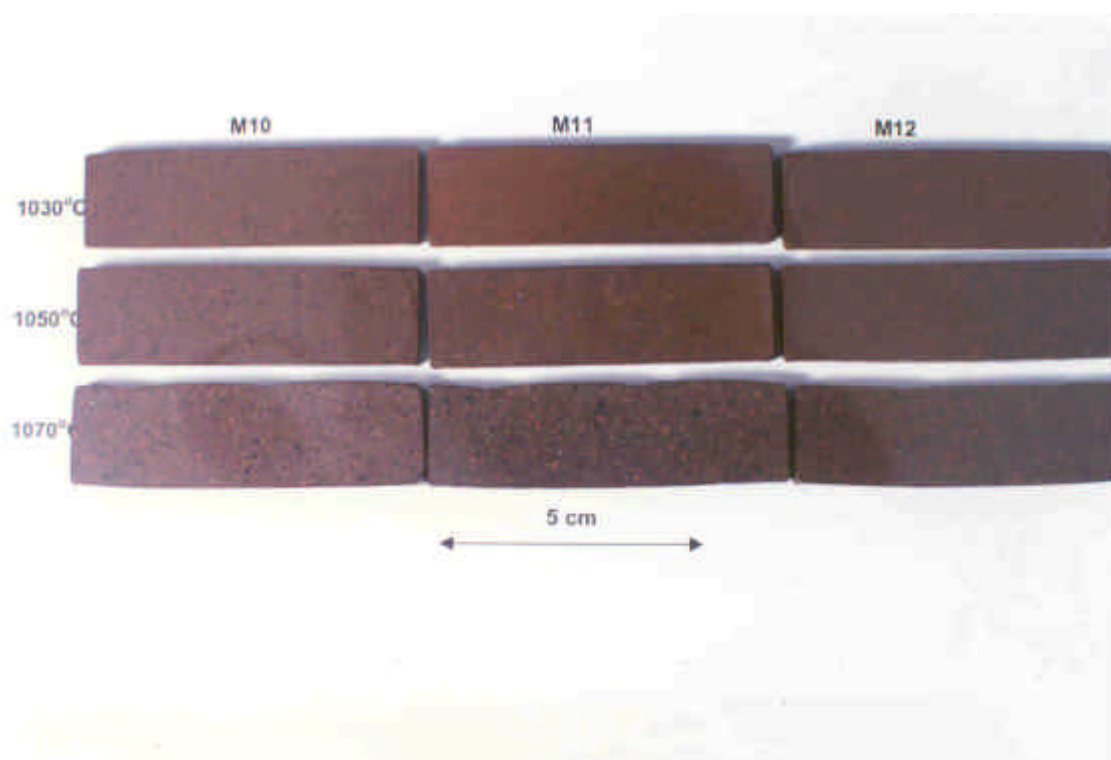


Figura 45. Fotografia dos corpos-de-prova polidos das amostras M10, M11 e M12.

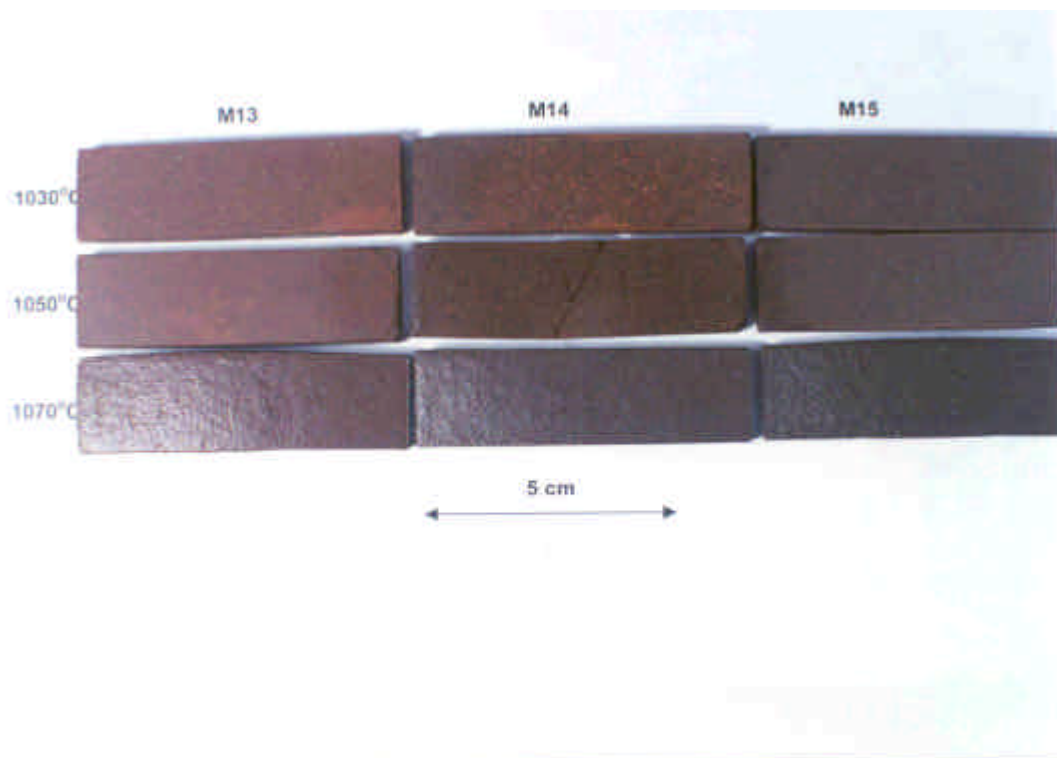


Figura 46. Fotografia dos corpos-de-prova das amostras M13, M14 e M15.

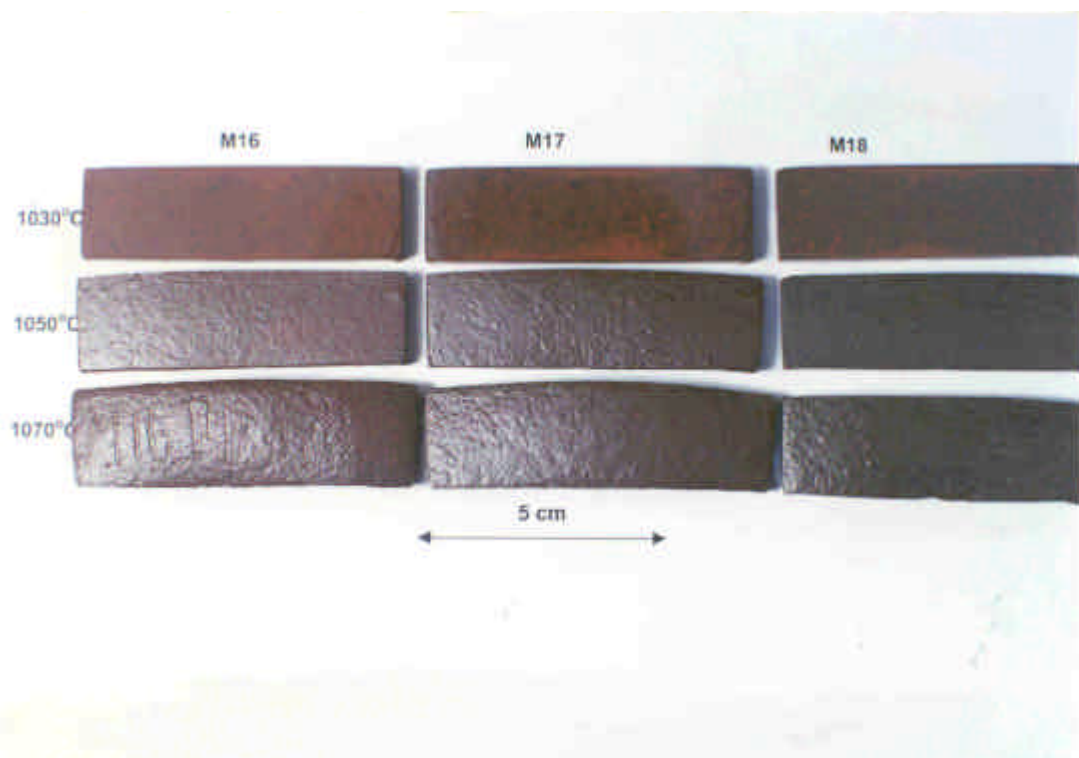


Figura 47. Fotografia dos corpos-de-prova das amostras M16, M17 e M18.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O processo de moagem via seca utilizado, desagregação das argilas em britadores, moagem em moinho cruzeta e posterior moagem em moinho de bolas a seco por 8 horas ou no moinho oscilante por 5 min, apesar de não ter sido eficiente em diminuir o resíduo de moagem de partículas menores que $45\mu\text{m}$ em 0.5 a 2%, possibilitou a prensagem das amostras em pressões usuais obtendo corpos-de-prova de densidade a verde próximas a 2.00g/cm^3 e a obtenção de algumas amostras com propriedades adequadas ao grés porcelanato.

Para a escolha de um moinho, uma fábrica deve considerar o rendimento (massa/tempo) do equipamento, consumo de energia, grau de redução do material, características de qualidade do material moído (tipo de distribuição e grau de contaminação) e o desgaste das peças moedoras. Sabe-se, também, que quanto maior o tempo de moagem, menor será o tamanho das partículas obtidas. Mas esta relação não é proporcionalmente linear, ou seja, a redução relativa do tamanho das partículas torna-se muito pequena em tempos muito longos de moagem e estes longos tempos de moagem encarecem o custo do processo produtivo.

Os equipamentos de moagem utilizados nesta pesquisa foram os disponíveis na Universidade e não se fez um pré-estudo do custo benefício sobre o tempo de moagem, pelo fato destas considerações de ordem financeira não serem o tema central do estudo. Portanto, recomenda-se que estas questões sejam desenvolvidas em trabalhos futuros.

As temperaturas de queima usadas nesta pesquisa equivalem aproximadamente a temperaturas 50°C superiores em fornos industriais. Portanto, 1080 , 1100 e 1120°C seriam as temperaturas de ajuste dos fornos industriais, bem menores que as usadas na produção de grés porcelanato tradicional, 1200 - 1220°C . A presença de altos teores de ferro associado à composição mineralógica da Formação Corumbataí é a responsável por esta situação, na medida que estes diminuem a temperatura de formação da fase líquida.

Neste trabalho optou-se por controlar a compactação mantendo constante a densidade a verde dos corpos-de-prova. O princípio de que densidade a verde igual gera peças com a mesma compactação é válido quando massas cerâmicas possuem densidades reais semelhantes. Portanto, como o rejeito de diabásio e o

basalto padrão possuem densidades reais superiores às argilas, os resultados das amostras contendo estes aditivos sofreram influência da menor compactação de seus corpos-de-prova. A realização de novos testes de misturas contendo estas matérias-primas usando pressões de prensagem iguais ou maiores às pressões usadas nas argilas puras é necessário, o que geraria corpos-de-prova com densidade relativas (volume dos grânulos / volume dos poros intragranulares e intergranulares) semelhantes às argilas puras.

Outro problema enfrentado neste estudo foi a dificuldade de reprodutibilidade dos resultados, isto porque o grés porcelanato é um produto cujos valores de suas propriedades são extremamente rigorosos, apresentando uma estreita faixa de variabilidade. O controle durante toda a etapa de produção deste tipo de produto deve ser rígido.

Em pesquisas futuras é recomendável, também, ajustar as composições, a curva de queima, conhecendo as reações que ocorrem no processo, possibilitando sua otimização e obtenção de determinados efeitos estéticos.

A argila Cruzeiro, que contém maior teor de feldspato, e o rejeito de diabásio, também, rico em feldspato, atuaram positivamente nas massas cerâmica, obtendo corpos-de-prova com maior estabilidade nas propriedades requeridas de produtos tipo grés porcelanato em função da variação da temperatura de queima. Portanto, deve-se adicionar os níveis mais feldspáticos da Formação Corumbataí e outras matérias-primas com alto teor deste mineral em futuras formulações de massas cerâmicas vermelhas que visam a obtenção de placas de baixíssima absorção de água.

A viabilidade da utilização da argila da Formação Corumbataí como matéria-principal em massas moídas através do processo via seca de placas cerâmicas para revestimento de muito baixa absorção de água foi comprovada. O que estimula estudos mais aprofundados para minimizar os problemas enfrentados nesta pesquisa como a super queima, pouca reprodutibilidade dos resultados e a baixa resistência ao manchamento e, também, novas pesquisas sobre outros processos de decoração, como a esmaltação, testes em escala semi-industrial e controles rigorosos das matérias-primas e processos utilizados a fim de obter boa reprodutibilidade nas características dos produtos.

7 CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade da utilização das argilas da Formação Corumbataí como matéria-prima base na formulação de massas cerâmicas e, através do processo de moagem via seca, obter um produto com características de grés porcelanato. Este objetivo foi alcançado pelas seguintes amostras: Sartori queimada a 1030°C; Cruzeiro queimada a 1030°C; M1 queimada a 1050°C e 1070°C; M2 queimada a 1050°C; M4, M5 e M6 queimadas a 1050°C e 1070°C; e M16, M17 e M18 queimadas a 1030°C.

Durante a realização desta pesquisa, pode-se perceber pequenas diferenças entre os níveis supostamente semelhantes da Formação Corumbataí. O nível classificado segundo sua litologia como SAA, da mina Cruzeiro, apresenta maior teor de feldspatos e quartzo do que o nível SAL/SAM, da mina Sartori. Esta diferença composicional afetou desde a suscetibilidade a moagem, onde a argila Cruzeiro obteve melhor distribuição granulométrica, até as reações que ocorreram durante a queima das amostras. O que se refletiu em características físicas superiores (AA, PA, DA, PF menores e RLT e TRF maiores) da Cruzeiro, quando pura ou quando misturada nos mesmos percentuais de aditivos sobre a Sartori.

A temperatura de queima mais adequada das duas argilas puras, Sartori e Cruzeiro, é 1030°C, acima desta temperatura observa-se a ocorrência da super queima, fator que ocorre em todas as amostras e característicos de produtos sinterizados via fase líquida com alto conteúdo de fase vítrea. A evolução microestrutural da Cruzeiro mostrou a formação de bolhas e poros em temperaturas superiores a 1030°C.

A adição do rejeito de diabásio, de uma forma geral, aumenta a temperatura de queima necessária para a ocorrência da sinterização completa. Sendo que o rejeito possui a capacidade de dar maior estabilidade às propriedades físicas da peça, com a variação da temperatura. Apesar de nenhuma das misturas contendo basalto padrão estarem conforme a norma, muitas das amostras apresentaram valores muito próximos aos exigidos, principalmente, em temperaturas de queima de 1050°C. As amostras aditivadas com rejeito de diabásio e com basalto padrão apresentaram efeitos estéticos muito agradáveis.

O minério de manganês não altera muito a melhor temperatura de queima das amostras com ou sem adição. Sendo que, no caso de suas adições à argila Sartori nenhuma das amostras pode ser considerada como grés porcelanato. Em suas adições à argila Cruzeiro, as amostras queimadas a 1030°C apresentaram melhores resultados. A adição de minério de manganês gerou muitos problemas de instabilidade dimensional, deformando a maioria dos corpos-de-prova, isto, provavelmente se deve à formação de fase líquida de baixa viscosidade em temperaturas relativamente inferiores. Percebe-se a necessidade de entender melhor as matérias-primas em questão, bem como o processo de decoração de duplo carregamento, onde ocorre a formação de tensões entre as duas camadas.

8 REFERÊNCIAS

ARANTES, F.J.S.; GALESI, D.F.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A.O. Manchamento de grês porcelanato. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.6, n.3, p.18-26, maio/jun. 2001.

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

BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C.; GARCIA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica – ITC/AICE; Castellón, Espanha: Castañeda, 1997. 292p.

BATTISTA, L.C.Z.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Estudo das variáveis que afetam o comportamento mecânico de revestimentos cerâmicos antes da queima. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis. **Anais ...** São Paulo: Microservice Tecnologia Digital, 2001. 1 CD-ROM.

BEDONI, C.; CARBONCHI, C.; DANASINO, P. Studio su feldspati e sabbie feldspatiche per grès porcellanato. **Ceramica Acta**, Bologna, v. 11, n.5-6, p. 33 - 43, 1999.

BIANCHI, J.A.A.; CECHINEL, A.; ROSA, F.G.; FOLGUERAS, M.V. Estudio de la influencia del uso de los residuos sólidos de la pulimentación del gres porcelánico en el proceso bicocción. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 6., 2000, Castellón, Espanha. **Anais...** Castellón: Qualicer, 2000. p. Pos-87-90.

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

BOZDOGAN, I.; GINÉS, F.; ORENGA, A. Caracterización de feldespatos para la fabricación de gres porcelánico. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 6., 2000, Castellón, Espanha. **Anais...** Castellón: Qualicer, 2000. p. Pos-19-22.

BRESCIANI, A.; DARDI, M.; FEDERICI, M.; RICCI, C. Gres porcelánico placas de gran formato. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 6., 2000, Castellón, Espanha. **Anais...** Castellón: Qualicer, 2000. p. P.GI-299-316.

CANTAVELLA,V.; SÁNCHEZ,E.; GARCÍA-TEN,J.; FELIU,C.; SÁNCHEZ,J.; SOLER,C.; PORTOLÉS,J.; SALES,J. Tensiones residuales em piezas de gres porcelánico elaboradas por prensado em doble carga. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 6., 2000, Castellón, Espanha. **Anais...** Castellón: Qualicer, 2000. p. P.GI – 335-350.

CHRISTOFOLETTI, S.R; MASSON, M.R.; MORENO, M.M.T. Correlação geológica entre jazidas situadas no vale do rio Corumbataí utilizadas como matéria-prima na indústria cerâmica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 46., 2002, São Paulo. **Anais ...** São Paulo: Tecart Editora, 2002. 1 CD-ROM.

CHRISTOFOLETTI, S.R.; MASSON, M.R.; THOMAZELLA, H.R.; FUGIE, A; MORENO, M.M.T.; VALARELLI, J.V. Mapeamento e caracterização geológica/tecnológica da Formação Corumbataí com vistas ao seu emprego na indústria de revestimentos cerâmicos: parte II – caracterização tecnológica e sua correlação com a geologia. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.6 , n.1, p. 24-32, jan./fev. 2001.

DANA, J.D. A cristalografia por meio dos raios X. In: **Manual de mineralogia**. Revisão C. S. Hurlbut Júnior; Tradução R. R. Franco. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1978. cap. 2.j, p. 133-156.

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.

FARINACCIO, A.; MOTTA, J.F.M.; TANNO, L.C.; VALARELLI, J.V.; MORENO, M.M.T.; AILY, C. **Distribuição das lavras de argila para cerâmica vermelha e de revestimento no município de Rio Claro**. (Comunicação Técnica, publicação 2523). São Paulo: IPT, 1998.

FERNANDES, A.C.; SOUZA, P.E.C.; SANTANA, P.R; MORENO, M.M.T.; CARVALHO, S.G. A variação das propriedades da massa cerâmica em função das características físico-químicas, mineralógicas e texturais de argilas da região de Santa Gertrudes – SP. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.3, n. 4-6, p. 24-29, jul./dez. 1998.

GARCÍA-TEN,J.; SÁNCHEZ,E.; TAMLIN,M.; SHETH,A.; HARDER,O.; ESTABAN,J.A. Aplicación de el espodumeno como fundente de las composiciones de gres porcelánico. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 6., 2000, Castellón, Espanha. **Anais...** Castellón: Qualicer, 2000. p. Pos-139-142.

GASPAR JÚNIOR, L.A.; CHRISTOFOLETTI, S.R.; SOUZA, M.H.O.; VALARELLI, J.V.; MORENO, M.M.T. Panorama atual do polo cerâmico de Santa Gertrudes em função de novos estudos mineralógicos e texturais da matéria-prima utilizada na indústria de revestimentos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 41.; CONGRESSO DE CERÂMICA E MINERAIS INDUSTRIAS DO MERCOSUL, 2. 1997, São Paulo (SP), **Anais ...** São Paulo: Indústria Gráfica Senador, 1997. v. 2, p. 696-699.

GASPAR JÚNIOR, L.A.; SOUZA, M.H.O.; MORENO, M.M.T. Comparação entre diabásio e granitos como aditivos fundentes às argilas da região de Santa Gertrudes no processo via seco. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 46., 2002, São Paulo (SP), **Anais ...** São Paulo: Tecart, 2002. 1 CD-ROM.

GASPAR JÚNIOR; L.A., SOUZA, M.H.O.; MORENO, M.M.T.; VALARELLI, J.V. Caracterização das argilas da mina Sartori (Rio Claro – SP) para otimização do seu uso na indústria de revestimentos. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 6, n. 3, p. 45-50, maio/jun. 2001.

GOMES, C.S.F. **Minerais industriais**: matérias-primas cerâmicas. Aveiro: Instituto Nacional de Investigação Científica, 1990. 247p.

GRIGOLETTO, L.R. (Coord.). **Melhoria da qualidade das massas cerâmicas básicas da UNICER**. Cordeirópolis: UNICER, 2001. Relatório Final, Projeto CNPq – PADCT III – RHAE. Processo Institucional 610037198.

HEROLD, H. Colocación de gres porcelánico con adhesivos para baldosas cerâmicas modificados con polvos poliméricos con capacidad de redispersión. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 6., 2000, Castellón, Espanha. **Anais ...** Castellón: Qualicer, 2000. p. P.GII-77-88.

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.

KOVACH COMPUTING SERVICES. Multi – Variate Statistical Package. Versão 3.11. Reino Unido, 1999. In: **GEOQUANTITATIVA - UNESP**: programas: MVSP. Rio Claro, 2001. 1 CD-ROM.

LANDIM, P.M.B. Geologia quantitativa: introdução à estatística de dados geológicos multivariados. In: **GEOQUANTITATIVA - UNESP**: aulas: Geoquantitativa v.1. Rio Claro, 2001. 1 CD-ROM.

LEMOS, A.; VIVONA, D. Visão estratégica do setor de revestimentos cerâmicos, mercadológica e tecnológica, em busca da consolidação da competitividade nacional. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 2, n. 3/4, p.10-18, maio/ago. 1997.

LEONELLI, C.; BONDIOLI, F.; VERONESI, P.; ROMAGNOLI, M.; MANFREDINI, T.; PELLACINI, G.C.; CANNILLO, V. Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach, 2001, **Journal of the European Ceramic Society**, n. 21, p. 785-793, 2001.

MAIA, L.J.Q.; SALVETTI, A.R. Utilização de resíduos de basalto moído na fabricação de tijolos extrudados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis (SC), **Anais ...** São Paulo: Microservice Tecnologia Digital, 2001. 1 CD-ROM.

MASSON, M.R.; CHRISTOFOLETTI, S.R.; THOMAZELLA, H.R.; FUGIE, A.; ZANARDO, A.; ALEGRE, V. Mapeamento e caracterização geológica/tecnológica da formação Corumbataí com vistas ao seu emprego na indústria de revestimentos cerâmicos: parte I – geologia entre minas e jazidas estudadas. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.5, n. 6, p. 24-33, nov./dez. 2000.

MELCHIADES, F.G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A.O. Curva de gresificação: parte 1 **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.1, n. 4/5, p.30-31, ago./dez. 1996.

MELCHIADES, F.G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A.O., Curva de gresificação: parte 2 **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.2, n. 1/2, p.22-24, jan./abr. 1997.

MENEGAZZO, A.P.M. **Estudo da correlação entre a microestrutura e as propriedades finais de revestimentos cerâmicos do tipo grês porcelanato**. 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.

MENEGAZZO, A.P.M.; LEMOS, F.L.N.; PASCHOAL, J.O.A.; GOUVÊA, D.; CARVALHO, J.C.; NÓBREGA, R.S.N. Grês porcelanato. parte 1: uma abordagem mercadológica. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.5, n.5, p.7-10, set./out. 2000.

MENEGAZZO, A.P.M.; LEMOS, F.L.N.; PASCHOAL, J.O.A.; GOUVÊA, D.; CARVALHO, J.C.; NÓBREGA, R.S.N. Grês porcelanato: uma abordagem técnica e mercadológica. **Cerâmica Informação**, Rio Claro, n. 14, p. 53-60, jan./fev. 2001.

MORAIS, T.L.M.; SUSTER, M. Uso de materiais abrasivos na indústria cerâmica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis. **Anais ...** São Paulo: Microservice Tecnologia Digital, 2001. 1 CD-ROM.

MORENO,A.; GARCÍA-TEN,J.; BOU,E.; GOZALBO,A.; SIMON,J.; COOK,S.; GALINDO,M. El boro como fundente auxiliar en las composiciones de gres porcelánico. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 6., 2000, Castellón, Espanha. **Anais...** Castellón: Qualicer, 2000b. p. P.GI-77-92.

MORENO, M.M.T; CHRISTOFOLETTI, S.R; VALARELLI, J.V. Composição química dos elementos maiores em rochas sedimentares da Formação Corumbataí e sua influência na produção de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 4, n. 5, p. 47-50, jul/ago. 2000a.

MORENO, A.; GARCÍA-TEN,J.; QUEREDA,F.; SANZ,V.; MANRIQUE,J.; GARCÍA-SAINZ,J.; BORT,J. Mejora de las propiedades de productos de gres porcelánico mediante la utilización de fritas en su composición. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 6., 2000, Castellón, Espanha. **Anais ...** Castellón: Qualicer, 2000b. p. P.GI-351-367.

MORENO, M.M.T; CHRISTOFOLETTI, S.R; VALARELLI, J.V. Composição química dos elementos maiores em rochas sedimentares da Formação Corumbataí e sua influência na produção de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 4, n. 5, p. 47-50, jul/ago. 2000c.

MOTTA, J.F.M.; CABRAL JÚNIOR, M.; TANNO, L.C. Panorama das matérias-primas utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos: desafios ao setor produtivo. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.3, n.4-6, p. 30-38, jul./dez. 1998.

MOTTA, J.F.M.; COELHO, J.M.; CABRAL JÚNIOR, M.; ZANARDO,A.; TANNO, L.C. Materias primas para pastas de gres porcelánico en Brasil. In: WORLD CONGRESS OF CERAMIC TILES, 7., 2002. Castellón, Espanha. **Anais...** Castellón: Qualicer, 2002. p. Pos-71-73.

NASSETTI, G.; PALMONARI, C. Moagem fina à seco e granulação vs. moagem a úmido e atomização na preparação de massa de base vermelha para monoqueima rápida de pisos vitrificados. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.2, n. 5-6, p. 11-15, set./dez. 1997.

OLIVEIRA, M.C.A.; RODRIGUES, E.P.; ARTUR, A.C. Ardósia como matéria-prima para cerâmica, 2000, In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44., 2000, São Pedro. **Anais ...** São Paulo: Microservice Tecnologia Digital, 2000. 1 CD-ROM.

PASCHOAL, J.O.A.; MENEGAZZO, A.P.M. Mercado nacional e mundial de grês porcelanato. **Cerâmica Informação**, Rio Claro, n. 18, p. 25-33, set./out. 2001.

PEÑALVER, J.; LIANES, M.D.; CERISUELO, E.; NEBOT-DÍAZ, I.; IRÚN, M.; CARDA, J.B. 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.

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL. Centro de Microscopia e Microanálise. **Microscopia eletrônica de varredura**. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/cemm/artigo.htm>>. Acesso em 02 jan. 2003.

REBMANN, M.S.; COELHO, H.P.T.; SALVETTI, A.R. Efeito da adição de filler de basalto em massa de cerâmica vermelha. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis. **Anais ...** São Paulo: Microservice Tecnologia Digital, 2001. 1 CD-ROM.

SANTOS, C.V.; CHAGAS, A.A.P.; CASTRAL JÚNIOR, J. Estudo da influência da proporção dos argilominerais illita/caulinita nas propriedades físicas de argilas da região de Santa Gertrudes (SP). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43.; CONGRESSO DO MERCOSUL DE CERÂMICA, 4., 1999, Florianópolis. **Anais...** São Paulo : Microservice Tecnologia Digital, 1999. 1 CD-ROM.

SANTOS, P.S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1989. 2ed. v.1, p. 408.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia. **Mapa geológico do estado de São Paulo**. São Paulo: IPT, 1981. 2v. escala 1:500.000. (Programa de Desenvolvimento de Recursos minerais – Pró Minério).

SAVARONI, G.; BIFFI, G. Porque produzir o grês porcelanato: Considerações econômicas e de mercado. **Cerâmica Informação**, Rio Claro, n. 15, p. 44-50, mar./abril 2001.

SEZZI, G. The porcelain stoneware market. **Ceramica Acta**, Bologna, n. 4-5, p. 41-42, 1998.

SIEMENS. EVA MFC Application. Versão 2.0. [s.i.]: Socabin, 1996. 10 disquetes 3 ½ polegadas.

SOUZA, P.E.C.; MOTTA, J.F.M.; CABRAL JÚNIOR; M.; MORENO, M.M.T. 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.

THOMAZELLA, H.R. **A influência do sazonalismo nas características mineralógicas, físico-químicas e tecnológicas das argilas para cerâmica vermelha na região de Rio Claro (SP)**. 1998. 95f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1999.

TICHELL, M.T.; BAKALI, J.; SÁNCHEZ, J.; PORTOLÉS, J.; SOLER, C.; NEBOT-DÍAZ, I.; SÁNCHEZ-MUÑOZ, I.; CARDA, J.B. Esmaltes vitrocerâmicos con cristalizaciones de aluminatos y silicoaluminatos, adaptados a soportes de gres porcelánico. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 6., 2000, Castellón, Espanha. **Anais ...** Castellón: Qualicer, 2000. p. P.GI- 465-473.

TUCCI, A.; ESPÓSITO, L. Porcelain stoneware tile surfaces. **Ceramica Acta**, Bologna, n. 4-5, p. 47-48, 1998.

TUCCI, A.; ESPÓSITO, L. Pulimentación de baldosas de gres porcelánico: aspctos superficiales. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 6., 2000, Castellón, Espanha. **Anais...** Castellón: Qualicer, 2000. p. P.GI-127-136.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Departamento de Geologia Aplicada. **Microscopia Eletrônica de Varredura - LABSEM**. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/labsem.html>>. Acesso em: 20 jan. 2003.

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. p. Con-57-83.

**APÊNDICE A – Características físico-químicas da maioria das amostras
analisadas no projeto MASBAS**

Tabela 18. Valores médios das propriedades físicas e da análise química de 108 amostras da Formação Corumbataí analisadas no projeto MASBAS (modificado e compilado de Grigoletto, 2001).

Mina	Am.	Unidade Litológica	Propriedades Físicas							Análise Química (%)										
			PF (%)	RLQ (%)	RLT (%)	TRF (Kg/cm ²)	AA (%)	PA (%)	DA (g/cm ³)	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Bela Vista	46		4.47	10.01	10.29	254.83	4.43	9.75	2.2	5.43	64.16	16.63	6.05	0.72	0.15	0.30	2.51	1.10	2.86	0.08
Bela Vista	47		3.98	0.42	0.56	44.55	23.89	36.94	1.55	6.65	71.17	14.44	2.43	0.46	0.18	0.29	1.67	1.17	1.42	0.13
Bela Vista	48		4.36	4.38	4.92	126.31	13.67	25.17	1.84	4.95	66.55	16.65	4.57	0.66	0.15	0.41	2.23	1.22	2.53	0.10
Bela Vista	49		5.62	2.63	3.04	127.73	20.37	35.01	1.72	6.31	67.30	17.97	4.25	0.62	0.17	0.04	1.71	0.11	1.45	0.06
Bela Vista	50		5.7	4.5	5.04	145.81	16.99	30.49	1.8	6.34	65.60	17.42	5.46	0.69	0.18	0.10	1.91	0.23	1.86	0.22
Bela Vista	51		5.42	1.41	1.69	88.63	22.3	35.92	1.61	13.04	65.01	15.58	3.04	0.55	0.08	0.06	1.29	0.16	1.14	0.07
Bela Vista	52		6.71	7.15	7.41	235	10.68	21.55	2.02	8.52	63.02	18.29	5.46	0.65	0.04	0.07	1.82	0.17	1.93	0.04
Bela Vista	53		6.92	4.8	5.07	156.67	16.2	29.64	1.83	6.76	64.04	18.76	5.63	0.68	0.09	0.05	1.88	0.13	1.87	0.12
Bela Vista	54		4.15	6.87	7.15	188.26	9.44	18.43	1.95	4.96	67.44	15.22	4.90	0.63	0.21	0.49	2.27	1.16	2.53	0.19
Bela Vista	55		4.89	11.86	12.11	484.95	0.44	0.99	2.51	4.98	64.86	15.04	7.5	0.58	0.34	0.33	2.33	1.57	2.38	0.08
Bela Vista	56		3.44	0.28	0.28	52.23	21.41	34.39	1.61	3.74	78.1	10.75	1.57	0.39	0.12	0.73	1.53	1.54	1.48	0.05
Bela Vista	57		7.96	8.24	8.52	107.64	10.37	20.63	1.99	8.34	56.73	19.8	9.15	0.86	0.05	0.12	2.27	0.17	2.48	0.03
Bela Vista	58		5.34	10.08	10.36	299.7	4.03	8.97	2.45	4.76	64.75	16.36	6.05	0.73	0.04	0.4	2.47	0.76	3.47	0.23
Bela Vista	59		3.16	5.21	5.49	144.84	12.2	22.96	1.88	3.2	68.06	13.92	5.5	0.66	0.04	0.42	2.53	2.57	3	0.1
Bela Vista	60		6.5	4.35	5.16	100.79	18.54	32.49	1.75	6.99	62.36	19.62	5.85	0.72	0.16	0.08	1.91	0.14	2.10	0.06
Bela Vista	61		3.77	4.7	5.11	223.94	0.3	0.56	1.84	4.41	65.53	14.42	5.71	0.65	0.08	1.02	2.95	1.78	3.27	0.17
Bela Vista	62		3.65	5.3	5.7	209.11	2.06	3.95	1.92	4.32	65.69	14.70	5.75	0.63	0.06	0.63	3.01	1.75	3.32	0.14
Bela Vista	63		3.65	3.38	3.79	230.29	1.11	1.96	1.77	4.70	64.94	14.68	6.25	0.66	0.05	0.62	3.04	1.42	3.52	0.12
Bela Vista	65		4.43	6.78	7.31	173.46	11.32	21.67	1.91	4.99	65.56	16.91	5.02	0.65	0.09	0.32	2.43	1.64	2.32	0.08
Bela Vista	66		3.37	6.73	6.86	195.88	5.85	12.39	2.12	3.52	66.99	14.84	5.55	0.63	0.03	0.39	2.82	1.87	3.22	0.13
Bela Vista	125		5.88	8.24	8.89	225.93	8.24	17.28	2.1	5.7	63.23	17.01	7.25	0.67	0.03	0.18	2.81	0.27	2.75	0.08
Bela Vista	126		5.99	9.5	10.01	345.08	3.98	8.91	2.24	5.68	65.08	17.13	5.3	0.72	0.15	0.18	2.81	0.14	2.73	0.15
Bela Vista	129		4.39	7.01	7.14	171	11.85	22.36	1.89	4.38	69.72	15.51	4.65	0.59	0.02	0.11	2.13	0.15	2.69	0.05
Bela Vista	136		4.5	10.41	10.66	347.58	4.32	9.59	2.22	4.61	65.81	16.22	6.12	0.68	0.04	0.2	2.44	0.4	3.4	0.07
Granja Preta	130		3.11	5.35	5.48	222.07	5.82	11.62	2	2.52	68.8	14.06	5.92	0.58	0.02	0.52	2.79	1.46	3.18	0.14
Granja Preta	131		4.56	8.64	8.64	225.17	8.49	17.24	2.03	4.66	68.12	15.26	6	0.58	0.05	0.1	2.13	0.14	2.84	0.13
Granja Preta	132		6.23	5.89	6.29	135.76	17.25	30.91	1.79	6.18	64.59	19.09	4.95	0.68	0.07	0.03	2.29	0.08	1.97	0.06
Granja Preta	133		5.64	7.52	7.92	272.82	9.43	19.34	2.05	5.9	65.34	18.12	5.15	0.67	0.08	0.06	2.34	0.09	2.18	0.06
Granja Preta	134		5.32	9.36	9.75	302.67	5.47	11.92	2.18	5.33	65.26	17.75	5.42	0.63	0.07	0.14	2.15	0.19	2.98	0.08
Granja Preta	135		4.89	9.77	10.16	317.44	7.4	14.73	2.05	4.81	66.35	16.58	5.14	0.66	0.05	0.22	2.44	0.23	3.39	0.12

Mina	Am.	Unidade Litológica	Propriedades Físicas							Análise Química (%)										
			PF (%)	RLQ (%)	RLT (%)	TRF (Kg/cm2)	AA (%)	PA (%)	DA (g/cm3)	LOI	SiO2	Al2O3	Fe2O3	TiO2	MnO	CaO	MgO	Na2O	K2O	P2O5
Cruzeiro	71		3.33	7.77	7.77	206.97	4.03	8.58	2.13	2.99	67.16	14.70	4.97	0.63	0.04	0.44	2.85	2.96	3.13	0.12
Cruzeiro	72	SAL/SAM	3.09	7.06	7.06	213.56	4.69	9.74	2.08	3.63	70.08	14.30	3.75	0.57	0.17	0.45	2.31	2.49	2.15	0.10
Cruzeiro	73		2.78	6.22	6.22	222.89	6.03	12.47	2.07	2.58	68.37	13.66	6.23	0.62	0.04	0.40	2.43	2.70	2.89	0.10
Cruzeiro	74	SAL/SAM	3.1	7.3	7.44	339	0.89	1.93	2.14	3.14	65.80	14.46	6.00	0.64	0.04	0.71	2.67	3.14	3.27	0.12
Cruzeiro	75	SAA	4.57	8.23	8.37	418.01	0.47	1.03	2.18	3.79	66.06	13.42	4.58	0.61	0.11	1.65	3.51	3.50	2.64	0.13
Cruzeiro	76	SAA	5.45	7.81	7.95	337.36	1.63	3.46	2.12	5.49	62.22	13.57	5.02	0.61	0.09	2.92	3.60	3.46	2.78	0.24
Cruzeiro	77	SAA	4.55	7.04	7.18	328.41	4.08	8.97	2.11	4.68	63.89	13.89	4.73	0.62	0.07	2.13	3.48	3.40	3.01	0.12
Cruzeiro	78	AS	8.19	7.4	7.4	210.96	8.88	17.37	1.98	7.91	59.95	12.21	3.93	0.53	0.14	4.96	4.33	3.77	2.12	0.14
Cruzeiro	79		2.82	6.64	6.64	222.52	5.38	11.06	2.06	2.73	67.83	14.37	5.15	0.63	0.04	0.40	2.86	2.76	3.15	0.11
Cruzeiro	80		6.27	12.16	12.29	398.69	5.66	15.09	2.68	6.84	32.18	9.79	32.91	0.41	0.27	1.85	14.1	0.6	0.69	0.36
Cruzeiro	81		3.66	7.12	7.12	292.41	3.65	7.55	2.07	3.39	67.80	13.88	5.45	0.61	0.04	0.40	2.97	2.22	3.14	0.10
Cruzeiro	97	SAA	3.26	7.27	7.4	232.02	2.64	5.55	2.1	4.67	65.64	14.15	5.38	0.61	0.04	0.69	2.74	2.93	3.02	0.03
Cruzeiro	98	SAA	5.24	6.95	6.95	206.9	3.65	7.94	2.09	6.80	62.80	13.69	4.49	0.54	0.08	2.13	3.30	3.44	2.61	0.11
Cruzeiro	99	AS	7.97	5.36	5.36	189.69	13.67	25.47	1.87	4.69	63.76	12.70	3.60	0.53	0.10	4.49	4.00	4.12	1.84	0.17
Cruzeiro	140		2.83	6.03	6.16	234.58	3.17	6.69	1.79	2.73	68.22	14.16	5.19	0.63	0.03	0.45	2.50	2.92	2.99	0.16
Cruzeiro	141		2.62	5.27	5.4	219.7	0.17	0.33	1.9	2.97	66.72	14.70	5.22	0.62	0.04	0.50	2.78	3.26	3.03	0.16
Cruzeiro	142	SAA	6.92	5.99	5.99	180.27	9.43	18.88	2.01	7.11	61.84	12.33	3.59	0.52	0.12	4.23	4.16	4.20	1.74	0.16
Cruzeiro	143		3.25	5.43	5.56	243	0.24	0.47	1.98	3.14	68.44	14.16	4.82	0.59	0.03	0.51	2.51	2.82	2.78	0.19
Cruzeiro	144		3.24	5.86	5.99	220.03	5.52	11.33	2.06	3.16	69.31	13.03	4.89	0.55	0.03	0.54	3.13	2.47	2.77	0.13
Cruzeiro	145	SAL/SAM	3.18	6.08	6.35	226.94	2.87	6.05	2.11	3.52	68.80	14.14	4.62	0.59	0.03	0.68	2.10	2.40	2.77	0.36
Cruzeiro	146	SAL/SAM	3.26	5.58	5.85	247.75	2.47	5.13	2.07	4.05	67.58	14.44	4.74	0.59	0.03	0.47	2.43	5.57	2.97	0.13
Cruzeiro	147	SAL/SAM	4.26	8.49	8.74	253.76	4.43	9.30	2.10	3.91	68.25	15.04	4.97	0.58	0.03	0.39	2.04	1.58	3.04	0.15
Cruzeiro	148	SAL/SAM	4.74	10.47	10.47	365.30	3.35	7.54	2.25	4.87	67.42	15.87	5.15	0.60	0.02	0.22	2.15	1.11	3.05	0.04
Cruzeiro	149	SV	8.38	7.01	6.62	54.34	17.51	32.76	1.87	9.68	55.83	21.81	9.01	1.62	0.02	0.03	0.80	0.10	1.05	0.06
Cruzeiro	150	S	11.01	7.53	7.53	24.44	17.83	34.68	1.95	10.97	40.78	27.78	16.65	3.15	0.05	0.03	0.30	0.01	0.22	0.08
Cruzeiro	151	SAL/SAM/SA	5.92	11.81	11.93	342.10	4.71	10.46	2.22	6.35	65.32	16.95	5.48	0.64	0.04	0.12	2.05	0.17	2.85	0.04
Cruzeiro	152	SV	6.73	10.70	10.45	238.50	9.27	19.82	2.14	6.52	61.54	20.27	7.17	0.87	0.02	0.01	1.33	0.06	2.17	0.03
Cruzeiro	153	S	12.59	7.84	7.97	16.80	18.78	34.05	1.80	11.62	39.06	28.24	17.03	3.02	0.04	0.08	0.43	0.02	0.36	0.09
Cruzeiro	154	SA	6.15	10.56	10.82	358.62	3.95	8.96	2.27	6.38	66.47	16.10	6.02	0.63	0.02	0.08	1.81	0.10	2.33	0.08
Cruzeiro	155	SA	5.90	10.86	10.99	395.81	1.98	4.58	2.32	5.84	63.93	15.93	4.98	0.60	0.01	0.19	1.87	3.31	3.27	0.07
Cruzeiro	156	SED	3.20	2.97	3.11	115.67	10.87	20.37	1.88	3	72.6	10.79	4.67	0.5	0.03	0.61	2.9	2.26	2.3	0.36

Mina	Am.	Unidade Litológica	Propriedades Físicas							Análise Química (%)										
			PF (%)	RLQ (%)	RLT (%)	TRF (Kg/cm2)	AA (%)	PA (%)	DA (g/cm3)	LOI	SiO2	Al2O3	Fe2O3	TiO2	MnO	CaO	MgO	Na2O	K2O	P2O5
Cruzeiro	157	SED	2.93	4.77	4.77	186.25	5.52	11.11	2.01	2.72	70.42	12.24	5.12	0.59	0.03	0.39	3.46	2.41	2.45	0.19
Cruzeiro	206		3.12	8.50	8.50	348.60	0.50	1.12	2.24	3.11	69.44	13.59	5.14	0.59	0.02	0.54	2.24	2.18	3.36	0.13
Paganotti	67		5.48	9.41	9.92	289.26	9.88	20.27	2.05	5.84	60.60	20.14	5.55	0.82	0.10	1.18	1.74	1.02	2.96	0.04
Paganotti	68		7.17	9.83	9.96	374.8	2.76	6.06	2.21	7.12	59.69	12.85	4.31	0.58	0.14	6.87	2.04	3.69	2.55	0.17
Paganotti	69		3.37	10.11	10.49	285.66	2.28	4.99	2.2	4.25	68.31	13.18	4.54	0.57	0.04	1.42	2.84	2.02	2.49	0.32
Paganotti	70		2.59	5.76	5.9	148.45	11.52	21.85	1.9	3.08	73.16	12.14	3.94	0.51	0.09	0.64	1.90	2.08	2.34	0.11
Paganotti	106		4.2	4.66	4.66	115.81	16.37	29.18	1.78	4.09	69.81	12.00	3.10	0.47	0.07	3.05	1.47	3.94	1.80	0.19
Paganotti	107		11.73	7.06	6.93	118.89	13.42	25.16	1.88	12.50	55.66	9.23	2.98	0.34	0.11	13.88	1.70	1.92	1.41	0.26
Paganotti	108		3.17	8.19	8.19	198.48	7.77	16.02	2.06	3.82	72.47	11.88	3.19	0.42	0.08	1.39	2.24	1.99	1.98	0.54
Paganotti	109		4.03	11.37	11.62	304.05	1.5	3.39	2.26	4.57	67.63	14.40	4.85	0.58	0.04	0.61	2.89	1.34	3.00	0.09
Paganotti	110		3.43	9.24	9.24	218.27	5.47	11.8	2.16	3.74	70.00	12.86	5.05	0.55	0.07	0.23	2.78	1.08	3.57	0.08
Paganotti	111		4.84	4.42	4.42	111.37	13.39	25.24	1.89	5.29	66.48	11.45	3.79	0.46	0.08	2.48	5.35	2.05	2.36	0.22
Unicer	88		14.11	9.52	10.16	223.59	6.81	14.25	2.09	4.91	65.56	16.28	5.61	0.71	0.05	0.33	2.73	0.59	3.15	0.06
Unicer	89		7.01	4.48	5.15	104.55	22.11	36.35	1.65	6.83	63.50	19.96	4.46	0.69	0.03	0.30	2.00	0.14	1.98	0.09
Unicer	101		6.61	6.7	6.98	167.45	13.38	26.28	1.96	6.18	66.42	17.32	5.50	0.63	0.03	0.13	2.17	0.12	1.48	0.04
Unicer	102		6.13	3.88	4.28	117.95	18.46	32.47	1.76	6.03	67.69	16.85	4.84	0.58	0.06	0.09	2.29	0.14	1.35	0.08
Unicer	103		5.3	5.91	6.18	174.21	13.16	25.06	1.91	6.03	69.28	14.96	4.57	0.55	0.05	0.14	2.24	0.12	2.01	0.05
Unicer	104		6.03	11.02	11.4	310.98	3.9	8.72	2.24	5.89	66.04	14.93	5.85	0.66	0.05	0.24	2.97	0.15	3.15	0.07
Tute	91		6.45	6.24	6.38	135.48	15.23	28.43	1.87	6.06	64.93	18.13	4.93	0.71	0.06	0.08	2.26	0.15	2.6	0.08
Tute	92		5.07	5.91	6.05	97.78	12.7	24.47	1.93	7.74	62.23	18.37	4.6	0.58	0.03	0.13	2.43	0.45	3.31	0.13
Tute	93		8.46	6.3	6.3	135.16	13.02	24.62	1.89	4.78	62.66	10.72	4.07	0.44	0.06	7.66	4.75	3.05	1.57	0.24
Tute	95		5.15	9.21	9.21	318.13	1.44	3.08	2.14	3.35	65.86	12.41	4.67	0.55	0.07	2.5	5.35	2.34	2.77	0.13
Tute	117		4.36	9.01	9.01	207.51	3.92	8.42	2.15	4.39	68.27	12.08	3.96	0.48	0.03	1.31	4.58	2.62	2.12	0.16
Tute	118		5.81	8.69	8.55	200.14	6.54	13.6	2.08	5.61	66.07	11.46	4.07	0.46	0.05	3.14	4.5	2.22	2.26	0.15
Tute	119		4.59	10.08	10.08	288.39	0.18	0.41	2.2	4.39	69.09	12.43	2.14	0.57	0.04	1.36	4.88	1.77	3.20	0.13
Tute	120		5.06	8.39	8.39	186.31	5.72	12.14	2.13	4.93	66.55	12.04	3.99	0.49	0.06	2.38	4.63	2.45	2.27	0.22
Tute	121		7.59	5.56	5.56	139.6	12.26	23.45	1.91	7.43	61.86	10.74	3.38	0.43	0.06	5.59	5.79	2.88	1.73	0.12
Tute	122		10.99	4.1	4.1	113.96	15.06	27.3	1.82	10.98	56.11	10.15	3.24	0.43	0.10	10.43	4.25	2.29	1.88	0.13
Tute	123		6.2	9.19	9.58	239.02	7.66	16.26	2.13	9.50	63.87	16.61	5.32	0.64	0.03	0.09	2.03	0.08	1.70	0.14
Sartori	179	SA	4.45	11.17	11.3	325.18	3.29	7.49	2.28	4.44	65.72	16.56	5.99	0.73	0.02	0.09	2.62	0.15	3.66	0.04
Sartori	180	SA	5.87	11.92	12.17	345.06	3.8	8.67	2.28	5.98	62.54	18.46	5.87	0.78	0.03	0.13	2.65	0.15	3.18	0.24
Sartori	181	SA	5.1	6.68	6.94	152.97	9.23	18.69	2.03	4.92	67.42	14.43	6.71	0.68	0.04	0.21	2.39	0.22	2.85	0.13
Sartori	182	SC	4.78	12.28	12.52	328.18	1.44	3.4	2.36	5.45	63.2	17.7	5.52	0.7	0.03	0.19	2.89	0.53	3.77	0.03

Mina	Am.	Unidade Litológica	Propriedades Físicas							Análise Química (%)										
			PF (%)	RLQ (%)	RLT (%)	TRF (Kg/cm2)	AA (%)	PA (%)	DA (g/cm3)	LOI	SiO2	Al2O3	Fe2O3	TiO2	MnO	CaO	MgO	Na2O	K2O	P2O5
Sartori	183	SC	5.29	10.51	10.76	331.73	2.76	6.35	2.3	4.66	66.33	15.71	6.02	0.66	0.02	0.14	2.84	0.17	3.38	0.05
Sartori	184	SAL/SAM	3.95	6.23	6.76	264.32	0.7	1.41	2.02	4.04	64.66	15.48	6.21	0.66	0.03	0.47	2.94	1.79	3.59	0.13
Sartori	185	SAL/SAM	6.92	2.44	2.99	233.73	0.18	0.33	1.77	4.22	65.46	14.99	6.25	0.66	0.02	0.4	2.78	1.52	3.61	0.08
Sartori	186	SCE	3.81	5.61	5.88	238.12	2	4.16	2.08	4.29	66.14	15.15	5.21	0.63	0.02	0.49	3.04	1.26	3.62	0.13
Sartori	187	SCE	4.2	2.58	2.99	215.5	2.14	4.05	1.91	5.1	65.98	14.66	5.58	0.59	0.02	0.46	3.21	0.91	3.39	0.09
Sartori	188	SA	3.6	6.65	6.78	213.24	5.1	10.86	2.13	3.98	70.35	13.99	4.46	0.55	0.02	0.35	2.26	1.23	2.66	0.17
Sartori	189	SC	3.23	8.26	8.39	281.74	2.34	5.16	2.2	3.85	66.18	15.4	5.62	0.69	0.02	0.32	2.8	1.52	3.49	0.11
Barra do Tietê	197		4.11	8.39	8.77	333.54	0.26	0.56	2.16	4.12	68.81	14.00	5.53	0.59	0.03	0.58	2.17	0.81	3.18	0.17
Barra do Tietê	198		4.66	8.74	9.25	252.2	5.76	12.22	2.12	4.66	69.65	14.32	5.28	0.57	0.03	0.47	1.74	0.25	2.85	0.17
Barra do Tietê	190		4.3	3.72	4.12	258.67	0.34	0.62	1.83	4.38	67.76	14.33	5.51	0.59	0.03	0.64	2.60	0.76	3.39	0.15
Barra do Tietê	200		4.3	7.97	8.49	337.94	0.41	0.87	2.1	4.44	67.80	14.37	5.17	0.57	0.05	0.76	2.39	1.00	3.14	0.25
Barra do Tietê	201		5.42	4.16	4.7	130.49	22.01	35.43	1.63	3.77	71.09	15.80	4.10	0.60	0.14	0.17	1.54	0.26	2.46	0.07
Barra do Tietê	202		5.33	8.49	8.87	291.06	8.56	17.83	2.08	5.56	67.64	16.19	5.35	0.63	0.04	0.07	1.61	0.14	2.75	0.07
Barra do Tietê	203		5.29	6.28	6.15	185.37	13.36	25.66	1.92	5.78	69.37	15.84	5.30	0.66	0.17	0.06	1.12	0.14	2.07	0.06