



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Desenvolvimento de formulações para produção de grés porcelanato a
partir de matérias-primas da região da bacia do Parnaíba**

Jota Carlos Luz

Orientador:

Prof. Dr.Eng Rubens Maribondo do Nascimento

Co-Orientador:

Prof. PhD. Antonio Eduardo Martinelli

Dissertação N.º 25

**Março/ 2008
Natal - RN**

JOTA CARLOS LUZ

**Desenvolvimento de formulações para produção de grés
porcelanato a partir de matérias-primas da região da
bacia do Parnaíba.**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Dissertação n.º 25

Orientadores:

Prof. Dr.Eng Rubens Maribondo do Nascimento

Prof. PhD. Antonio Eduardo Martinelli

Março de 2008
Natal - RN

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Luz, Jota Carlos.

Desenvolvimento de formulações para produção de grés porcelanato a partir de matérias –primas da região da bacia do Parnaíba / Jota Carlos Luz. – Natal, RN, 2008.

82 f.

Orientador: Rubens Maribondo do Nascimento.

Co-orientador: Antonio Eduardo Martinelli.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.

1. Argila – Dissertação. 2. Porcelanato – Dissertação. 3. Materiais - Dissertação. 4. Propriedades tecnológicas - Dissertação. I. Nascimento, Rubens Maribondo do. II. Martinelli, Antonio Eduardo. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 666.32043.3)

Aos meus pais José da Luz in memoriam

e Maria da Carmo por tudo que sou.

Aos meus irmãos pela ajuda e incentivo em toda essa jornada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida.

Aos amigos do Laboratório de Engenharia de Materiais Marcio, Felipe, Daniel, Jaquelígia, Janiária, Jean, Laurenia, Bia, Pedro, José Carlos, Julio, Rosanne.

Aos professores Rubens Maribondo e Antonio Martinelli orientador e co-orientador deste trabalho, pela orientação precisa

A Marcio Varela e Ricardo Suassuna pela valiosa colaboração, e aos que, embora não tenha citado, me ajudaram neste árduo trabalho.

Aos professores Francisco Santana, Airton Brandim e José Reis do CEFET-PI pela ajuda e incentivo para a realização do Mestrado;

Aos amigos do Laboratório do SENAI-PI, Celina, Rui, Camelo e Maura pela cooperação;

A minha amiga Gaby secretaria do PPGCEM.

Resumo

O Brasil é um grande produtor de matérias-primas cerâmicas, em virtude do grande número de jazidas de argilas que possui, nas diversas áreas da indústria cerâmica. Todavia, a grande maioria destas reservas naturais é desconhecida ou permanece indevidamente estudada, não havendo assim dados técnico-científicos que orientem sua utilização e aplicação industrial, bem como sua utilização de maneira mais racional e otimizada por parte do setor industrial. O Maranhão possui grandes riquezas minerais como esmectita, bentonita, caulim, argilas, feldspatos, micas, minério de ferro, talco, sal marinho, entre outras, no entanto produz apenas produtos de baixo valor agregado em relação ao grês porcelanato, uma das mais nobres cerâmicas de revestimento, devido a sua baixa absorção de água (tipicamente abaixo de 0,5%), além de apresentar excelentes características técnicas, destacando-se resistência mecânica, ao risco e ao manchamento. Assim, o objetivo principal deste trabalho é caracterizar quatro argilas, com a proposta final de uma aplicação através dos resultados obtidos em laboratórios e desenvolver formulações para produção de grês porcelanato a partir de matérias-primas da região de Timon-MA. Para isso, foi feita a caracterização das matérias-primas por Fluorescência de Raios X; Difração de Raios X; Análise térmica Diferencial; Análise Térmica Diferencial, Análise Dilatométrica e Propriedades Tecnológicas, elaborando três formulações que foram queimadas em seis temperaturas: 1150, 1170, 1190, 1210, 1230 e 1250°C com 7 minutos de patamar. Após a queima, os corpos-de-prova foram submetidos a ensaios físico-mecânicos e também por Microscopia Eletrônica de Varredura. Foram obtidos para duas formulações propriedades compatíveis com as exigidas para o grês.

Palavras-chaves: Argila, Grês, matéria-prima, propriedades tecnológicas.

Abstract

Brazil is a great ceramic raw materials producer because of its big number of clay deposits, in various areas of the ceramic industry. Although, the majority of the natural reservations are unknown or not studied yet, so there is no scientific technical data that can guide their usage and industrial application, as well as the rational and optimized way of usage by the industrial sector. The state of Maranhão has a giant mineral wealth as esmectite, bentonite, kaolin, clays, feldspates, marine salt, iron and others, but produce only products with small aggregated value compared to the porcelanato, one of the most expensive ceramic cover tiles, the reason for that is the low water absorption (lower than 0,5%), beside present amazing technical features, like mechanical resistance. The main objective of the work is to do the characterization of four clays, with the finality of find an application by the results and develop formulations to produce porcelanato using these raw materials from Timon-MA. For this were made the raw materials characterization using X ray fluorescence; X ray diffraction; Differential thermal analysis; Dilatometric analysis and Technological properties, planing three formulations that were sinterized at six different temperatures: 1150, 1170, 1190, 1210, 1230 and 1250°C for 7 minutes. After the sinterization, the samples were submitted to tension resistance analysis. Were attained two formulations with the requested properties to produce porcelanato.

Keywords: Clay, Porcelanato, Materials, Technological Properties

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Utilização de Placas de Revestimento na parede	26
Figura 2.2 - Ilustração de grés porcelanato aplicado em piso	28
Figura 2.3 - Ilustração de Painel de Azulejos – Convento de São Francisco Bahia	30
Figura 3.1 - Fluxograma do Procedimentos Experimentais	33
Figura 3.2 - Unidade Geotônica da Provincia Parnaiba	34
Figura 4.1 - Difratoograma de Raios X das argilas A,B,C e D.....	46
Figura 4.2- Curva Termogravimetrica (TG) com derivada da(DrTG)da Argila A	47
Figura 4.3- Curva Termodiferencial (ATD) da Argila A	48
Figura 4.4 Curva Termogravimetrica (TG) com derivada da(DrTG)da Argila B	49
Figura 4.5 - Curva Termodiferencial (ATD) da Argila B	49
Figura 4.6 - Curva Termogravimetrica (TG) com derivada da(DrTG)da Argila C	50
Figura 4.7 - Curva Termodiferencial (ATD) da Argila C	50
Figura 4.8- Curva Termogravimetrica (TG) com derivada da(DrTG)da Argila D	51
Figura 4.9- Curva Termodiferencial (ATD) da Argila D	52
Figura 4.10- Curva Dilatométrica da Argila A	53
Figura 4.11 - Curva Dilatométrica da Argila B	53
Figura 4.12 - Curva Dilatométrica da Argila C	54
Figura 4.13- Curva Dilatométrica da Argila D	55
Figura 4.14- Distribuição Granulométrica da Argila A	56
Figura 4.15 - Distribuição Granulométrica da Argila B	56
Figura 4.16 – Distribuição Granulométrica da Argila C	57
Figura 4.17 - Distribuição Granulométrica da Argila D	57
Figura 4.18- Curva de Gresificação para Formação 1	61

Figura 4.19- Curva de Gresificação para Formlação 2	61
Figura 4.20 - Curva de Gresificação para Formlação 3	62
Figura 4.21- Massa Específica Aparente das Formulações em Função da Temperatura de queima	63
Figura 4.22 - Porosidade Aparente das Formulações em Função da Temperatura de queima	64
Figura 4.23 - Tensão de Ruptura e Flexão das Formulações em Função da Temperatura de queima	65
Figura 4.24 - Micrografia por MEV da superfície do corpo-de-prova a partir da Formulação 1. Aumento 200X	66
Figura 4.25 - Micrografia por MEV da superfície do corpo-de-prova a partir da Formulação 1. Aumento 2000X	66
Figura 4.26- Micrografia por MEV da superfície do corpo-de-prova a partir da Formulação 1 e EDS. Aumento 5000X	67
Figura.4.27 - Micrografia por MEV da superfície do corpo-de-prova a partir da Formulação 2. Aumento 300X	68
Figura.4.28 - Micrografia por MEV da superfície do corpo-de-prova a partir da Formulação 2 e EDS. Aumento 1500X	68
Figura 4.29 - Micrografia por MEV da superfície do corpo-de-prova a partir da Formulação 3. Aumento 2700X	69
Figura.4.30 - Micrografia por MEV da superfície do corpo-de-prova a partir da Formulação 3. Aumento 5000X	70
Figura 4.31 - Micrografia por MEV da superfície do corpo-de-prova a partir da Formulação 3 e EDS. Aumento 5000X	70

Lista de Tabelas

Tabela 2.1- Classificação das Placas Cerâmicas para Revestimento segundo a absorção de água (ANFACER,2002)	25
Tabela 3.2 - Formulação de massas cerâmicas	38
Tabela 4.1 - Composição Química (% em peso) das amostras	45
Tabela 4.2- Análise Racional das Argilas estudadas	47
Tabela 4.3- Distribuição Granulométrica das Argilas estudadas	58
Tabela 4.4- Resultados dos ensaios físico-mecânicos	59
Tabela 4.5- Absorção de água em (%) para argilas sinterizadas com patamar de 7 minutos.	59
Tabela 4.6- Retração Linear em (%) para argilas sinterizadas com patamar de 7 minutos....	60
Tabela 4.7- Massa Específica Aparente em (%) para argilas sinterizadas com patamar de 7 minutos	62
Tabela 4.8- Porosidade Aparente em (%) para argilas sinterizadas com patamar de 7 minutos	63
Tabela 4.9- Tensão de Ruptura e Flexão em 3 pontos para argilas sinterizadas com patamar de 7 minutos	64
Tabela 4.10- Resultado quantitativo do EDS da formulação 1	67
Tabela 4.11- Resultado quantitativo do EDS da formulação 2	69
Tabela 4.12- Resultado quantitativo do EDS da formulação 3	71

Índice de Abreviaturas e Siglas

EDS - Espectroscopia por Energia Dispersiva

TGA – Análise Termogravimétrica

PT – Propriedade Tecnológica

AA – Absorção de água

DTA – Análise térmica diferencial

TG – Análise termogravimétrica

DRX – Difração de raios X

EDX – Espectroscopia de fluorescência de raios X

ICDD – International Center for Diffraction Data

NBR – Norma Brasileira

MEA – Massa específica aparente

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MP – Massa padrão

PA – Porosidade aparente

PIB – Produto interno bruto

PF – Perda ao fogo

RL – Retração linear após a queima

MRF – Módulo de ruptura à flexão em 3 pontos

2θ - Ângulo de incidência dos Raios-X

Lo – Comprimento Inicial

Li - Comprimento do Corpo de Prova Após Queima

P – Carga Aplicada ao Corpo de Prova

Sumário

Capítulo 1 - Introdução	15
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	19
2.1 – Materiais Cerâmicos	19
2.1.1 -Definição	19
2.1.2 –Materias-Primas Básicas para a Produção de Porcelanato.....	19
2.1.3 -Argila.....	19
2.1.4- Feldspato.....	20
2.1.5 - Quartzo.....	22
2.1.6.- Caulim.....	23
2.1.7 - Talco.....	23
2.2- Cerâmica para Revestimento.....	24
2.2.1- Porcelanato	26
2.2.2- Panorama Mundial e Nacional	28
2.3- Situação Geológica da Jazida.....	31
Capitulo 3 – Materiais e Métodos	34
3.1- Procedimentos Experimentais	35
3.2- Matérias-Primas	35
3.3- Caracterização das Matérias-Primas	35
3.4- Análise Química	36
3.5- Análise Mineralógica	36
3.6- Análise Racional	36
3.7- Análise Térmicas	37
3.8- Análise Granulométrica	37

3.9- Propriedades Tecnológicas	37
3.10- Formulação das Massas Cerâmicas	38
3.10.1- Preparação dos Corpos-de-Prova	38
3.10.2- Secagem e Queima dos Corpos-de-Prova	38
3.11- Caracterização do Produto Final	39
3.11.1- Absorção de Água	39
3.11.2- Retração Linear	40
3.11.3- Porosidade Aparente	40
3.11.4- Massa Especifica Aparente	41
3.11.5- Tensão de Ruptura e Flexão em 3 Pontos	41
3.12.6- Análise Dilatométrica	42
3.11.7- Análise Microestrutural das Formulações	43
Capitulo 4- Resultados Experimentais e Discussão	44
4.1- Análise Química	45
4.2- Análise Mineralógica	46
4.3 - Análise Racional	46
4.4 - Análise Térmicas	47
4.5 - Análise Dilatométrica	52
4.6 - Análise Granulométrica	55
4.7 – Propriedades Tecnológicas.....	58
4.8 – Curva de Gresificação	59
4.9 – Propriedades Tecnológica de Queima	62
4.9.1- Massa Especifica Aparente	62
4.9.2- Porosidade Aparente	63
4.9.3 – Tensão de Ruptura e Flexão em 3 Pontos	64

4.10 – Microscopia Eletrônica de Varredura	65
4.10.1 – Análise Microestrutural da Superfície de Fratura da Formulação 1....	65
4.10.2 – Análise Microestrutural da Superfície de Fratura da Formulação 2.....	67
4.10.3 - Análise Microestrutural da Superfície de Fratura da Formulação 3.....	71
Capítulo 5 – Conclusões	73
Capítulo 6 – Sugestões para Trabalhos Futuros	76
Capítulo 7 – Referências Bibliográficas	78

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A indústria de cerâmica estrutural é um dos segmentos industriais mais importantes para a economia do Maranhão. A produção do setor cerâmico, com 105 empresas, 3.500 empregos diretos e 6 mil indiretos, é de 90 mil toneladas/mês (**FIEMA, 2006**). Pelas contas da ONG Instituto Ecológico (GO), a estimativa é que para produzir um milhão de peças, dependendo da tecnologia empregada, são consumidos 960 hectares de floresta, o equivalente a mais de 900 campos de futebol. O Piauí por sua vez possui cerca de 48 empresas em atividade, gerando 1400 empregos diretos e 800 indiretos e sua produção de aproximadamente 30 mil toneladas/mês (**FIEPI, 2006**)

Os ceramistas maranhenses se espelham no exemplo do vizinho Tocantins para, a partir do cultivo de arroz irrigado, criar combustível renovável da casca e assim substituir a lenha nativa ou mesmo de floresta plantada que alimenta os fornos. O Maranhão é também um grande produtor, em potencial, de matérias-primas para cerâmicas com valores agregados bem mais altos, como é o caso dos revestimentos cerâmicos do tipo grés porcelanato. A logística é excelente, com transporte ferroviário, pluvial e marítimo. Contudo, mesmo com toda a riqueza natural do Maranhão, nenhuma empresa tem dado segmento na produção desse tipo de produto. Com isso, tem-se observado que muitas dessas matérias-primas estão sendo usadas para a fabricação de produtos de baixo valor agregado, ou somente sendo exportada para outros Estados. Isso tem permitido que somente os outros estados possam produzir cerâmicas mais nobres, quando as mesmas matérias-primas poderiam estar possibilitando a geração de mais riquezas para o Maranhão, oriundas de cerâmicas com maior valor agregado.

O mercado mundial de revestimento cerâmico vem seguindo a sua tendência de crescimento, onde a China assume a posição de líder tanto em produção quanto em consumo desse mercado promissor. O Brasil apresenta um crescimento constante em sua produção e com esse comportamento tende, nos próximos anos, a superar a Itália e a Espanha, tornando-se o segundo produtor mundial. A China tem apresentado um crescimento rápido e acentuado em suas exportações no panorama atual do mercado internacional de revestimentos cerâmicos. Os Estados Unidos da América seguem como maior mercado importador, do qual o Brasil já é o 3º fornecedor (**MVARELA, 2007**). No mercado interno, a cerâmica tem assumido um papel importante para economia do país, com participação no PIB (Produto Interno Bruto) estimado em 1%, correspondendo a cerca de 6 bilhões de dólares. Isso se deve a abundância de matérias-primas naturais e de fontes alternativas de

energia aliadas à disponibilidade de tecnologias práticas embutidas nos equipamentos industriais. De maneira que a união desses fatores fez com que as indústrias brasileiras evoluíssem rapidamente e muitos tipos de produtos dos diversos segmentos cerâmicos, principalmente porcelanato, atingissem níveis de qualidade mundial com apreciável quantidade exportada (**ABCERAM, 2005**).

Um dos produtos responsáveis pela situação favorável do Brasil no mercado é o porcelanato que tem crescido seu consumo consideravelmente nos últimos anos. O porcelanato é um produto capaz de equilibrar a relação custo produtivo/ faturamento com um volume produzido muito menor que os produtos de monoqueima convencionais e, por apresentar grande aceitação no mercado externo, a produção nacional deste produto deve apresentar um rápido crescimento (**GILBERTONI, 2005**).

O Brasil é um dos principais protagonistas no mercado de revestimentos cerâmicos. Possui o segundo maior mercado consumidor (485 milhões de m²) e é o quarto exportador mundial (114 milhões de m²). Estimativas indicam ainda que o país alcançasse, em 2006, a terceira posição no ranking mundial de produtores. A indústria brasileira possui uma capacidade instalada de 672 milhões de m² e devendo chegar a 706 milhões de m² em 2007. Em 2006, foram produzidos 594 milhões de m² e vendidos 600 milhões de m² (mercado interno mais exportações). As vendas totais tiveram crescimento de 7,9% no ano. A diferença das vendas totais em relação à produção foi compensada pelos estoques existentes, mais as importações no período. (**ANFACER, 2007**).

No processo de constante modernização de seus produtos, as indústrias de revestimento cerâmico desenvolvem o grês porcelanato, ou simplesmente porcelanato. O porcelanato é um produto que apresenta absorção d'água muito baixa (tipicamente abaixo de 0,5%) em virtude de sua porosidade aparente praticamente nula (0% a 0,5%). Além disso, placas de porcelanato apresentam excelentes características técnicas, destacando-se elevada resistência mecânica, ao risco e manchamento por ataque químico.

O grês porcelanato é seguramente, dentro deste contexto, o produto mais avançado no mercado de pisos e revestimentos e em pleno aumento de produção no Brasil e no exterior. Este se difere dos demais tipos de revestimentos cerâmicos devido ao seu processo de produção altamente tecnológico. Um dos fatores se deve ao alto nível de qualidade de suas matérias-primas. (**RODRIGUEZ, et al., 2004**)

A escolha das matérias-primas, a formulação da massa cerâmica, a compactação do produto e as condições de queima determinam as transformações físico-químicas ocorridas durante a fabricação de um porcelanato, determinando as propriedades finais do produto.

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a potencialidade das quatro argilas, com a proposta final de uma aplicação através dos resultados obtidos em laboratórios, desenvolver formulações para produção de grês porcelanato a partir de matérias-primas da Bacia do Parnaíba na região de Timon estado do Maranhão.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Materiais Cerâmicos

2.1.1. Definição

A maioria das cerâmicas consiste em compostos que são formados entre elementos metálicos e elementos não-metálicos, para os quais as ligações interatômicas ou são totalmente iônicas ou são predominantemente iônicas com alguma natureza covalente.

O termo “cerâmico” vem da palavra *keramikos*, que significa “matéria-prima queimada”, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são normalmente atingidas através de um processo de tratamento térmico. (CALLISTER, 2002)

2.1.2. Matérias-Primas Básicas Para a Produção do Porcelanato

Uma massa de porcelanato é composta basicamente por uma mistura de argilas, feldspatos, areias feldspáticas, caulins e, às vezes, filitos e aditivos, quando necessários.

2.1.3. ARGILA

Do ponto de vista mineralógico, as argilas se caracterizam por se constituírem em grande parte de minerais específicos, denominados minerais de argila ou argilominerais, ocorrendo, normalmente, em caráter subordinado, outros materiais e minerais associados, tais como quartzo, feldspatos, micas, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, carbonatos, matéria orgânica, dentre outros (ABREU, 1973).

Devido à presença dos argilominerais, as argilas, quando em presença de água, apresentam uma série de propriedades tais como: plasticidade, resistência mecânica a úmido, retração linear de secagem, compactação, tixotropia e viscosidade de suspensões aquosas que explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas. Os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita e esmectitas ou montmorilonita. A diferença básica entre estes argilominerais está no tipo de estrutura e nas substituições que podem ocorrer, dentro da estrutura, do alumínio por magnésio ou ferro, e do silício por alumínio ou ferro. A consequência dessas substituições é a neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions. Baseado nisso, observa-se que, na caulinita praticamente não ocorre substituição, na illita ocorre substituição e o cátion neutralizante é o potássio; na montmorilonita também ocorrem substituições e os cátions neutralizantes podem ser sódio, cálcio, potássio e outros. Esse tipo de ocorrência resulta nas diferentes características das argilas, tornando-as apropriadas para diversas aplicações tecnológicas.

Argilas com maior presença de argilomineral específico apresentam características específicas, como é o caso das argilas constituídas essencialmente pelo argilomineral caulinita, estas, são as mais refratárias, pois são constituídas essencialmente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), enquanto que outras argilas, devido à presença de potássio e ferro em maior concentração, tem sua refratariedade reduzida. A presença de outros minerais, muitas vezes considerados como impurezas, pode afetar substancialmente as características de uma argila para uma dada aplicação; surge então a necessidade de se eliminar essas impurezas, seja por processos físicos ou químicos. A esse processo dá-se o nome de beneficiamento **(ABCERAM, 2005)**.

As argilas para a produção de grês são, geralmente, plásticas e são compostas de caulinita e outros argilominerais subordinados (ilita e esmectita), com variável conteúdo de quartzo, feldspato, micas e matéria orgânica. Na composição da massa, têm a função de dar coloração clara na queima, fornecer plasticidade e características ligantes à massa cerâmica, fornecer propriedades reológicas facilitando a fluidez, conferir, com as próprias características fundentes, uma boa densidade na queima e dar ótima resistência mecânica aos produtos finais. A cor de queima branca deve-se aos baixos teores de ferro e outros elementos corantes, além de teores consideráveis de caulinita, característica esta, que tornam essas argilas escassas. Devido a essa escassez, para a produção do porcelanato, são utilizadas misturas de vários tipos de argilas, plástica, não plásticas, com alto teor de caulinita ou mais ricas em materiais argilosos como ilita e montmorilonita, de forma que, a massa conseguida confira as características físicas necessárias para um produto final de qualidade **(BIFFI, 2002)**.

2.1.4. Feldspato

Os feldspatos desempenham, nas massas de porcelanato, uma função de fundentes, já que proporcionam as primeiras fases líquidas que aparecem durante a queima. Estas fases líquidas contornam as partículas mais refratárias, aproximando-as por meio das forças de tensão superficial que são geradas nos poros mais finos, fato que gera contração da peça. Desta maneira, os feldspatos são os responsáveis iniciais do processo de densificação, o qual contribui majoritariamente para a densificação das peças e, conseqüentemente, para as propriedades desejadas do porcelanato. Como os caulins são ricos em alumina, durante a queima, pode fazer parte da reação de vitrificação formando

vidros sílico-aluminosos, ou formar mulita secundária ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) com formato de agulhas, as quais atuam como esqueleto do corpo contribuindo para o aumento da resistência mecânica. As argilas, por sua vez, têm a função de proporcionar plasticidade, ou seja, a capacidade de conformação das peças (**MENEGAZZO, 2000**).

As matérias-primas cerâmicas podem ser classificadas como plásticas e não-plásticas. Embora ambas exerçam funções ao longo de todo o processo produtivo, as plásticas são essenciais na fase de conformação, enquanto as não plásticas atuam mais na fase do processamento térmico.

Segundo (**Abreu, 1973**), os feldspatos se constituem de silicatos de alumínio e bases alcalinas ou alcalino-terrosas, anidros e cristalizados nos sistemas monoclinicos e triclinicos, formando elementos essenciais e abundantes nas rochas magmáticas. São usados em, cerâmicas têm composição entre os membros extremos das séries albita $\text{Na}[\text{AlSi}_3]\text{O}_8$, ortoclásio $\text{K}[\text{AlSi}_3]\text{O}_8$ e anortita $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2]\text{O}_8$, (**Norton, 1973**). Sendo que os mais empregados são os feldspatos sódicos (albita) e o potássico (ortoclásio). Eles são principais constituintes de muitas rochas ígneas encontram-se formando concentrações economicamente exploráveis nos veios de diques pegmatitos, que cortam, geralmente rochas do tipo granito-gnáissicas, seus principais constituintes são o quartzo (25 a 30%), o feldspato (60 a 70%) e a mica (50 a 10%).

O feldspato é dividido em três categorias: feldspato para massa ou corpo cerâmico, (a percentagem de sílica e a relação soda-potassa são as bases da classificação), feldspato para vidrados e esmaltados, (a base é o teor de soda) e o feldspato para vidros, (a base é o teor de sílica, alumina e ferro) (**Norton, 1973**).

A indústria de cerâmica para porcelana e azulejo branco exige feldspato com pequenas quantidades de ferro (menos de 0,2%), pouco quartzo (menos de 10%) e ponto de fusão próximo de 1200°C (**Abreu, 1973**).

Os feldspatos usados industrialmente têm geralmente a seguinte composição: SiO_2 (65 a 70%); Al_2O_3 (15 a 19%); Fe_2O_3 (0,05 a 0,10%); K_2O (0,8 a 12%); Na_2O (0,3 a 5%); CaO (menos de 1%). Os feldspatos usados no Brasil enquadram-se dentro dos limites acima com exceção do teor de ferro, que é frequentemente mais alto.

Os maiores produtores de feldspato são os países industrializados que têm grandes indústrias cerâmicas e de vidrados, como os Estados Unidos da América, Alemanha, França, Canadá, Itália, Checoslováquia, URSS, Suécia, Grã-Bretanha e República Sul-Africana.

No Brasil o feldspato é explorado nos veios de pegmatitos, principalmente nos estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná, Pernambuco, Paraíba e no Rio Grande do Norte.

2.1.5. Quartzo

O quartzo é encontrado na natureza sob as formas polimorfas: quartzo, tridimita e cristobalita. Com a variação de temperatura ocorrem as transformações de fase, recebendo cada uma, a sua denominação específica. O quartzo alfa é estável à temperatura ambiente, transformando-se na variedade beta a 573 °C e em tridimita a 870 °C. À temperatura de 1470 °C, ocorre a transformação para cristobalita, até atingir o ponto de fusão a 1713 °C (**DEER et al., 1975**). A presença de quartzo nas massas de cerâmica branca e de materiais de revestimento é fundamental já que este é um dos componentes responsáveis para o controle da dilatação e para ajuste da viscosidade da fase líquida formada durante a sinterização da massa cerâmica, além de facilitar a secagem e a liberação dos gases durante a queima e ser um importante regulador da correta relação entre SiO₂ e Al₂O₃ para a formação de mulita (3Al₂O₃.2SiO₂). O quartzo finamente moído pode ser muito útil quando misturado nas argilas que contém calcário, utilizadas na massa cerâmica, pois acima de 900°C reage com Cão formando silicato de cálcio e contribuindo para maior resistência mecânica do produto (**REED, 1995**). Um ponto importante a ser observado na massa cerâmica com presença de quartzo é durante a sinterização do corpo cerâmico, em torno de 573 °C, o quartzo altera de tamanho, com um brusco aumento de volume superior a 3%. Durante essa transformação a taxa de aquecimento deve ser lenta para evitar o surgimento das trincas provocadas pela brusca variação do volume. Na fase do resfriamento, entre 1250 °C e 1100 °C, se for rápido evita a cristalização da cristobalita. O resfriamento rápido também favorece o desenvolvimento de vidros transparentes, enquanto que o resfriamento lento favorece a formação de cristais com efeito opaco. Entre 573 °C e 300 °C ou 200 °C ocorrem mudanças físicas na sílica o que torna recomendável um resfriamento lento em ambos os pontos (**BOSCHI, 2005**).

2.1.6. CAULIM

Embora o caulim seja uma argila, terá um item dedicado a ele por ser uma matéria-prima de grande importância na produção do porcelanato. Caulim é definido como sendo uma argila de granulometria fina, geralmente de cor branca, e de boa inércia química. O mineral do caulim mais comum e mais importante industrialmente é a caulinita, ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), formada por intemperismo ou por alteração hidrotérmica. Os tipos de caulim variam de acordo com suas características físicas: alvura, grau de cristalização, opacidade, viscosidade, forma das partículas etc. Os minerais que mais comumente constituem o caulim, caulinita, haloisita, diquita e nacrita, têm composições químicas essencialmente similares, porém cada um deles tem diferenças estruturais. O caulim pode apresentar impurezas coloridas, como, por exemplo, hematita, que deprecia seu valor comercial, se destinado à produção de papel ou produtos cerâmicos de base clara (PINHEIRO et al., 2007).

A caulinita, na massa cerâmica de porcelanato, tem seu emprego em teores que variam de 10% a 15%, por atribuir à massa, características próprias desse material, ou seja, atribui a cor branca após a sinterização da massa. Além disso, por possuir grande quantidade de óxido de alumínio (Al_2O_3), funciona como regulador do equilíbrio das reações durante a fase de vitrificação da massa cerâmica. A alumina também pode tomar parte na formação vítrea do tipo silico aluminosa, quando se associa com elementos alcalinos fundentes. Porém, sua constituição predominante ao final da queima é como mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), que devido a sua estrutura funciona como “esqueleto” dos materiais cerâmicos obtidos, contribuindo dessa forma, para o aumento da resistência mecânica (BIFFI, 2002).

O caulim cerâmico deve possuir um teor de caulinita entre 75 e 85% e não ter minerais que afetem a cor de queima, como a hematita (Fe_2O_3), cujo teor deve ser menor que 0,9%, de modo que o índice de alvura, após a queima, esteja na faixa de 85 a 92 (HARBEN, 1995).

2.1.7. TALCO

O talco, esteatita ou esteatite é um mineral filossilicato, com composição química $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Cristaliza no sistema monoclinico, sendo os cristais muito raros. Apresenta-se geralmente em massas fibrosas ou foliadas. A sua cor varia de branco a cinzento, verde-maçã a amarelada. Apresenta risca branca, brilho vítreo a nacarado e é translúcido a opaco. É um mineral de baixa dureza (dureza 1 na Escala de Mohs) e o peso

específico varia entre 2,7 a 2,8 é usado em processo de preparação de massa via úmida, no máximo até 5%.

2.2. Cerâmica para Revestimento

A produção de materiais cerâmicos compreende uma seqüência de etapas de manufaturas para o processamento de sólidos e líquidos, sendo que, pelo menos uma das etapas consiste em fazer com que ocorram reações em temperaturas elevadas para que os produtos cerâmicos adquiram as propriedades úteis desejadas.

As principais etapas do processamento dos materiais cerâmicos podem ser agrupadas da seguinte forma: preparação das matérias-primas (cominuição e mistura), conformação (extrusão, prensagem, colagem), processamento térmico e acabamento. **(JORDÃO, 1988)**

Por meio de um processamento adequado, as propriedades dessas matérias-primas são alteradas em composição química, em estrutura cristalina e no arranjo das diversas fases componentes. **(SANTOS, 1989)**

Segundo a **NBR-13816/1997-Terminologia**, define placas cerâmicas para revestimento: Material composto de argila e outras matérias-primas inorgânicas, geralmente utilizadas para revestir pisos e paredes, sendo conformadas por extrusão (representada pela letra A) ou por prensagem (representada pela letra B), podendo também ser conformadas por outros processos (representados pela letra C). As placas são então secadas e queimadas à temperatura de sinterização. Podem ser esmaltadas ou não esmaltadas, em correspondência aos símbolos GL (*glazed*) ou UGL, (*unglazed*), conforme ISO 13006. As placas são incombustíveis e não são afetadas pela luz.

A **ABNT**, segundo a **NBR-13817/1997-Classificação das placas cerâmicas para revestimentos**, estabelece os seguintes critérios:

- a) esmaltadas e não esmaltadas;
- b) métodos de fabricação (por exemplo: prensado, extrudado e outros);
- c) grupos de absorção de água;
- d) classes de resistência à abrasão superficial, em número de 5;
- e) classes de resistência ao manchamento, em número de 5;
- f) classes de resistência ao ataque de agentes químicos, segundo diferentes níveis de concentração;
- g) aspecto superficial ou análise visual.

A classificação mais utilizada para as cerâmicas para revestimento, é pela absorção de água, que divide esses materiais em 5, conforme tabela 2.1.

Grupos	Absorção de água (%)	Produto
Ia	< 0,5	Porcelanato
Ib	0,5 - 3,0	Grés
IIa	3,0 - 6,0	Semi-Grés
IIb	6,0 - 10,0	Semi-poroso
III	> 10,0	Poroso

Tabela 2.1 – Classificação das Placas cerâmica para revestimento segundo a absorção de água. (ANFACER, 2002)

Algumas características tecnológicas do produto estão associadas ao corpo da peça (absorção de água, resistência mecânica e expansão por umidade). Outras características estão associadas ao esmalte (como a resistência à abrasão, resistência ao manchamento e limpabilidade). Também existem aquelas características que dependem tanto do corpo da peça como do esmalte (tal como resistência química e resistência a gretagem). (QUINTEIRO, 1996)

Os materiais cerâmicos de revestimento, dada a grande variedade de tipos de produtos, utilizam as mais variadas matérias-primas, algumas típicas de produtos de cerâmica vermelha, outras típicas de produtos classificados como cerâmica branca e outras intermediárias entre um tipo e outro de material cerâmico. (JORDÃO, 1988)

De uma maneira muito genérica, na fabricação de materiais cerâmicos de revestimentos, são usadas matérias-primas:

- Plásticas: argilas, caulim, filito;
- Não plásticas: quartzo, calcita, dolomita, talco, feldspato, feldspatóides.

O revestimento cerâmico pode ter formatos e dimensões variáveis (com extensões que vão de poucos centímetros a mais de um metro e espessuras de 5 a mais de 25 mm). Dureza, resistência à compressão e à flexão e isolante elétrico, são as características mais comuns à maior parte dos materiais cerâmicos. Podem ser ainda antialérgicos, possuindo opções que combinam com grande variedade de acabamentos, móveis e acessórios, são de fácil limpeza e colocação, incombustíveis, higiênicos e antiderrapantes. Por exemplo, para revestir um laboratório químico é preciso que a cerâmica tenha alto nível de resistência á

corrosão química, já um ambiente como uma cozinha industrial pede um revestimento cerâmico com altos níveis de resistência a manchas. Fachadas requerem revestimentos capazes de suportar variações climáticas. Para piscinas é imprescindível que a placa cerâmica tenha pouca ou nenhuma porosidade, o que vai definir seu nível de absorção de água. Ambientes de alto tráfego, como áreas de circulação de shoppings ou supermercados, devem ser revestidos com cerâmica preferencialmente antiderrapante e com alto nível de resistência mecânica e à abrasão. Enfim, a cerâmica é extremamente versátil e pode também ser uma opção decorativa para todos os tipos de ambientes, como áreas comerciais, industriais ou residenciais, áreas secas ou molhadas, internas ou externas, ambientes simples ou sofisticados. **(CERÂMICA ELIZABETH, 2006).**

2.2.1- Porcelanato

Dentro do grupo das cerâmicas de revestimento encontra-se o Grês Porcelanato, ou se preferir, somente Porcelanato. Ainda pode ser chamado de Granito Cerâmico, ou Grês Fino Porcelanato. **(BIFFI, 2002)**



Figura 2.1- Utilização de placas cerâmicas de revestimento na parede (*Quinta de Beau Sejour Benfica-Portugal*)

O porcelanato é a última tendência em produto cerâmico para revestimentos que apresenta características técnicas e estéticas distintas das demais cerâmicas esmaltadas tradicionais.

A denominação grês na terminologia cerâmica indica um material muito compacto, constituído por várias fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea, enquanto porcelanato tem raiz etimológica no termo porcelana, que denomina o material cerâmico mais nobre em evidência e apreciado há séculos (**BELTRAN, et al., 2002**). O produto é fruto de um longo processo de desenvolvimento tecnológico, o qual permitiu a elaboração de material constituído por fases cristalinas de elevada dureza, muito denso e inicialmente, não esmaltado. Tecnicamente, é um material policristalino contendo cerca de 40% de fase vítrea e porosidade residual.

Do ponto de vista industrial, grês porcelanato – que surgiu nos anos 70 – é associado, de um lado, à evolução conceitual e tecnológica de todas as fases do processo produtivo (da reformulação das massas até a definição dos ciclos de queima) e, de outro, ao desenvolvimento das técnicas de coloração e decoração. (**BELTRAN, et al., 2002**).

O desenvolvimento desse tipo de produto foi de grande significado, devido ao fato de ter estendido o uso da cerâmica para locais de domínio das pedras naturais, que possuem resistência à abrasão mais elevada do que produtos cerâmicos esmaltados.

A combinação dos aspectos técnicos e estéticos determina, de fato, a aplicação de uma peça cerâmica, isto é, residencial, comercial e industrial. O grês porcelanato, que originariamente era utilizado somente em aplicações industriais, atualmente tem encontrado uma ampla colocação no setor comercial de tráfego leve. (**OLIVEIRA, 1998**)

O grês porcelanato, por sua grande versatilidade, apresenta também, tipologias distintas em função da utilização, podendo ser: monocores, granitos, variegados, macrogranitos, decorados, rústicos, estruturados, esmaltados, decalgres, pode ser observado na figura 3.1. A diferença de um para o outro está sempre nas cores dos pós atomizados, na maneira de pensar, na aplicação de soluções de sais ou esmaltes, ou no polimento, levigamento, etc. (**BIFFI, 2002**). O que pode ser observado na figura 2.2, a seguir.



Figura 2.2 – Figura ilustrativa de grês porcelanato aplicado em piso, fotografia em uma galeria de museu no vaticano. **(BIFFI, 2002)**

2.2.2. Panorama Mundial e Nacional

Após o desenvolvimento da queima rápida (biqueima e monoqueima), que caracterizou o final dos anos 70 e boa parte dos anos 80, a segunda grande revolução no setor cerâmico deu-se com a concepção do grês porcelanato, um material que surgiu na década de 80 e que, na opinião de muitos, representa a nova fronteira do século XXI. O grês porcelanato, embora nascido para ser um produto sem esmalte, se insere comercialmente, como consequência lógica de sua extrema versatilidade, entre as categorias dos produtos com superfície esmaltada e não esmaltada. No seu emprego sem esmalte, são ressaltadas as características de extrema resistência da superfície que, inatacável aos ácidos, oferece uma completa impermeabilidade e resistência ao gelo. Ressalte-se que o grês porcelanato não esmaltado pode ser levigado e polido apresentando superfícies que se aproximam sempre mais dos mármore e dos granitos, em relação aqueles que apresentam custos mais baixos, mesmo sendo dotado de características técnicas por vezes notavelmente superiores. **(BELTRAN, et al., 2002).**

A produção de cerâmicas não esmaltadas com absorção de água próximo a zero para pequenos formatos não é exatamente uma novidade. Esses produtos eram normalmente recomendados para uso em áreas comerciais e industriais, com pouquíssimas opções de cores. Na versão esmaltada que obedece a exigência de utilizar o produto nas residências, onde há um maior interesse na estética superficial que nas propriedades do produto, o grês porcelanato se presta para oferecer uma superfície revestível com esmaltes de variada natureza e efeito estético. Possui a vantagem de possibilitar a aplicação de revestimentos vitrosos dotados de maior resistência ao desgaste, com a possibilidade de uma vastíssima gama de soluções cromáticas, embora menores do que aquelas obtidas com a tradicional monoqueima, uma vez que a temperatura de queima do produto é mais elevada em relação às placas cerâmicas tradicionais, **(BIFFI, 2002)**.

Relativamente à absorção de água, o grês porcelanato se distingue pelos valores nitidamente mais baixos em relação aos outros tipos de placas cerâmicas. Muitos dos porcelanatos que estão no mercado, possuem uma absorção de água inferior a 0,5% e em muito casos inferior a 0,1%. A absorção de água fornece uma medida de porosidade: quanto mais baixa a absorção de água, tanto menor é a porosidade e após o desenvolvimento da queima rápida (biqueima e monoqueima), que caracterizou o final dos anos 70 e boa parte dos anos 80, a segunda grande revolução no setor cerâmico deu-se com a concepção do grês porcelanato, um material que surgiu na década de 80 e que, na opinião de muitos, representa a nova fronteira do século XXI. O grês porcelanato, embora nascido para ser um produto sem esmalte, se insere comercialmente, como consequência lógica de sua extrema versatilidade, entre as categorias dos produtos com superfície esmaltada e não esmaltada. No seu emprego sem esmalte, são ressaltadas as características de extrema resistência da superfície que, inatacável aos ácidos, oferece uma completa impermeabilidade e resistência ao gelo. Ressalte-se que o grês porcelanato não esmaltado pode ser levigado e polido apresentando superfícies que se aproximam sempre mais dos mármore e dos granitos, em relação aqueles que apresentam custos mais baixos, mesmo sendo dotado de características técnicas por vezes notavelmente superiores. **(BIFFI, 2002)**.

A produção de cerâmicas não esmaltadas com absorção de água próximo a zero para pequenos formatos não é exatamente uma novidade. Esses produtos eram normalmente recomendados para uso em áreas comerciais e industriais, com pouquíssimas opções de cores. Na versão esmaltada que obedece a exigência de utilizar o produto nas residências, onde há um maior interesse na estética superficial que nas propriedades do produto, o grês porcelanato se presta para oferecer uma superfície revestível com esmaltes de variada

natureza e efeito estético. Possui a vantagem de possibilitar a aplicação de revestimentos vitrosos dotados de maior resistência ao desgaste, com a possibilidade de uma vastíssima gama de soluções cromáticas, embora menores do que aquelas obtidas com a tradicional monoqueima, uma vez que a temperatura de queima do produto é mais elevada em relação às placas cerâmicas tradicionais, (BIFFI, 2002). A figura abaixo ilustra o grês.



Figura 2.3-Painel de Azulejos Convento de São Francisco Bahia. “*O uso do material ultrapassou seus objetivos. Com mensagens religiosas ou políticas, seu conteúdo era explícito*”. (SEREZA, *Jornal da Folha*)

Relativamente à absorção de água, o grês porcelanato se distingue pelos valores nitidamente mais baixos em relação aos outros tipos de placas cerâmicas. Muitos dos porcelanatos que estão no mercado, possuem uma absorção de água inferior a 0,5% e em muito casos inferior a 0,1%. A absorção de água fornece uma medida de porosidade: quanto mais baixa a absorção de água, tanto menor é a porosidade e Em 2006, as exportações brasileiras continuaram crescentes. As vendas externas para 129 países de todos os continentes totalizaram US\$ 430 milhões, representando um incremento de 14% em relação a 2005. O volume das exportações em m² também teve desempenho positivo. Desde 2000 as vendas externas cresceram 102%. Em 2006 foram exportados 114,36 milhões de m². Dentre os países que compram os produtos brasileiros, os dez maiores importadores em US\$ são, na seqüência: EUA, Chile, Argentina, África do Sul, Canadá, Paraguai, República Dominicana, Porto Rico, Reino Unido e Costa Rica. Para 2007, as projeções indicam uma expansão da ordem de 12% em US\$ FOB e de 4% em m².

O setor de revestimentos cerâmicos do Brasil é constituído por 94 empresas, com 117 plantas industriais instaladas em 18 estados brasileiros, com maior concentração em São Paulo e Santa Catarina. Segmento produtivo de capital essencialmente nacional, é também

um grande gerador de empregos, com mais de 25 mil postos de trabalho diretos e em torno de 250 mil indiretos, ao longo de sua cadeia produtiva. Os fabricantes brasileiros estão alinhados com a melhor tecnologia disponível no mundo e a quase totalidade de sua produção, em conformidade com as normas internacionais de qualidade. Recentemente, a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), em conjunto com a indústria brasileira, institutos especializados, universidades e representantes dos consumidores, publicou a Norma Brasileira para Porcelanato – **ABNT NBR 15.463 Norma do porcelanato**, primeira iniciativa mundial do gênero que afirma o compromisso da cerâmica brasileira com a qualidade. Uma característica típica da produção brasileira e única no cenário mundial do setor é a utilização de dois processos produtivos distintos em seu parque industrial: a Via Seca e a Via Úmida.

2.3- Situação Geológica da Jazida

Para **Silva et al. (2003)**, a Formação Corda é uma unidade geológica que está inserida na Bacia de Alpercatas, uma das unidades geotectônicas da Província Parnaíba. Esta consiste de quatro sítios deposicionais separados por discordâncias, que dividiram as rochas sedimentares da Bacia do Parnaíba em: Bacia do Parnaíba propriamente dita, Bacia das Alpercatas, Bacia do Grajaú e Bacia do Espigão Mestre, Figura 3.2



Figura 3.2 – Unidades Geotectônicas da Província Parnaíba.

A Bacia das Alpercatas foi denominada por Góes (2002, *apud Silva et al., op.cit.*) para representar uma bacia intracratônica do tipo IF (fratura interior), formada no intervalo Jurássico-Cretáceo, por rochas sedimentares e massas de derrames, tufos e outros materiais vulcânicos, trazidos à superfície através de falhas e formando pilhas. O seu nome é baseado na expressão geomorfológica da serra das Alpercatas, situada na região centro-sudeste do Estado do Maranhão.

Sua área possui cerca de 70.000 km², foi construída por sistema de riftes de direções ENE–WSW e NNE–SSW, preenchidos pela superseqüência jurássica, composta pelas Formações Pastos Bons e Corda (Grupo Mearim) balizadas na base e no topo, respectivamente, pelas Formações Mosquito (Jurássico) e Sardinha (Cretáceo Inferior) de natureza ígnea.

Lima & Leite (1978) com base no conteúdo fossilífero, posicionam esta Unidade no Jurássico Superior, e sugerem um ambiente deposicional flúvio-lacustre com contribuição eólica.

Para **Pontes** (1987), a Formação Corda ocorre nas regiões Sudoeste, Centro-Sul e Sudeste do estado do Maranhão, em uma faixa relativamente contínua desde o rio Tocantins até a margem esquerda do rio Parnaíba.

Litologicamente é formada por duas seções principais:

- A inferior, que, quando em contato com basaltos, inicia-se por arenitos grosseiros à conglomeráticos, arroxeados, contendo blocos de basalto, calcita, sílex e argilito, enquanto que, quando repousa sobre outras litologias, consiste de arenitos finos a médios, exibindo estratificação cruzada e plano-paralela;
- A superior, composta de arenitos arroxeados, de granulação média a grossa, com intercalações de argilitos, siltitos e folhelhos fossilíferos.

O contato inferior com as Formações Mosquito, Sambaíba, Poti, Piauí, Pedra de Fogo e Motuca, é discordante, e com a Formação Pastos Bons é concordante e gradacional. O contato superior com as Formações Codó, Grajaú e Itapecuru, tem caráter discordante.

Para **Silva et al.** (2003), a Formação Corda consiste de arenitos avermelhados com granulometria bimodal, em seqüências separadas por superfícies limitantes onde há a

deposição de argila. O seu ambiente desedimentação é interpretado como sendo de ambiente desértico.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3 - Materiais e Métodos

3.1- Procedimentos Experimentais

Os materiais e a metodologia utilizados, bem como os equipamentos e técnicas de caracterização são apresentadas neste capítulo. No fluxograma, abaixo está contida de uma forma geral, o procedimento utilizado na metodologia.

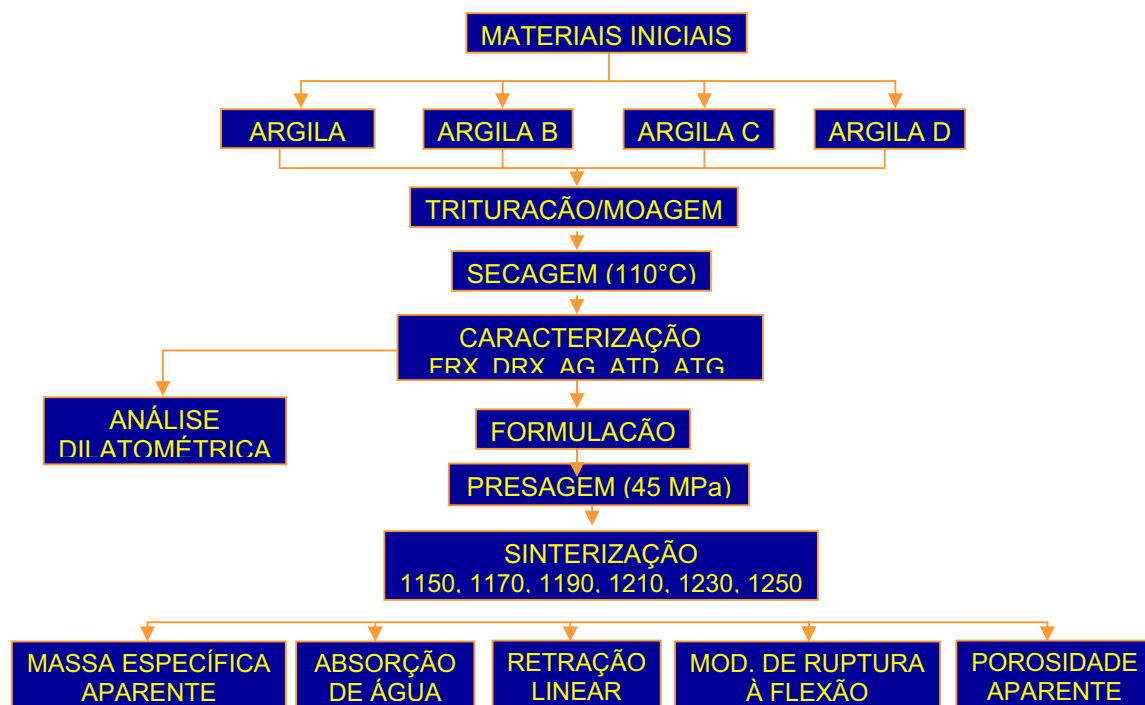


Figura 3.1 - Fluxograma do Procedimentos Experimentais

3.2- Matérias-Primas

Para realização desse trabalho, foram utilizadas quatro amostras oriundas de jazidas da Bacia do Parnaíba na região de Timon - Ma, codificadas como Argila A; Argila B, Argila C e Argila D.

3.3- Caracterização Das Matérias Primas

As matérias-primas utilizadas foram caracterizadas por técnicas de: Análise Química por Fluorescência de Raios-X (FRX); Análise Mineralógica por Difração de Raios-X (DRX); Análises Térmicas por Termogravimetria (DTG) e Termodiferencial (DTA); e Análise Granulométrica (AG).

3.4-Análise Química

A composição química das matérias-primas foi determinada por fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX). Para isso, utilizou-se o equipamento Espectrômetro por fluorescência de raios-X EDX-700 da Shimadzu, alocado nas instalações do Laboratório de Ensaio de Materiais do CTGÁS. Para realizar as análises utilizou-se o método semiquantitativo, numa atmosfera de vácuo. As matérias-primas utilizadas foram moídas até granulometria inferior a 325 mesh (44 μm). Os resultados obtidos são apresentados na forma dos óxidos mais estáveis dos elementos químicos presentes. Por limitação do método, somente elementos entre Na (12) e U (92), na tabela periódica, são detectados.

A perda ao fogo foi obtida através da medida de perda de massa entre 110°C, 1050°C, 1200°C e 1350°C durante o ensaio de termogravimetria. Embora a recomendação para esse resultado seja com aquecimento de até 1000°C ou 1050°C (SANTOS, 1989), optou-se nesse trabalho pelas temperaturas acima, devido ser a temperatura utilizada para queimar os corpos-de-prova.

3.5-Análise Mineralógica

Para analisar a mineralogia das matérias-primas, bem como as fases formadas após a queima dos corpos-de-prova, ensaios de DRX foram realizados com material moído abaixo de 325 mesh (44 μm). O equipamento também está alocado no LABEMAT do CTGÁS e é um XRD-6000 Shimadzu com tubo de Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). A tensão utilizada foi de 40kV e a corrente de 30mA, com varredura de 2° a 80° para 2 θ , com velocidade de 2°/min e passo de 0,02°/passo. A avaliação das fases de cada matéria-prima e produto final analisados foi dada por comparação entre os picos gerados no difratograma com cartas padrões do programa de computador JCPDF, cadastradas no ICDD (Internacional Centre for Diffraction Data).

3.6- Análise Racional

Esta análise foi obtida através de cálculo efetuado pelo programa MIDS com base nos resultados da Fluorescência de Raios X. Foram comprovadas as fases presentes no difratogramas de Raios X

3.7- Análises Térmicas

Para avaliar termicamente as matérias-primas em estudo, utilizou-se o Analisador Termogravimétrico TGA-51H Shimadzu e o Analisador Termodiferencial DTA-50H Shimadzu, ambos alocados no Laboratório de Ensaios de Materiais do CTGÁS. Para os dois tipos de análise, foram utilizadas massas em torno de 15 mg, com granulometria inferior a 325 mesh, sob um fluxo de ar sintético de 50 mL/min. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min aproximadamente entre 27°C e 1200°C. A análise dos resultados e a obtenção da curva derivada da TG denominada DrTG, foram realizadas utilizando-se o programa de computador denominado TA-60, para análises térmicas da Shimadzu.

3.8 - Análise Granulométrica

Para a realização da análise granulométrica foi utilizada a técnica de classificação de partículas por difração a laser. As matérias-primas utilizadas foram moídas em moinho planetário, por 3 horas em velocidade de 230 rpm. O equipamento utilizado foi um Granulômetro à Laser modelo 920L Cilas, alocado no Laboratório de Cerâmica e Metais especiais da UFRN. Utilizou-se para dispersar, 2 g de amostra para 2 ml de detergente neutro em 10ml de água destilada. A dispersão se deu no tempo de 60 segundos em ultrassom. O resultado foi fornecido pelo programa de computador denominado The Particle Expert.

3.9- Propriedades Tecnológicas

As matérias-primas foram moídas e peneiradas em peneira de 200 mesh da ABNT, em seguida foram confeccionados os corpos de prova com dimensões de 6,0cm x 2,0cm x 0,5 e conformados por prensagem. A pressão de compactação utilizada foi de 45 MPa, em seguida foram realizados os ensaios de: RLq e TRF, após secagem a 110°C em estufa por 24 horas e queimado nas temperaturas de 1050 °C, 1200 °C e 1350 °C; e em seguida foram realizados também os ensaios de AA, PA, VA e MEA.

3.10- Formulação das Massas Cerâmicas

Após a caracterização das matérias-primas, todas peneiradas em peneiras de 35 mesh, as massas cerâmicas foram elaboradas a partir de três formulações conforme a Tabela 3.2

Formulações	Argila A (%)	Feldspato(%)	Caulim (%)	Talco (%)	Quartzo(%)
F1	28	45	17	-	10
F2	35	45	17	3	-
F3	28	45	17	3	7

Tabela 3.2 - Formulação das massas cerâmicas

As massas tiveram uma adição de 30% da massa de água e foi moída em moinho de bolas a úmido durante 1,5 h depois de retirada a barbotina, levamos a estufa a 110°C durante 24 h, destorroado e peneirado novamente em peneira de 40 mesh, em seguida misturou-se cada formulação até obter homogeneidade da massa. A fim de substituir a etapa da atomização, as misturas foram passadas em uma peneira de 20 mesh, transformando-as em pequenos aglomerados. Após a granulação, o material obtido foi armazenado em um recipiente plástico vedado, para que não houvesse variação de umidade nas massas.

3.10.1- Preparação dos Corpos-de-Prova

Os corpos-de-prova foram conformados por prensagem, nas amostras utilizou-se uma matriz retangular com punções inferior e superior, fabricada em aço M2. As dimensões da largura, altura e comprimento dos corpos-de-prova obtidos são de 5mm x 20mm x 60mm e aproximadamente 13g de massa. A pressão de compactação utilizada foi de 45 MPa.

3.10.2- Secagem e Queima dos Corpos-de-Prova

Após a obtenção dos corpos-de-prova, estes foram submetidos à secagem em estufa a temperatura de 110 °C, até obter massa constante. Em seguida, os corpos-de-prova secos, foram medidos por paquímetro Starret, com resolução de 0,05mm, em suas três dimensões, altura, comprimento e largura. Também foram pesados em balança analítica, Shimadzu, com 0,0002g de resolução. Esses valores foram utilizados para determinar a densidade à verde

dos corpos-de-prova. O valor do comprimento inicial (Li), de forma isolada, foi utilizado para posterior determinação da retração linear de queima (RLq).

A etapa de queima dos corpos-de-prova foi realizada em um forno à Gás Natural, de marca Grion, alocado nas dependências do CTGÁS. Três temperaturas de queima foram utilizadas: 1050 °C, 1200 °C e 1350 °C. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min e em cada queima, o patamar da temperatura máxima foi de 7 minutos. O resfriamento ocorreu de forma natural, com as amostras dentro do forno desligado, até alcançar a temperatura ambiente.

3.11- Caracterização do Produto Final

Para avaliar as propriedades de cada produto final, foram realizados ensaios de avaliação mineralógica por difração de raios X (DRX), absorção de água (AA), retração linear de queima (RL), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA), tensão de ruptura à flexão em três pontos (TRF) e avaliação do coeficiente de expansão térmica linear por análise dilatométrica (AD). Para os ensaios de absorção d'água (AA), retração linear (RL), massa específica aparente (MEA), porosidade aparente (PA) e tensão de ruptura e flexão (TRF), utilizou-se os corpos-de-prova nas mesmas dimensões, que apresentou após a queima.

3.11.1- Absorção de Água

A absorção de água é a porcentagem, em peso, do valor de água absorvido pelo corpo-de-prova queimado. Esta foi obtida de acordo com **Souza Santos (1989)**. Os corpos-de-prova foram secos em estufa a 110°C por 24 horas e em seguida foram pesados em balança analítica com resolução de 0,0002g. Depois foram submersos em água destilada por vinte e quatro horas. Passado esse tempo, os corpos-de-prova foram removidos e o excesso de água superficial foi retirado com um pano umedecido e novamente foram pesados a fim de calcular o valor de água que cada corpo-de-prova absorveu, de acordo com a Equação (5.1):

$$AA (\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100,$$

Sendo AA a absorção de água em porcentagem; Pu o peso do corpo-de-prova úmido (em g); e Ps o peso do corpo-de-prova seco (em g). Os resultados foram obtidos pela média aritmética de cinco valores em corpos-de-prova distintos.

3.11.2 - Retração Linear

Retração linear é a variação da dimensão linear do corpo-de-prova após a queima, em porcentagem, depois de submetido a condições específicas de temperatura. Valores positivos, indicam que houve retração, negativos, indicam expansão. Os corpos-de-prova foram medidos com paquímetro Starret com resolução de 0,05 mm, e com os valores dos seus comprimentos, calculou-se a retração linear de queima (RL) foi determinada segundo Souza Santos (1989), utilizando-se a seguinte Equação (5.2):

$$RL (\%) = \frac{(L_o - L_f) \times 100}{L_o}$$

Sendo RL a retração linear de queima em porcentagem; Lo o comprimento (em mm) inicial (após secagem) do corpo-de-prova; e Lf o comprimento (em mm) do corpo-de-prova após a queima. Os resultados foram obtidos pela média aritmética de cinco valores em corpos-de-prova distintos.

3.11.3- Porosidade Aparente

A Porosidade aparente (PA) é a medida, em porcentagem, do volume de poros aberto do corpo-de-prova em relação ao seu volume total. O procedimento adotado foi baseado em Souza Santos (1989).

Além das medições realizadas para o cálculo da absorção de água, os corpos-de-prova foram pesados imersos em água, após 24hs submersos, pelo método da balança hidrostática, a fim de se calcular a porosidade aparente. De acordo com a seguinte Equação (5.3), é que se obtém o valor desejado:

$$PA (\%) = \frac{P_u - P_s \times 100}{P_u - P_i}$$

Sendo PA a porosidade aparente em porcentagem; Pu o peso (em g) do corpo-de-prova úmido; Ps o peso (em g) do corpo-de-prova seco (em g); e Pi o peso (em g) do corpo de-prova imerso em água. Os resultados foram obtidos pela média aritmética de cinco valores em corpos-de-prova distintos.

3.11.4- Massa Específica Aparente

A Massa Específica Aparente (MEA) é a massa do corpo-de-prova pelo volume. A MEA foi determinada de acordo com Souza Santos (1989). Utilizando-se a seguinte Equação (5.4), é que se chega à MEA:

$$MEA \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{PA}{AA} = \frac{Ps}{Pu - Pi}$$

Os valores e o procedimento utilizados foram os mesmos dos itens 7.6.2. e 7.6.4. Os resultados foram obtidos pela média aritmética de cinco valores em corpos-de-prova distintos.

3.11.5- Tensão de Ruptura à Flexão

Tensão de ruptura é a tensão necessária para romper um corpo-de-prova, segundo o método proposto por VICAT, através da Equação (5.5) (Vieira, 2004):

$$TRF \text{ (MPa)} = \frac{3F \times L}{2b \times h^2}$$

Sendo F a força aplicada (em N); L a distância entre as duas barras de apoio, (em mm) que foi de 90mm; b a medida da base do corpo-de-prova (em mm); e h a altura do corpo-de-prova (em mm). Os corpos-de-prova foram medidos nas três dimensões e ensaiados pela máquina de ensaios universais da Shimadzu, modelo AG-I com capacidade de 250kN. Para este ensaio utilizou-se a célula de carga de menor capacidade (50kN) e com sensor de carga máxima de 0,5kN, a fim de se obter maior precisão dos resultados.

A tensão de ruptura à flexão (TRF) foi obtida aplicando a Equação (5.5). Os resultados foram obtidos pela média aritmética de cinco valores em corpos-de-prova

distinto.

3.11.6- Análise Dilatométrica

As amostras após queimadas foram submetidas a uma avaliação de sua estabilidade dimensional em função da temperatura. Assim, avaliar uma amostra do ponto de vista de sua dilatação térmica, é submetê-la a uma temperatura, buscando verificar o valor de sua variação linear, em função da faixa de temperatura pela qual a amostra foi submetida. A equação (5.6) utilizada para avaliar o coeficiente de dilatação térmica, segundo a norma **NBR 13818:1997- Especificação e Método de Ensaio**, é

$$\delta \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)} = \frac{l_b - l_a}{l_a} \times \frac{L}{\Delta T}$$

Onde: $\Delta L = l_b - l_a$

$$\Delta T = t_f - t_i$$

Sendo: δ o coeficiente de dilatação térmica linear, expresso em micrômetros por micrômetros e por grau Celsius; l_a é o comprimento inicial do corpo-de-prova expresso em micrômetros; l_b é o comprimento final do corpo-de-prova expresso em micrômetros; L é a variação do comprimento do corpo-de-prova em micrômetros; t_i é a temperatura inicial, em grau Celsius; t_f é a temperatura final, em grau Celsius; e T é a variação da temperatura a que o corpo-de-prova foi submetido, em grau Celsius.

O ensaio foi realizado de acordo com o anexo K da norma acima citada. O equipamento utilizado foi um analisador termomecânico TMA-50 de marca Shimadzu.

As amostras, com dimensões próxima a um cubo com 10 mm de lado, foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min da temperatura ambiente até 1000°C, utilizando atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL. A análise dos resultados foi realizada utilizando-se o programa de computador TA-60, para análises térmicas da Shimadzu.

3.11.7- Análise Microestrutural das Formulações.

A superfície de fratura dos corpos de prova foi analisada empregando-se microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), no sentido de analisar a

composição química elementar pontual das amostras e se obter imagens topográficas e morfológicas da superfície de fratura.

A morfologia da superfície de fratura foi examinada com um microscópio eletrônico de varredura marca PHILIPS, modelo XL30, utilizando-se voltagem de aceleração de elétrons de 20 kV. O objetivo desta análise é de acompanhar as mudanças microestruturais e morfológicas dos corpos de prova queimados em diferentes temperaturas, bem como composições distintas.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4. Resultados e Discussão

4.1. Análise Química

A composição química das matérias-primas utilizadas são apresentada na Tabela 4.1, em percentual mássico.

Óxidos Presentes	Composição Química (% em peso)			
	Argila A	Argila B	Argila C	Argila D
SiO ₂	63,48	57,62	61,69	59,63
Al ₂ O ₃	31,59	36,87	33,13	36,56
K ₂ O	1,47	0,22	0,28	0,22
TiO ₂	1,29	2,17	1,95	1,75
Fe ₂ O ₃	1,14	2,49	2,44	1,28
Na ₂ O	0,35	-	-	-
MgO	0,17	-	-	-
Outros	0,44	0,58	0,45	0,42

Tabela 4.1. - Composição química (% em peso) das amostras.

Todas as argilas se apresentaram como constituintes básicos, os óxidos de SiO₂ e Al₂O₃, esses óxidos juntos são responsáveis pela refratariedade das argilas. O Al₂O₃ existente em uma argila está em sua maior parte combinado, formando os argilominerais, geralmente da caulinita. Quando o teor de Al₂O₃ refratário sílico-aluminoso é superior a 46 % a ABNT classifica-o como aluminoso ou altamente aluminoso; se inferior, é chamado de sílico-aluminoso. Optei pela argila A em virtude da sua menor concentração de Fe₂O₃ e maior percentual de óxidos fundentes.

4.2. – Análise Mineralógica

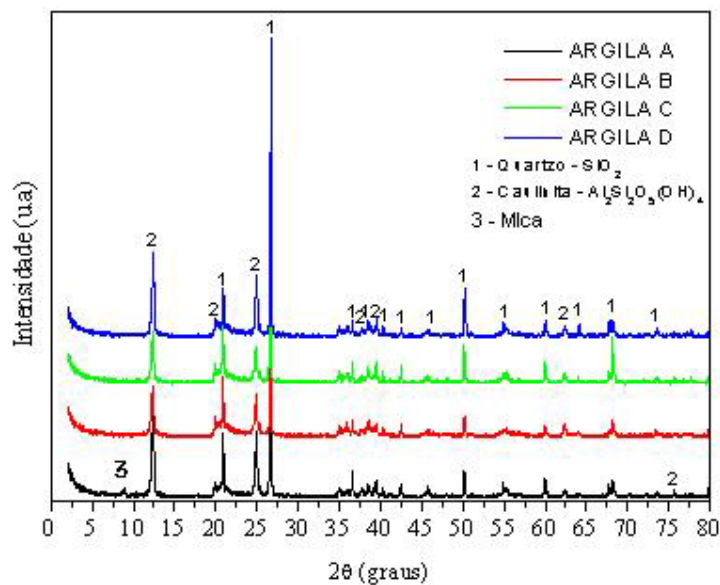


Figura 4.1 – Difratomogramas de raios X das argilas A, B, C e D.

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios X das argilas utilizadas. Observa-se que o argilomineral predominante, para todas as amostras estudadas, é a caulinita, sendo seus picos apresentados de forma bem definida. Além da caulinita, é possível detectar picos característicos do mineral quartzo e mica, o que vem justamente confirmar o resultado da fluorescência de raios X.

4.3 Análise Racional

Esta análise foi obtida através de cálculo efetuado pelo programa MIDS com base nos resultados da fluorescência de raios X e da difração de raios X. Foram quantificadas as fases presentes nos difratogramas, conforme listagem a seguir

Fases Identificadas (%)				
Argilas	Caulinita	Quartzo	Mica	Total
A	63,0	26,0	11,00	100,0
B	86,0	14,0	-	100,0
C	77,4	22,6	-	100,0
D	83,0	17,0	-	100,0

Tabela 4.2 - Análise racional das argilas estudadas.

4.4. Análise Térmica

As figuras 4.2 a 4.9 apresentam os gráficos resultantes da TG e DTA das argilas em estudo. Conforme se pode observar na figura 4.2 a perda de massa mais significativa ocorreu entre as temperaturas de 500°C e 600°C com o percentual de 7,82 % e a maior velocidade de perda de massa se dá a temperatura de 548,36°C, caracterizando o valor de perda ao fogo.

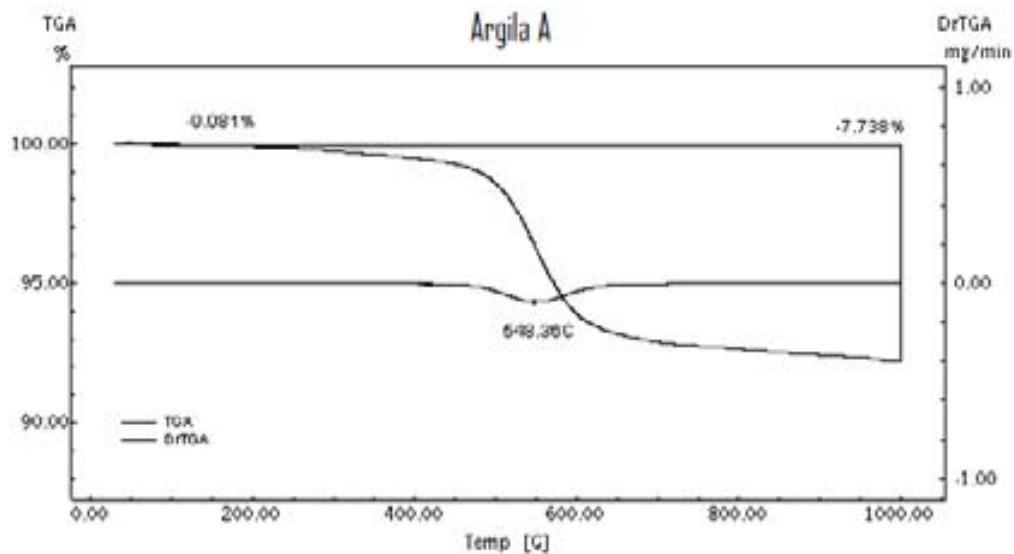


Figura 4.2 – Curva Termogravimétrica (TG) com derivada (DrTG) da Argila A

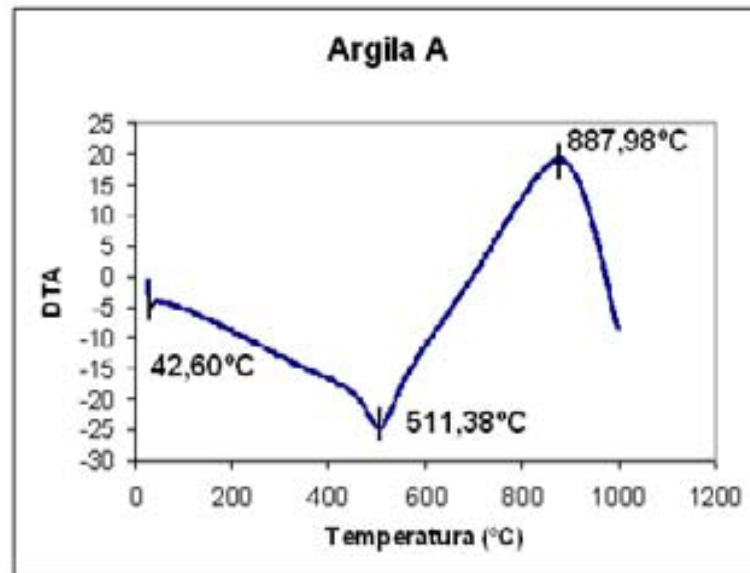


Figura 4.3 – Curva Termodiferencial (DTA) da argila A

Pode-se observar que a curva DTA apresenta picos endotérmicos em torno de 40°C a 120°C associados a eliminação de água residual, picos endotérmicos em torno de 500°C e 600°C, associados a desidroxilação do material argiloso e picos exotérmicos por volta de 850°C e 900°C, associados a nucleação da mulita.

Conforme se pode observar na figura 4.4 nota-se uma perda de massa entre as temperaturas de 30°C a 110°C que caracteriza a perda de água de umidade. Isso se pode comprovar ao observar-se a curva da DTA, que apresenta um pico endotérmico nessa mesma faixa de temperatura, porém a perda de massa mais significativa ocorreu entre as temperaturas de 500°C e 600°C com o percentual de 9,169% e a maior velocidade de perda de massa se dá a temperatura de 539,71°C, caracterizando o valor de perda ao fogo.

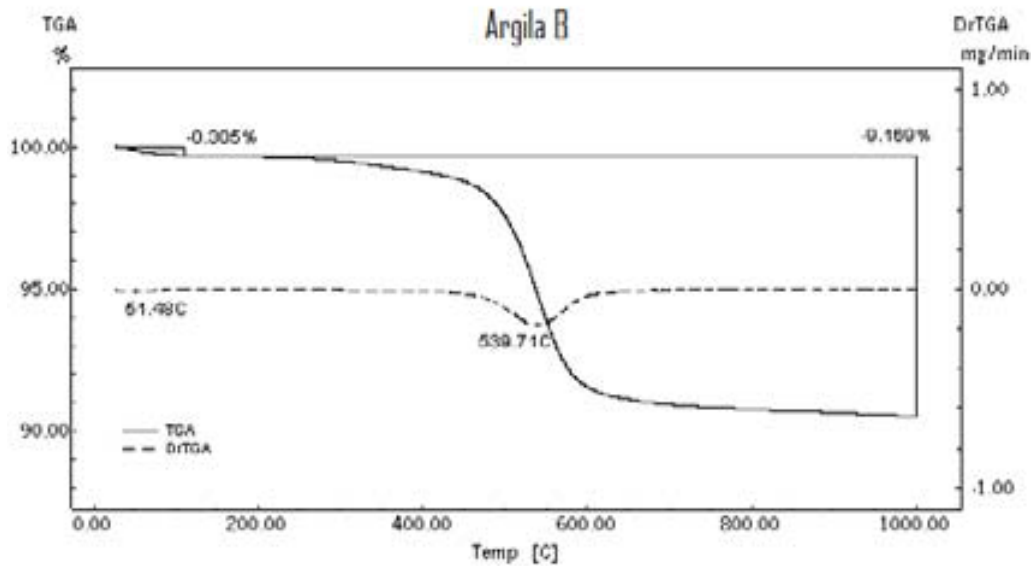


Figura 4.4 – Curva Termogravimétrica (TG) com derivada (DrTG) da Argila B

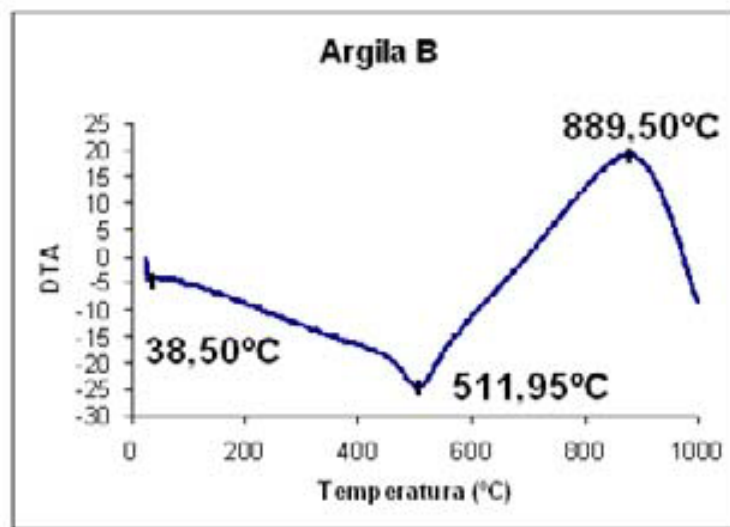


Figura 4.5 – Curva Termodiferencial (ATD) da Argila B

Pode-se observar que a curva ATD apresenta picos endotérmicos em torno de 30°C a 110°C associados a eliminação de água residual, picos endotérmicos em torno de 500°C e 600°C, associados a desidroxilação do material argiloso e picos exotérmicos por volta de 850°C e 900°C, associados a nucleação da mulita.

Conforme se pode observar na figura 4.6 conforme se pode verificar, nota-se uma perda de massa entre as temperaturas de 30°C a 110°C que caracteriza a perda de água de

umidade. Isso se pode comprovar ao observar-se a curva da ATD, que apresenta um pico endotérmico nessa mesma faixa de temperatura, porém a perda de massa mais significativa ocorreu entre as temperaturas de 500°C e 600°C com o percentual de 8,104% e a maior velocidade de perda de massa se dá a temperatura de 553,48°C, caracterizando o valor de perda ao fogo.

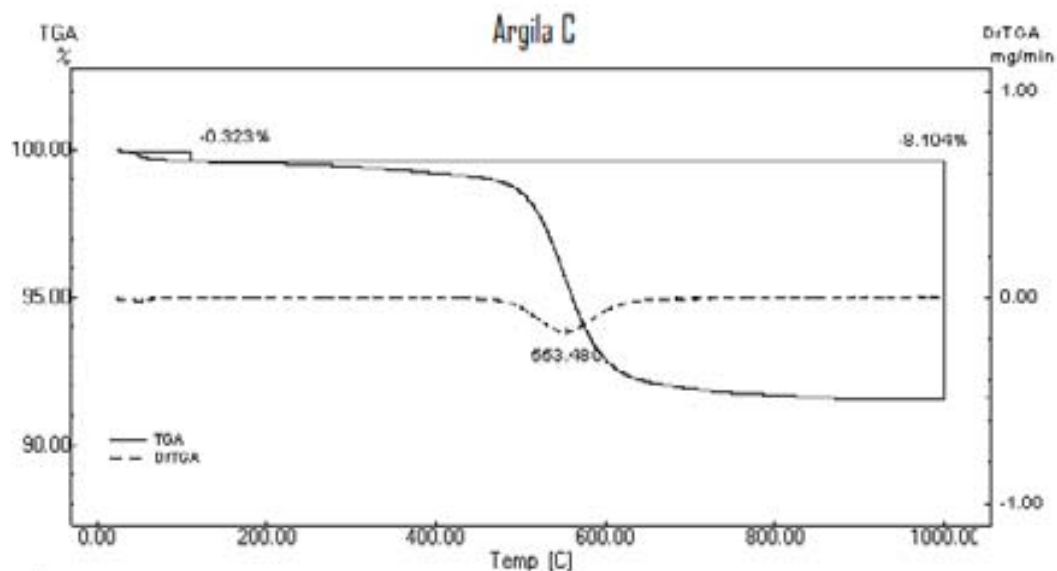


Figura 4.6 – Curva Termogravimétrica (TG) com derivada (DrTG) da Argila C

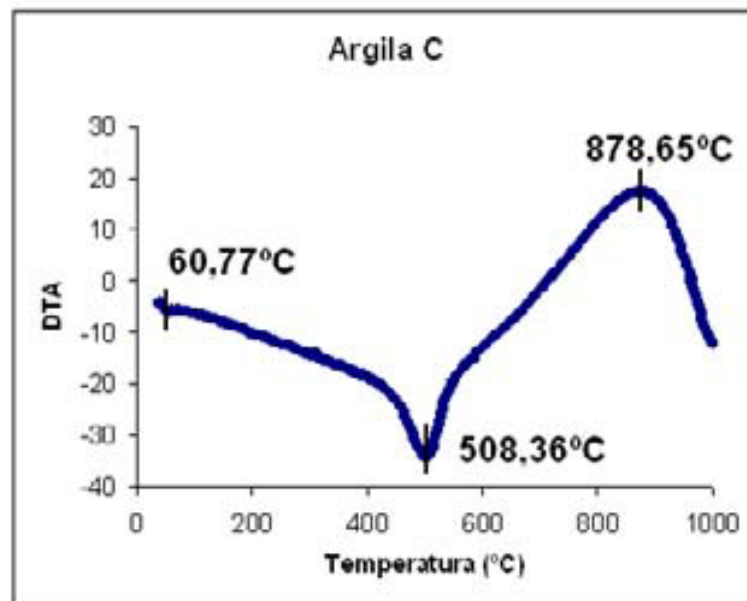


Figura 4.7 – Curva Termodiferencial (ATD) da Argila C

Pode-se observar que a curva ATD apresenta picos endotérmicos em torno de 60°C a 110°C associados a eliminação de água residual, picos endotérmicos em torno de 500°C e 600°C, associados a desidroxilação do material argiloso e picos exotérmicos por volta de 850°C e 900°C, associados a nucleação da mulita.

Conforme se pode observar na figura 4.8, nota-se uma perda de massa entre as temperaturas de 50°C a 110°C que caracteriza a perda de água de umidade. Isso se pode comprovar ao observar-se a curva da ATD, que apresenta um pico endotérmico nessa mesma faixa de temperatura, porém a perda de massa mais significativa ocorreu entre as temperaturas de 500°C e 600°C com o percentual de 8,10% e a maior velocidade de perda de massa se dá a temperatura de 553,48°C, caracterizando o valor de perda ao fogo.

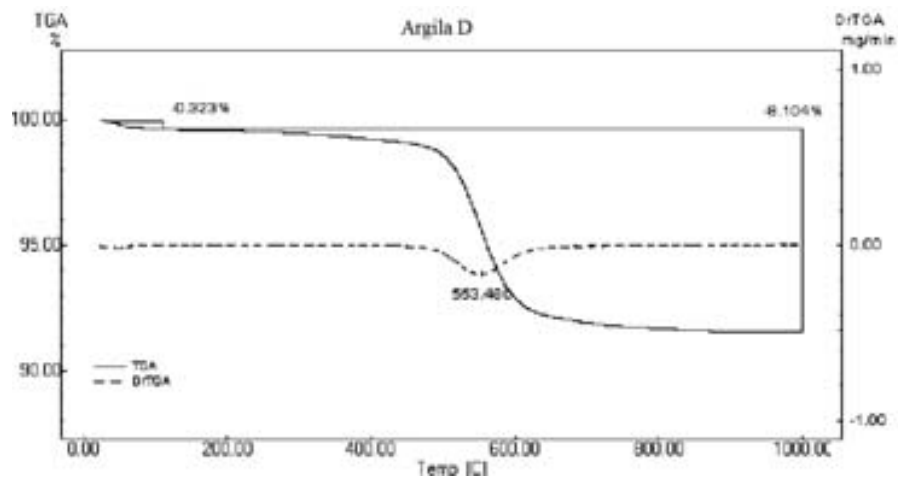


Figura 4.8– Curva Termogravimétrica (TG) com derivada (DrTG) da Argila D

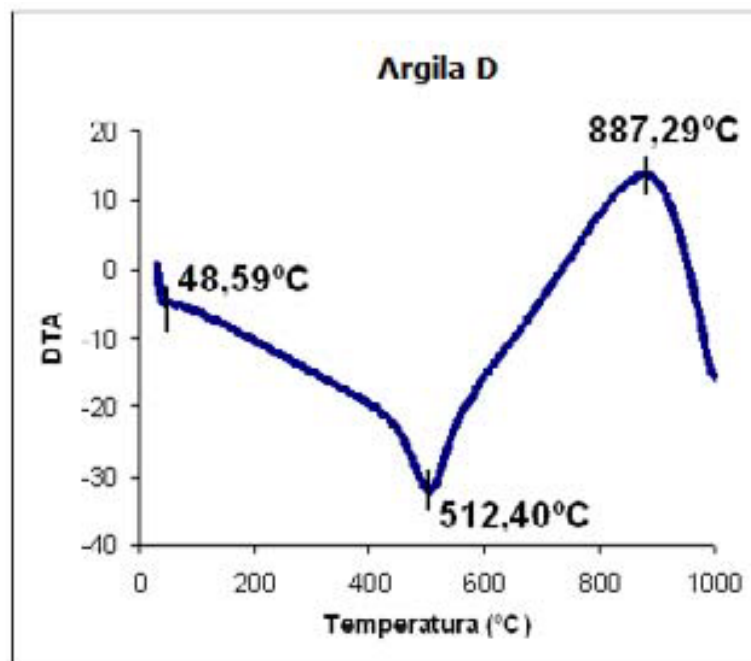


Figura 4.9– Curva Termodiferencial (ATD) da Argila D

Pode-se observar que a curva ATD apresenta picos endotérmicos em torno de 40°C a 110°C associados a eliminação de água residual, picos endotérmicos em torno de 500°C e 600°C, associados a desidroxilação do material argiloso e picos exotérmicos por volta de 850°C e 900°C, associados a nucleação da mulita.

4.5. - Análise Dilatométrica

As Figuras de 4.10 a 4.13 apresentam o comportamento de dilatação térmica linear entre as argilas em estudo.

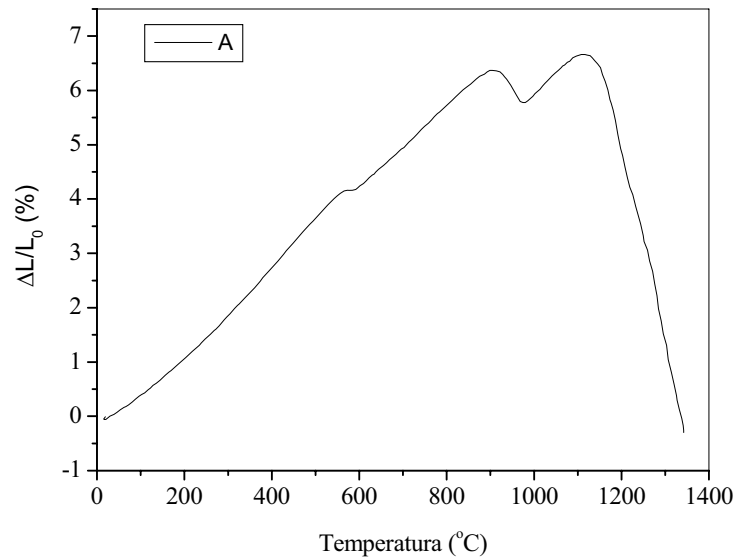


Figura 4.10 – Curva Dilatométrica da Argila A

Inicialmente há uma expansão crescente, em seguida pode-se observar uma brusca expansão em torno de 573°C, a qual pode ser atribuída à expansão de volume produzida pela transformação do quartzo α para o β . Nota-se ainda uma rápida contração a partir de 850°C, a qual está intimamente ligado com a fusão parcial de alguns componentes do material, e daí, por volta de 1100°C acontece a sinterização.

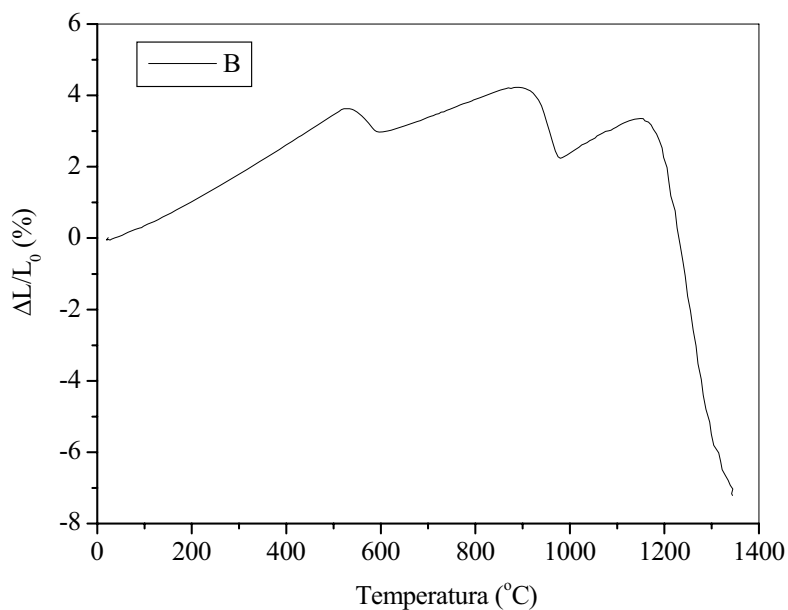


Figura 4.11– Curva Dilatométrica da Argila B

Inicialmente há uma expansão crescente, em seguida pode-se observar uma brusca expansão em torno de 573°C, a qual pode ser atribuída à expansão de volume produzida pela transformação do quartzo α para o β . Nota-se ainda uma rápida contração a partir de 850°C, a qual está intimamente ligada com a fusão parcial de alguns componentes do material, e daí, por volta de 1100°C acontece a sinterização.

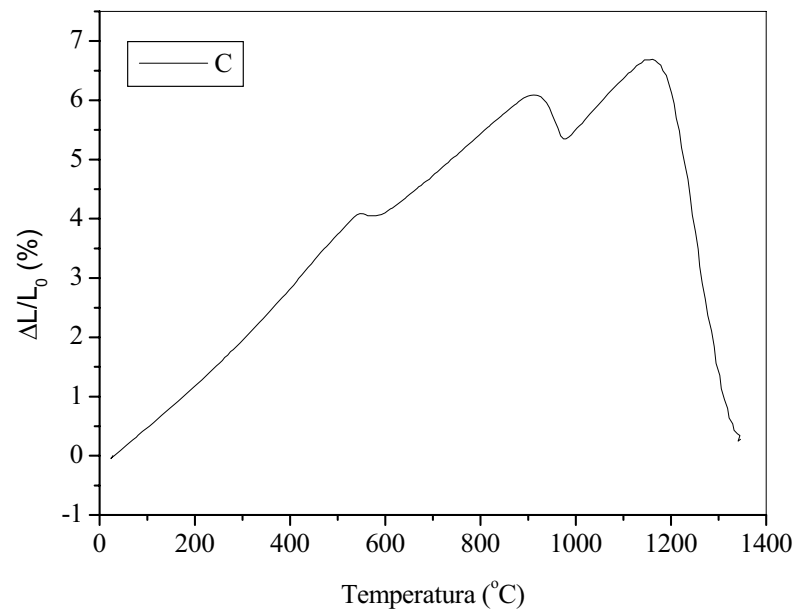


Figura 4.12 – Curva Dilatométrica da Argila C

Inicialmente há uma expansão crescente, em seguida pode-se observar uma brusca expansão em torno de 573°C, a qual pode ser atribuída à expansão de volume produzida pela transformação do quartzo α para o β . Nota-se ainda uma rápida contração a partir de 980°C, a qual está ligada com a formação da metacaulinita.

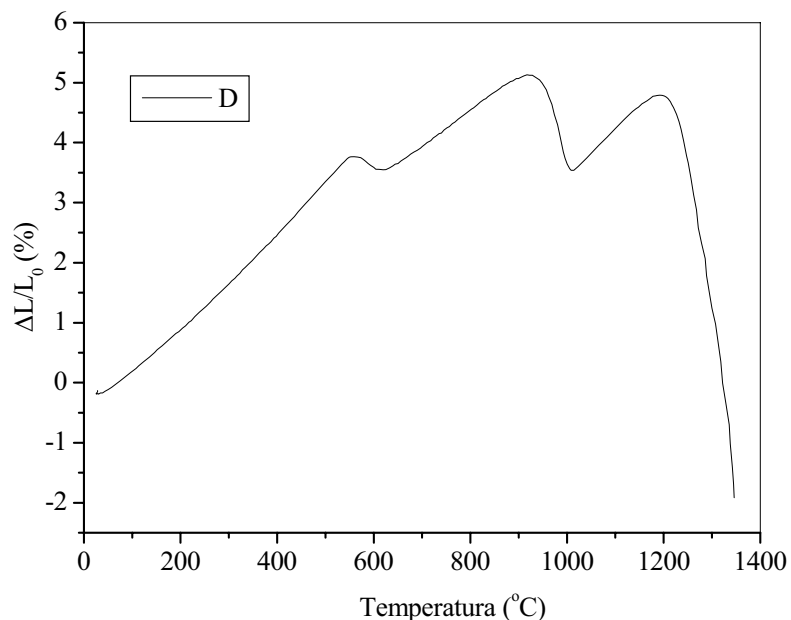


Figura 4.13 – Curva Dilatométrica da Argila D

Inicialmente há uma expansão crescente, em seguida pode-se observar uma brusca expansão em torno de 573°C, a qual pode ser atribuída à expansão de volume produzida pela transformação do quartzo α para o β . Nota-se ainda uma rápida contração a partir de 980°C, a qual está ligada com a formação da metacaulinita.

4.6. Análise Granulométrica

As Figuras de 4.14 a 4.17 apresentam os resultados da análise granulométrica das argilas A, B, C e D, respectivamente.

Pode-se verificar que na argila A a granulometria é de 0,30 μm a 140 μm , argila B de 0,30 μm a 170 μm , argila C de 0,30 μm a 170 μm e a argila D de 0,30 μm a 160 μm . Essa diferença se deu provavelmente, pela predominância do caulim, cuja granulometria é bastante elevada.

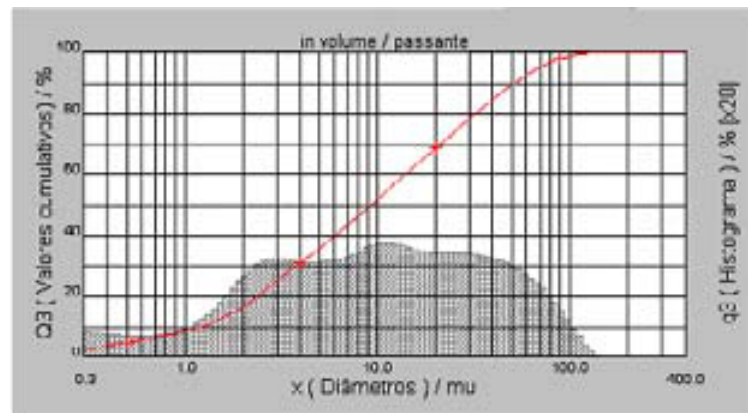


Figura 4.14- Distribuição granulométrica da argila A

O resultado da análise granulométrica para a argila A (Figura 4.14), mostrou que a mesma possui 17% do seu volume em uma granulometria inferior a $2,0\mu\text{m}$, 53% entre $2,0\mu\text{m}$ e $20,0\mu\text{m}$ e 30% acima de $20\mu\text{m}$. O diâmetro médio da amostra A foi de $18,81\mu\text{m}$. É importante salientar que ela detém a maior fração argila, a maior quantidade de siltes, menor quantidade de argila não-plástica e possui também uma distribuição bastante larga.

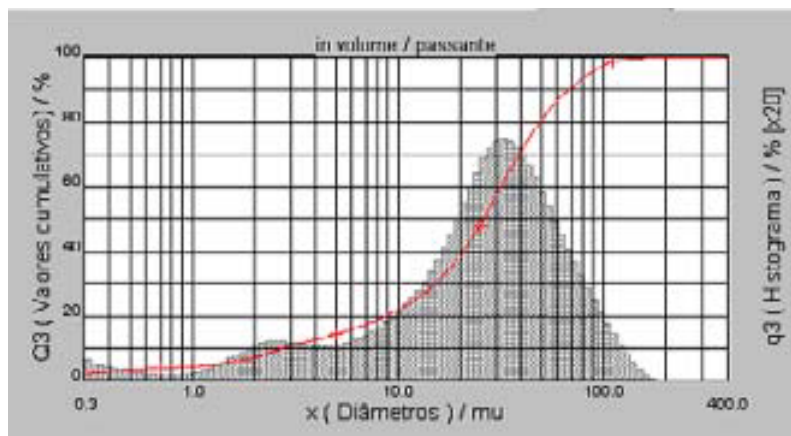


Figura 4.15- Distribuição granulométrica da argila B.

A Figura 4.15 apresenta o resultado da análise granulométrica da argila B, demonstrando que a mesma possui 8% do seu volume em uma granulometria inferior a $2,0\mu\text{m}$, 32% entre $2,0\mu\text{m}$ e $20,0\mu\text{m}$ e 60% acima de $20,0\mu\text{m}$. O diâmetro médio da argila B é de $31,79\mu\text{m}$.

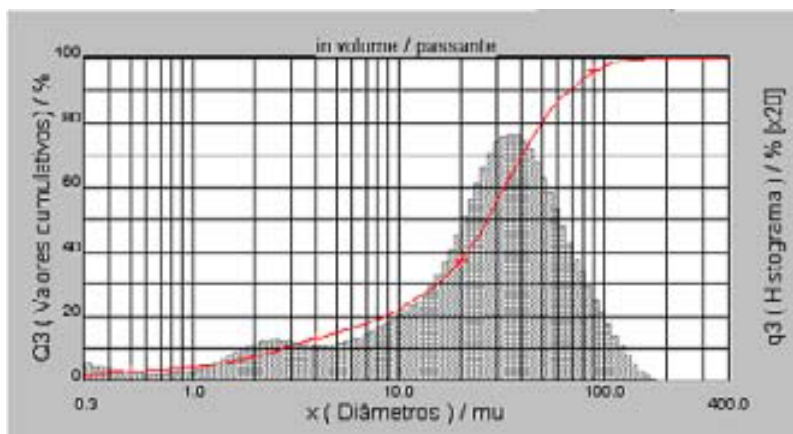


Figura 4.16-. Distribuição granulométrica da argila C

A argila C (Figura 4.16) apresenta uma distribuição granulométrica com 8% do seu volume em uma granulometria inferior a 2,0 μm , 29% entre 2,0 μm e 20,0 μm e 63% acima de 20,0 μm . O diâmetro médio da amostra C é de 32,28 μm .

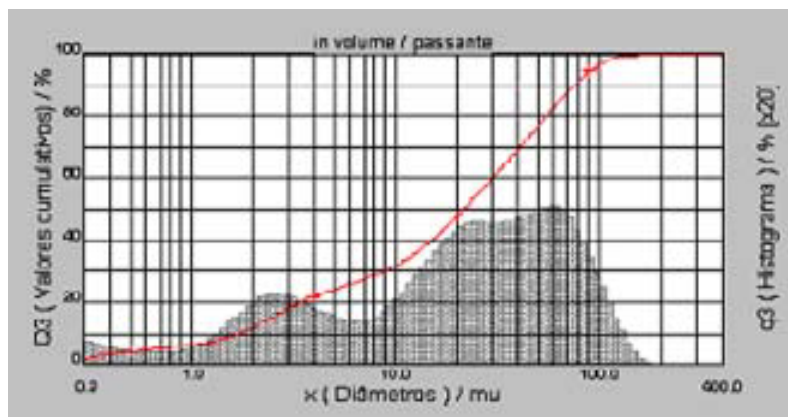


Figura 4.17 Distribuição granulométrica da argila D.

A argila D, conforme se pode verificar na Figura 4.17, possui 12% do seu volume em uma granulometria inferior a 2,0 μm , 35% entre 2,0 μm e 20,0 μm e 53% acima de 20,0 μm e um diâmetro médio de 31,07 μm

Matérias Primas	Distribuição Granulométrica (% volume)			Diâmetro Médio das Partículas
	< 2,0 μ m	2,0 a 20 μ m	> 20 μ m	
A	17	53	30	18,81
B	8	32	60	31,79
C	8	29	63	32,28
D	12	35	53	31,07

Tabela 4.3-Distribuição Granulométrica das argilas utilizadas

4.7. Propriedades Tecnológicas das Matérias-Primas.

Características/Amostra	A	B	C	D
Umidade de Prensagem (%)	7,8	7,2	6,6	6,3
Resíduo retido na peneira n° 325 da ABNT (%)	30,4	63,9	55,6	84,8
Retração Linear a 110°C (%)	0,4	0,7	0,5	0,5
Retração Linear Após Queima a 1050°C (%)	0,6	0,9	0,9	0,7
Retração Linear Após Queima a 1200°C (%)	0,7	1,0	1,0	0,8
Retração Linear Após Queima a 1350°C (%)	0,5	0,9	0,6	-
TRF após secagem a 110°C (kgf/cm ²)	10,4	7,4	8,2	-
TRF após queima a 1050°C (kgf/cm ²)	19,8	13,4	44,0	-
TRF após queima a 1200°C (kgf/cm ²)	18,0	17,0	18,0	-
TRF após queima a 1350°C (kgf/cm ²)	68,8	14,5	23,8	-
Perda ao Fogo a 1050°C (%)	6,7	6,6	7,6	-
Perda ao Fogo a 1200°C (%)	8,7	8,7	9,7	3,0
Perda ao Fogo a 1350°C	11,0	11,8	12,6	-

(%)				
Absorção d'água a 1350°C (%)	10,7	13,9	12,2	-
Porosidade Aparente a 1350°C (%)	18,3	23,8	20,6	-
Mea a 1350°C (g/cm ³)	1,72	1,72	1,70	
Diâmetro médio de partícula (µm)	18,8	31,8	32,3	31,1
Cor (tonalidade) após queima a 1050°C	Branca	Amarela	Amarela	Creme
Cor (tonalidade) após queima a 1350°C	Branca	Amarela	Amarela	Creme

Tabela 4.4 - Resultados dos ensaios físicos-mecânicos

Observou-se que as quatro argilas após prensagem e secas apresentaram baixa retração e baixa resistência mecânica. Após queimadas a 1050°C e 1200°C, não foi possível realizar os ensaios de Absorção de Água, Porosidade Aparente e Massa Específica Aparente, por não ter havido sinterização.

Após queima a 1350°C somente a argila D não apresentou condições para a realização dos ensaios de TRF, Absorção de Água, Porosidade Aparente e Massa Específica Aparente.

4.8. Curva de Gresificação

As tabelas 4.1 a 4.3 apresentam os valores de absorção de água e retração linear de queima em percentagem das amostras sinterizadas nas temperaturas de 1150°C, 1170°C, 1190°C, 1210°C, 1230°C e 1250°C, sob um patamar de 7 minutos.

Formulação	1150°C	1170°C	1190°C	1210°C	1230°C	1250°C
1	10,93	9,72	7,85	6,24	3,89	2,16
2	8,66	7,08	4,20	2,74	1,08	0,83
3	8,95	6,65	4,69	2,09	1,03	0,64

Tabela 4.5 – Absorção de água em (%) para argilas sinterizadas com patamar de 7 min.

Formulação	1150°C	1170°C	1190°C	1210°C	1230°C	1250°C
1	2,10	2,83	3,77	4,79	6,41	7,36
2	3,23	4,51	5,72	7,08	7,55	8,33
3	2,98	4,40	5,38	5,39	7,77	7,78

Tabela 4.6– Retração linear em (%) para argilas sinterizadas com patamar de 7 min

Para a queima de 1150°C, a AA variou de 8,66% na formulação-2 para 10,93% na formulação-A. Já na queima de 1170°C, a formulação-3 absorveu menos água, atingindo 6,65%, enquanto a formulação-1 foi a que mais absorveu, chegando a 9,72%. Já na queima de 1190°C a variação ficou entre as formulações-2 e 1, com 4,20% e 7,85% respectivamente. Na queima de 1210°C a formulação-3 foi a que menos absorveu água com percentual de 2,09% e formulação-1 absorveu mais com o percentual de 6,24%. A formulação-3 na temperatura de 1230°C teve a menor absorção no valor de 1,03%, enquanto que a maior foi na casa de 3,89% e por último na temperatura de 1250°C, a menor absorção ficou com a formulação-3, com a percentual de 0,64%, enquanto a maior ficou com a Formulação-1 com o percentual de 2,16%.

Para a queima de 1150°C, a RL variou de 2,10% na formulação-1, para 3,23% na formulação-2. Para a queima de 1170°C, a formulação-1 retraiu menos, chegando a 2,83%, enquanto a formulação-2 foi a que mais retraiu atingindo 4,51%. Já na queima de 1190°C a variação da retração linear ficou entre as formulações-1 e 2, com os percentuais 3,77% e 5,72%, respectivamente. Na temperatura de 1210°C a retração linear oscilou entre 4,79% da formulação-1 e 7,08% da formulação-2. Na temperatura 1230°C a retração linear foi de 6,41% da formulação-1, portanto retraiu menos e 7,77% da formulação-3, com a maior retração linear e por último a temperatura de 1250°C, quem mais retraiu foi a formulação-2 com o percentual de 8,33% e quem menos retraiu foi a formulação-1 com o percentual de 7,36% .

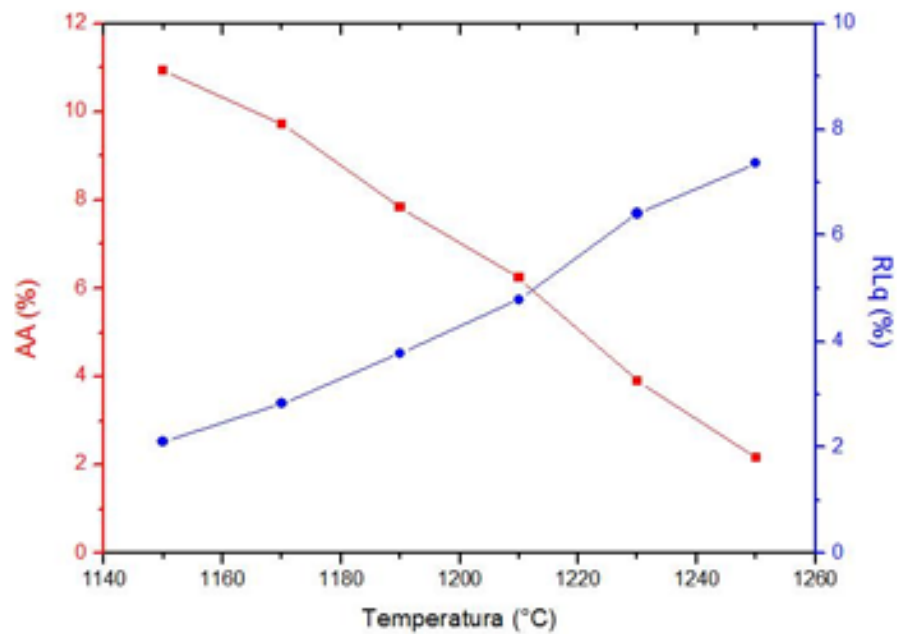


Figura 4.18- Curva de gresificação para a formulação 1.

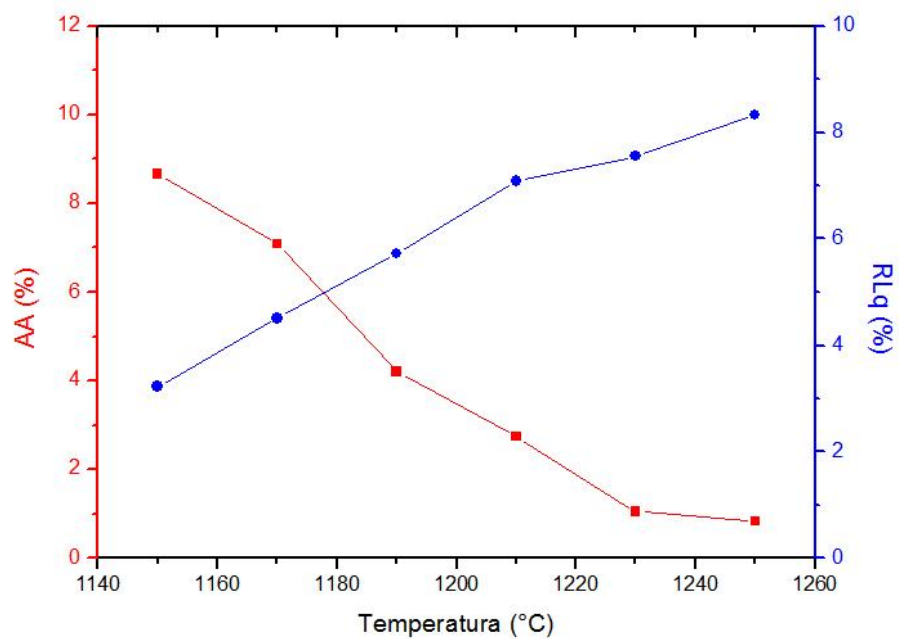


Figura 4.19- Curva de gresificação para a formulação 2.

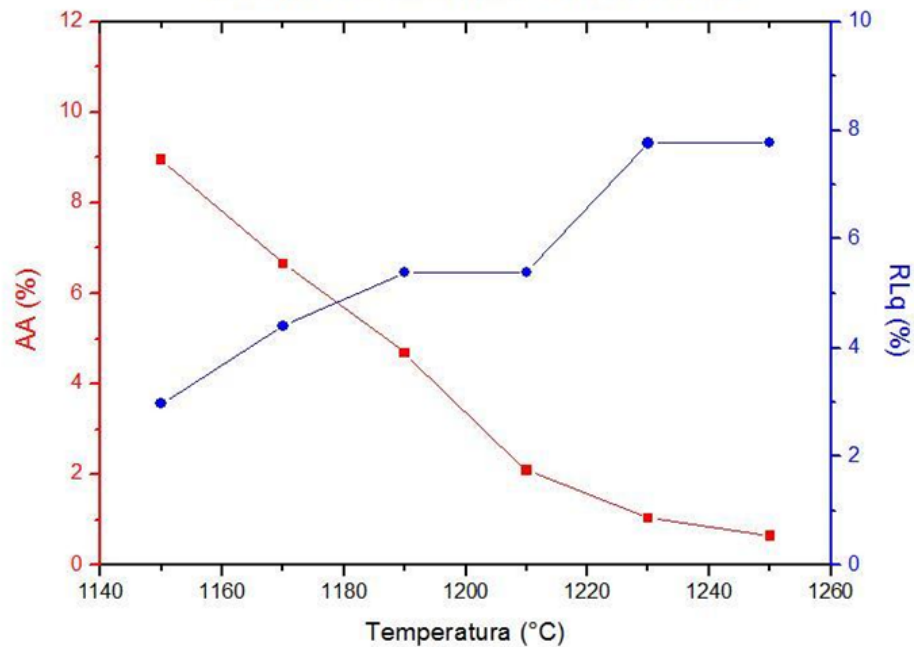


Figura 4.20-. Curva de gresificação para a formulação 3.

4.9. Propriedades Tecnológicas de Queima

4.9.1. Massa Específica Aparente

As figuras 4.21 apresenta o gráfico da massa específica aparente em função da temperatura máxima de queima para um patamar de 7 minutos, das três formulações estudadas.

Nota-se, que a massa específica aparente das formulações nas temperaturas de queima, obteve uma faixa pequena de variação. Na queima entre 1150°C a 1250°C, a MEA da formulação-1 variou de 1,97 g/cm³ a 2,29 g/cm³, da formulação-2 variou de 2,05 g/cm³ a 2,38 g/cm³ e na formulação-3 a MEA foi de 2,03 g/cm³ a 2,39 g/cm³.

Formulação	1150°C	1170°C	1190°C	1210°C	1230°C	1250°C
1	1,97	2,01	2,07	2,13	2,23	2,29
2	2,05	2,11	2,23	2,29	2,38	2,38
3	2,03	2,12	2,20	2,32	2,38	2,39

Tabela 4.7– Massa Especifica Aparente para argilas sinterizadas com patamar de 7 min

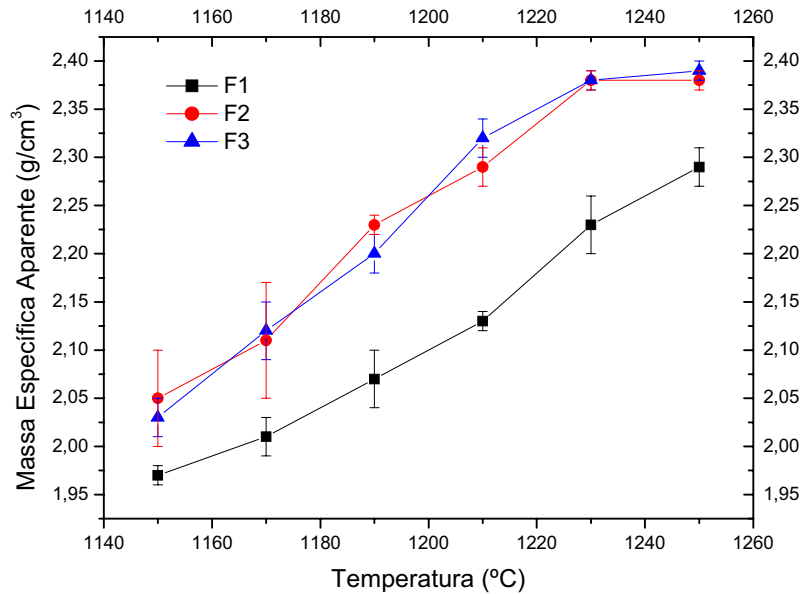


Figura 4.21– Massa Específica Aparente das formulações em função das temperaturas de queima.

4.9.2. Porosidade Aparente

As figuras de 4.22 apresenta o gráfico da porosidade aparente em função da temperatura máxima de queima (1150°C, 1170°C, 1190°C, 1210°C, 1230°C e 1250°C), com um patamar de 7 minutos.

Nota-se que houve uma variação razoável da porosidade aparente entre as formulações, para cada temperatura de queima. Para a queima de 1150°C a 1250°C, a PA variou de 5,05% a 24,13% na formulação-1, na formulação-2 a variação foi de 1,99% a 19,40% e na formulação-3, a variação entre as cinco temperaturas foi de 1,54% a 20,0%.

Formulação	1150°C	1170°C	1190°C	1210°C	1230°C	1250°C
1	24,13	21,64	17,65	14,18	9,01	5,05
2	19,40	16,03	9,78	6,46	2,52	1,99
3	20,0	15,07	10,84	4,95	2,48	1,54

Tabela 4.8– Porosidade Aparente para argilas sinterizadas com patamar de 7 min

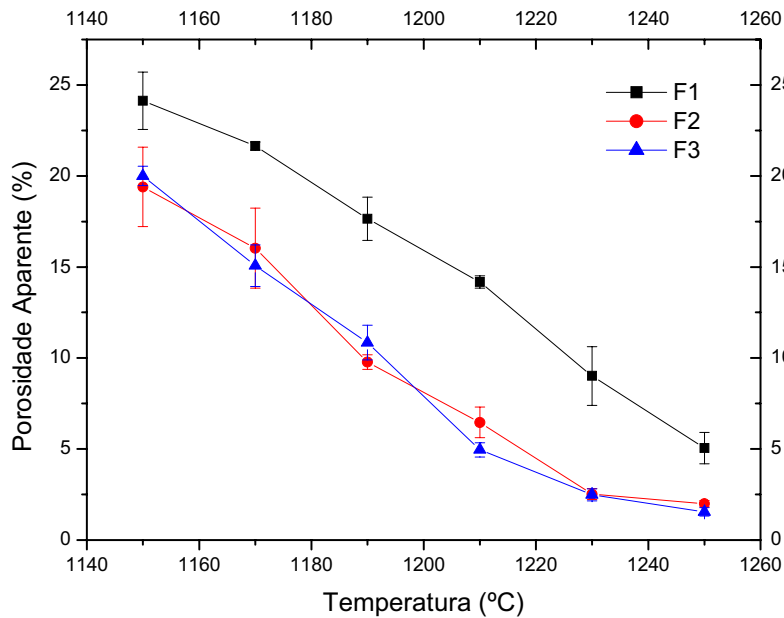


Figura 4.22– Porosidade Aparente das formulações em função das temperaturas de queima.

4.9.3. Tensão de Ruptura a Flexão em 3 Pontos.

As figuras 4.23 apresenta o resultado da TRF em função da temperatura máxima de queima para cada uma das formulações.

Assim como as propriedades de retração linear e massa específica aparente, nota-se que a tensão de ruptura a flexão em 3 pontos aumentou de acordo com o aumento da temperatura máxima de queima.

Formulação	1150°C	1170°C	1190°C	1210°C	1230°C	1250°C
1	8,79	9,72	16,59	15,62	16,57	19,84
2	9,44	11,35	16,67	17,20	22,93	20,78
3	12,07	16,23	18,47	21,61	33,35	24,17

Tabela 4.9-Tensão de Ruptura a Flexão em 3 Pontos das argilas sinterizadas com patamar de 7 min

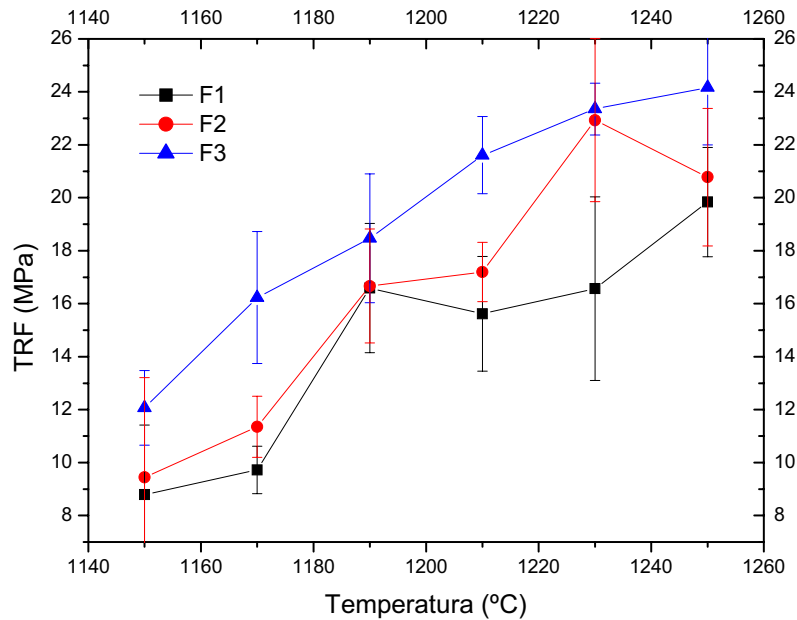


Figura 4.23 – Tensão de Ruptura à Flexão das formulações em função das temperaturas de queima.

4.10. Microscopia Eletrônica de Varredura

4.10.1. Análise Microestrutural da Superfície de Fratura da Formulação 1

As figuras 4.24 a 4.25, apresenta a microestrutura da superfície de fratura da formulação-1 sinterizado a 1250°C. É possível visualizar a morfologia porosa e a topografia bastante irregular e acidentada das superfícies de fratura dos corpos cerâmicos. É possível visualizar cristais de quartzo em meio à cristais de mulita na forma secundária, fases essas que foram comprovadas pela análise de EDS no local, como mostra a figura 4.26. As porcentagens de cada elemento obtidas pela análise de EDS estão expostas na tabela 4.10.

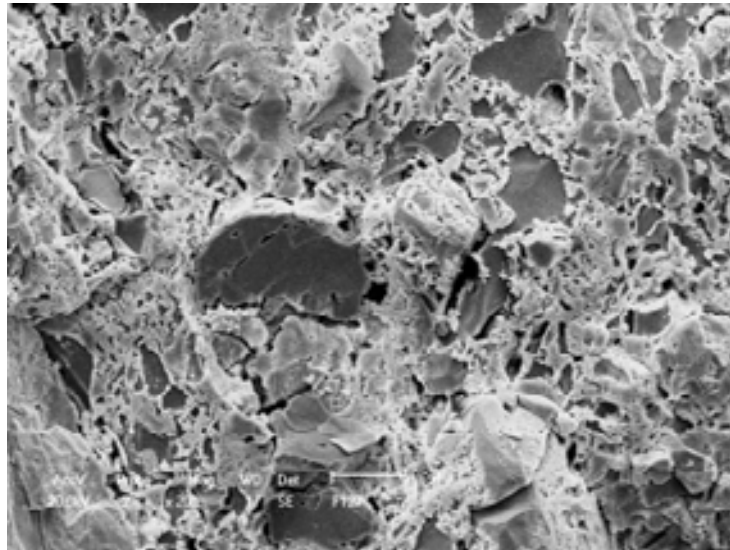


Figura 4.24- Micrografia por MEV da superfície do corpo-de-prova a partir da formulação 1. Aumento 200x.

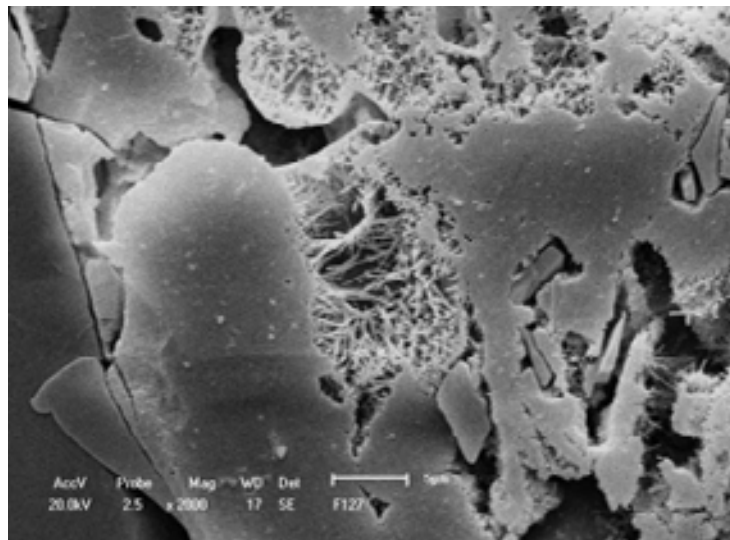


Figura 4.25- Micrografia por MEV da superfície do corpo-de-prova a partir da formulação 1. Aumento 2000x.

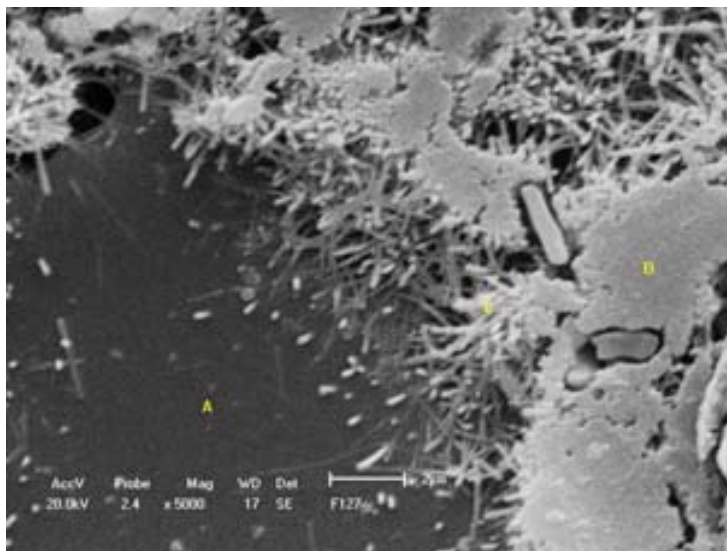


Figura 4.26- Micrografia da formulação F1 e EDS. Aumento 5000x.

Elemento	Ponto A (%)	Ponto B (%)	Ponto C (%)
Carbono	26,34	18,48	19,09
Oxigênio	34,31	52,67	36,29
Sódio	1,31	0,99	-----
Magnésio	0,95	0,62	0,61
Alumínio	7,72	12,62	14,38
Silício	24,59	12,92	22,18
Potássio	4,78	1,12	5,86
Ferro	-----	0,58	1,59
Total	100	100	100

Tabela 4.10-Resultado quantitativo do EDS da formulação F1.

4.10.2. Análise Microestrutural da Superfície de Fratura da Formulação 2

Na Figura 4.28 é apresentada uma ampliação da região indicada na Figura 4.27. Os resultados ratificam a presença de uma intensa formação de cristais aciculares de mulita secundária. Os pontos A e B indicados correspondem aos espectros de EDS apresentados na Figura 4.28. Os resultados de EDS estão em acordo com a morfologia das regiões analisadas. Deste modo, no ponto B fica evidente que a maior quantidade de alumínio está associada a presença de mulita secundária, o ponto A apresenta uma maior quantidade de sílica.

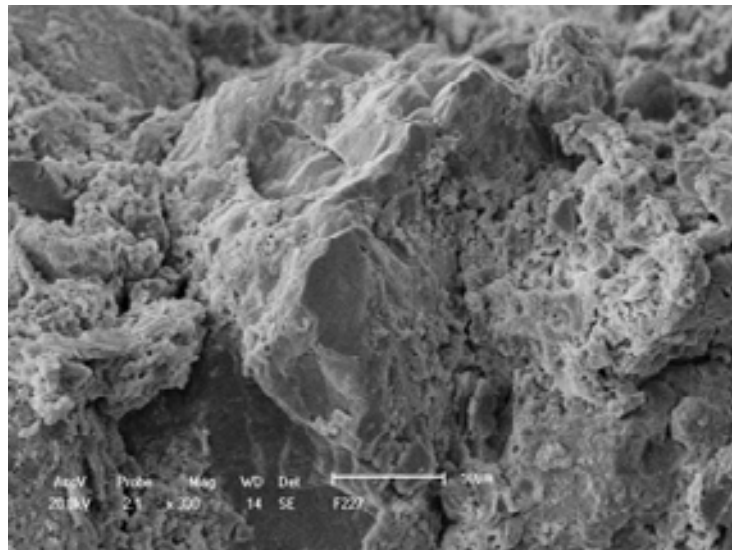


Figura 4.27- Micrografia por MEV da superfície do corpo-de-prova a partir da formulação 2. Aumento 300x.

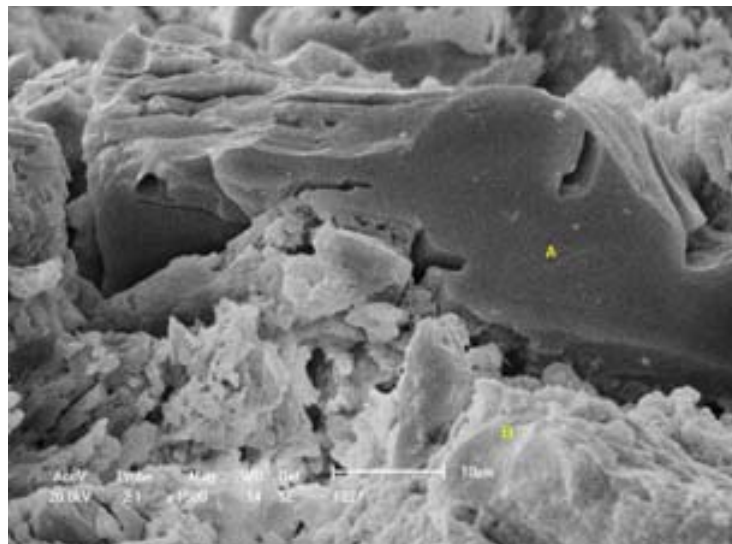


Figura 4.28- Micrografia da formulação F2 e EDS. Aumento 1500x.

Elemento	Ponto A (%)	Ponto B (%)
Carbono	17,85	12,66
Oxigênio	50,31	58,41
Sódio	1,45	0,87
Magnésio	0,57	0,75
Alumínio	7,42	14,88
Silício	17,22	10,38
Potássio	5,18	0,89
Titânio	-----	0,33
Ferro	-----	0,82
Total	100	100

Tabela 4.11- Resultado quantitativo do EDS da formulação F2.

4.10.3. Análise Microestrutural da Superfície de Fratura da Formulação 3

Foi realizado a análise da evolução microestrutural dos corpos-de-prova sinterizados a 1250°C e atacados com ácido fluorídrico(HF) a 2% em água. O ataque foi utilizado para remover parcialmente a fase vítrea e conseqüentemente revelar mais facilmente as fases cristalinas presentes nas amostras. A formulação-3 ilustra a ocorrência de cristais de mulita secundária. Neste caso, as formações de mulita secundária estão sempre associados a uma formação massiva de cristais de mulita primária. Este tipo de ocorrência microestrutural é típico de sistema que desenvolvem pouca fase líquida ou que são submetidos a um patamar de queima muito curto. Nestes sistemas a presença de mulita secundária é observada estritamente em regiões de poros internos com uma interface entre a mulita primária e a fase líquida formada pela fusão de feldspato. A figura ilustra este tipo de ocorrência 4.31

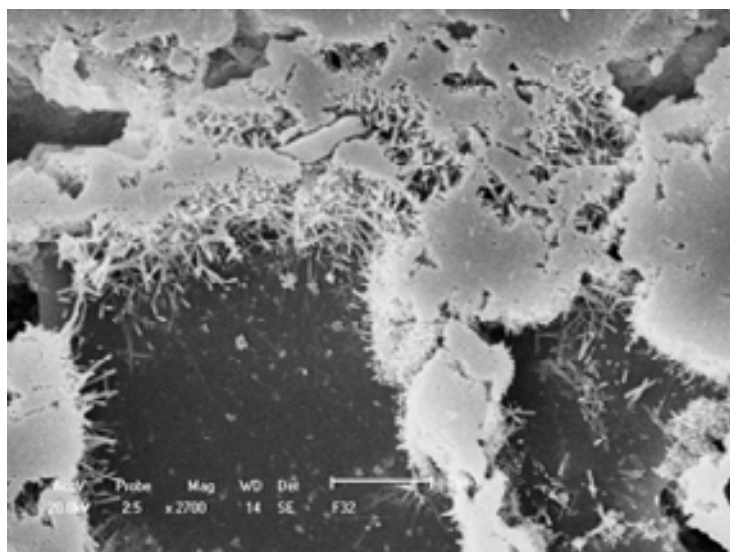


Figura 4.29- Micrografia por MEV da superfície do corpo-de-prova a partir da formulação 3. Aumento 2700x.

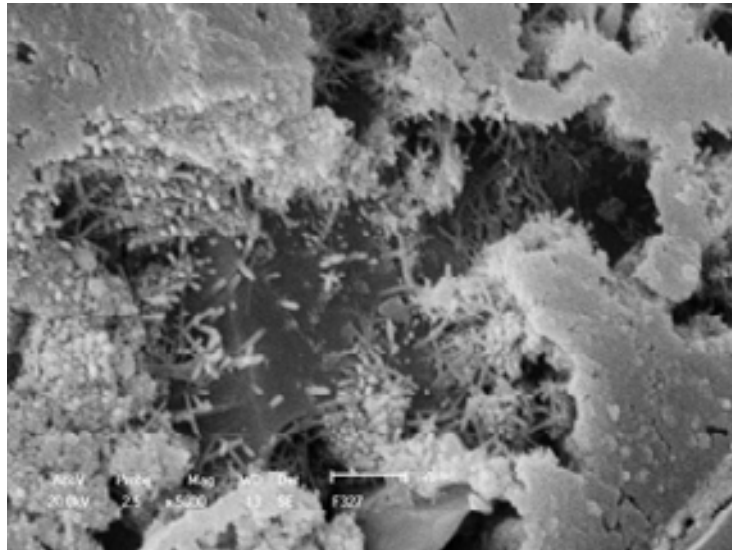


Figura 4.30- Micrografia por MEV da superfície do corpo-de-prova a partir da formulação 3. Aumento 5000x.

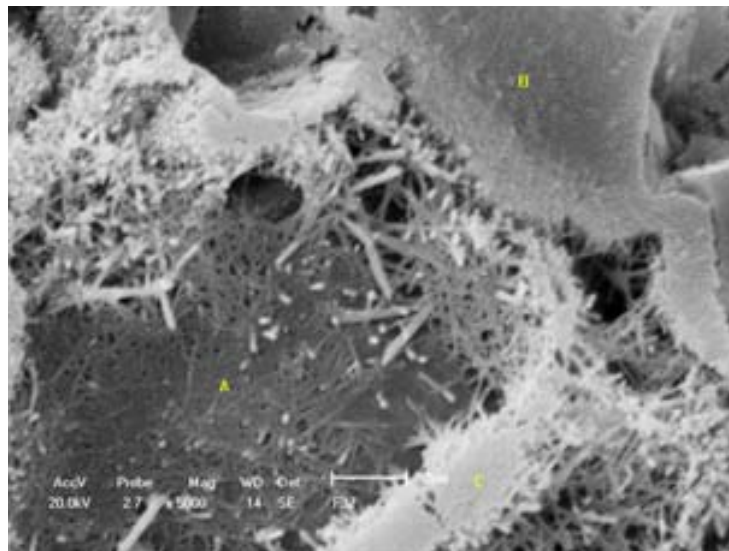


Figura 4.31- Micrografia da formulação F3 e EDS. Aumento 5000x.

Elemento	Ponto A (%)	Ponto B (%)	Ponto C (%)
Carbono	22,46	19,21	21,77
Oxigênio	48,13	53,43	49,27
Sódio	-----	0,84	1,30
Magnésio	-----	0,54	0,70
Alumínio	0,90	8,03	13,05
Silício	28,51	17,73	11,60
Potássio	-----	0,23	2,33
Total	100	100	100

Tabela 4.12- Resultado quantitativo do EDS da formulação F3.

Capítulo 5

Conclusões

5. Conclusões

Tendo como base os resultados obtidos no presente trabalho, as seguintes conclusões podem ser destacadas:

- Todas as argilas se apresentaram como constituintes básicos, os óxidos de SiO₂ e Al₂O₃, esses óxidos juntos são responsáveis pela refratariedade das argilas. O Al₂O₃ existente em uma argila está em sua maior parte combinado formando os argilominerais, geralmente da caulinita.
- Ficou evidenciado que a matéria-prima em estudo é viável tecnicamente e possui grande potencial para ser utilizada na formulação de grés porcelanato, melhorando assim, suas qualidades e propriedades de uma forma geral.
- Os baixos teores de óxido de ferro presentes nas matérias-primas contribuíram para uma cor mais clara das amostras após a queima
- O teor de Al₂O₃ refratário da amostra sílico-aluminoso é superior a 46 % a ABNT classifica-o como aluminoso ou altamente aluminoso. Optou-se pela argila A em virtude de possuir a menor concentração de Fe₂O₃, e o maior percentual de óxidos fundentes.
- Em todas as amostras, queimadas a partir de 1150°C ocorre a mudança de fase da caulinita, transformando-se provavelmente, em fases de SiO₂/alumino-silicatos amorfos, sendo detectadas apenas as fases quartzo e microclínio.
- Na formulação-3 obteve-se o melhor grés a 1210°C com absorção de água de 2,09% e Retração Linear inferior a 5,39%.
- Na formulação-2 obteve-se grés a 1210°C com absorção de água de 2,74% e Retração Linear 7,08%.

- A formulação-2 reduz em até 40°C a obtenção de grês em relação a formulação-1, a qual só é possível a temperatura de 1250°C.
- Na formulação-2 obtemos grês a 1210°C e também a 1230°C, a 1250°C o valor da Retração Linear é superior a 8% admitido para o grês.
- Todas as amostras, queimadas acima de 1150°C apresentaram uma nova fase, a mulita, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$;
- Analisando as curvas de gresificação, pode-se constatar que as massas sinterizadas a 1250°C, foi a que apresentou melhores valores para a gresificação, comparando-se com as outras composições de massa e temperatura, pois, as mesmas apresentaram menores valores para a absorção de água e retração linear.
- As formulações-2 e 3 obtiveram baixa absorção de água quando queimadas à 1250°C, obtendo 0,83% e 0,64% de AA, respectivamente, sem terem passado pelo processo de atomização.

Capítulo 6

Sugestões Para Trabalhos Futuros

6. Sugestões Para Trabalhos Futuros

Neste trabalho realizou-se o estudo de matérias-primas da região da bacia de Parnaíba para obtenção de um produto de maior valor agregado tipo grés porcelanato. Contudo a pesquisa se fixou apenas no âmbito laboratorial, assim, sugere-se outros temas a serem pesquisados a partir dessa dissertação:

1. Realizar testes com formulação de massas com teores mais elevados de talco, buscando assim, melhorar as propriedades obtidas durante a sinterização
2. Avaliação da influência ocasionada por patamares mais elevados nas temperaturas de 1150°C e 1250°C, com 50 e 70 minutos, verificando assim, se há melhora nas propriedades do porcelanato com relação ao patamar de 30 minutos;
3. Fazer uma análise em relação a viabilidade econômica-financeira da produção dessa placa cerâmica de revestimento, desde a seleção da matéria-prima até o processamento de queima, preferencialmente uma energia limpa, de modo a minimizar o custo/benefício.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

ABREU, S. F., Recursos minerais do Brasil. Editora Edgard Blucher Ltda. 1973. v. I.

ANUÁRIO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Revista, Cerâmica Vermelha-2001.

COSIN, S., SANTOS, S. H. E SANTOS, P. S., "Caracterizações e Propriedades de Taguás da Região de Tairú, Jundiá, S. P. - Parte I Propriedades Cerâmicas e Análise Térmica Diferencial", -Apresentado no 37º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais Volume I.

SILVA, N. F., - Estudo da Caracterização Física e Mecânica de Arguas da Região do Vale do Assu, Estado do Rio Grande do Norte. Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica PPGEM, Natal, 1997.

DAMA, J. D. "Manual de Mineralogia", Livro Técnicos e Científicos Editora S/A, Rio de Janeiro, 1976.

ELIAS, X., "A fabricação de Materiais Cerâmicos", Econotermia Cerâmica S.L., Materdepera - Barcelona, 1995.

FERREIRA, H. C. - Caracterização e Aplicação Industrial de Arguas, Caulins e Feldspato do Nordeste Brasileiro (estado da Paraíba e Rio Grande do Norte), Tese de Doutorado, Depto. De Engenharia Química EPUSP, São Paulo, 1972.

FILHO, H. M. — Estudo da gresificação de arguas para uso em cerâmica vermelha município de Ceará-Mirim-RN.

GALDINO, José Nildo, Caracterização das arguas e Otimização do Processo Produtivo da Indústria Cerâmica Santa Rosa, monografia para obtenção do título de Engenheiro Químico, UFRN, Natal, junho de 2001.

GALDINO, J. N., MELO, M. A. F., E MELO, D. M. A., Estudo de gresificação de algumas arguas do Rio Grande do Norte para uso em cerâmica branca, trabalho apresentado na CIENTEC, UFRN, Natal, 1999.

GOMES, Celso Figueiredo , A Argila "o que são e para que serve", Fundação Colouste Gulbenkian, dezembro de 1988.

GOMES, U.U. - Tecnologia dos pós. Fundamentos Aplicações - Natal, UFRN, Editora Universitária, 1993.

GRIM, R. E., Applied Clay Mineralogy, Mcgraw Hill Book Company. London1962

GRIM, R. E., Clay Mineralogy, 1ª Ed., McGraw-Hill Book Co, New York, 1953, 2ª Ed., 1968.

KINGERY, W.D., "Introduction to Ceramic" JohnWiley & Sons, New York, 1960.

SÁNCHEZ-MUNOZ, L., S. da S. Cava, C. A. Paskocimas, E. Cerisuelo, E. Longo, J. B. Corda - Seleção de matérias-primas no desenvolvimento de formulações de massa cerâmicas, Cerâmica, 48 (306) pp 108-113 (2002).

NORTON, Frederick Harwood, Introdução à Tecnologia Cerâmica, Editora Edgars Blucher Ltdae Editora Da Universidade de São Paulo São Paulo, 1973.

NETO, Gilson da Silva - Estudo da Caracterização e gresificação de algumas Arguas do Rio Grande do Norte para uso em cerâmica Branca. Dissertação de Mestrado, UFRN, Natal/RN, 2000.

RICHERSON, D.W. Modern Ceramic Engineering, Mareei Dekker, Inc., 2º Ed., New York, Estados Unidos, 1992.

SANTOS, P. S., BER KAPEZ, I. E SOUZA SANTOS, H.L. Características físico-químicas e cerâmicas de arguas e caulins do nordeste de Pernambuco, Cerâmica, 8(31), 2(1962).

SCHNIEDER, S.J. Engineered Materiais Handbook - Ceramics and Glasses USA, ASM International, V.04.

ZANDONADI, A. R. - Estudo tecnológico d arguas montmoriloniticas brasileiras, Tese de Doutorado do Instituto de Química da USP, São Paulo, 1972.

CORPO TÉCNICO DA CERÂMICA PORTO FERREIRA. Análise Crítica das normas técnicas de revestimentos cerâmicos. Revista Cerâmica Industrial, v. 5, n. 1, p. 7-21, jan/fev, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Informações Técnicas. Disponível em: <http://www.abeceram.org.br> Acesso em: 23 fev. 2004.

FERRARI, K. R. et al. Transformação das matérias-primas do suporte durante a queima de revestimentos cerâmicos. Revista Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 5, n. 2, p. 53-58, mar/abr, 2000.

NORTON, F. H. Introdução à tecnologia cerâmica. Tradução Jefferson Vieira de Souza, São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1973.

BIFFI, G. Defeitos de fabricação das placas cerâmicas. Tradução: Jaime Pedrassani. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil, 2000.

SEZZI, G. Produção e consumo mundial de revestimentos cerâmicos. Revista Cerâmica Industrial, v. 7, n. 5, p. 20-28, set./out. 2002.

BOSCHI, A. O. Uma análise crítica do setor de revestimentos cerâmicos. Revista Cerâmica Industrial, v. 7, n. 2, p. 8-13, mar/abr, 2002.

CALLISTER JR, W. D. Materials science and engineering an introduction, 2nd ed. New York [USA], John Wiley e Sons Inc, 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C-973-88. Water Absorption.

INTERNATIONAL STANDARD FOR ORGANIZATION. ISO 10545 – Parte 3. Ensaio de absorção de água.

BARBOSA JR, J. C. Controle da distribuição de tamanho de partículas cerâmicas no processamento de pavimentos gresificados. Florianópolis, 1997.

185 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Setor de Tecnologia. Universidade Federal de Santa Catarina.

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

LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS. Análises de Argilas. Disponível em <http://www.lamir.ufpr.br/analiseargilas.htm> Acesso em 23 fev. 2004.

SANTOS, P. S. Tecnologia de Argilas: aplicada às argilas brasileiras. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1975. v. 2: Aplicações.

RIELLA, H. G.; FRANJNDLICH, E. U. de C.; DURAZZO, M. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. Revista Cerâmica Industrial, v. 7, n. 3, p. 33-36, mai/jun, 2002.

PIANARO, S. A. et al. Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grés porcelanato. Revista Cerâmica Industrial, v. 9, n.1, p. 33-38, jan/fev, 2004.

CHATTERJEE, A. et al. Efeito da razão entre o feldspato sódico e potássico no desenvolvimento de fases e microestrutura de porcelanatos queimados. Revista Cerâmica Industrial, v. 6, n.1, p. 23-26, set/out, 2001.

VAN VLACK, L. H. Princípios de ciência dos materiais. Tradução: Luiz Paulo Camargo Ferrão. São Paulo: Edgard Blucher, 1970.

KINGERY, W.D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Introduction to ceramics. 2 ed. John Wiley Sons, New York, 1976. 1032 p.

BARSOON, M. W. Fundamentals of ceramics. McGraw-Hill, Singapore, 1997. 670 p.

MOTTA, J. F. M. et al. As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. Revista Cerâmica Industrial, v. 7, n. 1, p. 33-40, jan/fev, 2002.

OLIVEIRA, A. P. N. Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. *Revista Cerâmica Industrial*, v. 5, n. 6, p. 37-47, nov/dez, 2000.

HECK, C. Gres porcelanato. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 4/5, ago/dez, 1996.

BRISTOT, V. M. **Máquinas e equipamentos para cerâmica**. Criciúma: Luana, 1996.

COLÉGIO MAXIMILIANO GAIDZINSKI. **Fotos do processo**. 2003. Um álbum (7 fot.): color.; várias dimensões.

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J.C.C. Moagem em moinho de bolas: Estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. *Revista Cerâmica Industrial*, v.6, n.2, p. 7-11, mar/abr, 2001.

NEGRE, F.; SANCHEZ, E. Avanços no processamento de pós atomizados para a fabricação de revestimentos cerâmicos. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 1/2 jan./abril 1998.

NAVARRO, J. E.; ALBARO, J. L. A.; FUSTER, M. M. **Tecnologia ceramica**. Valencia: Instituto de Quimica Tecnica Universidad de Valencia, [s.n.]. V.2: Pastas ceramicas.

GRUPPO EDITORIALE FAENZA EDITRICE. **Tecnologia ceramica le piastrelle**. Cap. 8: Produzione.

RIBEIRO, M.J.; VENTURA, J. M.; LABRINCHA, J. A. A atomização como processo de obtenção de pós para a indústria cerâmica. **Revista Cerâmica Industrial**, v.6, n.5, set/out, 2001.

DAMIANI, J. C. et al. Coração negro em revestimentos cerâmicos: Principais causas e possíveis soluções. **Revista Cerâmica Industrial**, v.6, n.2, mar/abr, 2001.

ALBARO, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte IV: Extração da peça e resistência mecânica a verde. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 46-50, mar/abr, 2001