



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ANÁLISE COMPARATIVA DO DESEMPENHO TECNOLÓGICO DE MASSAS
INDUSTRIAIS DE PORCELANATO**

PATRICK HENRIQUE

**João Pessoa – Paraíba
Fevereiro – 2023**



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ANÁLISE COMPARATIVA DO DESEMPENHO TECNOLÓGICO DE MASSAS
INDUSTRIAIS DE PORCELANATO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade
Federal da Paraíba para obtenção do Grau de Doutor
em Ciência e Engenharia de Materiais.

Patrick Henrique

ORIENTADORES: Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra - UFPB
Prof. Dr. Agenor De Noni Júnior - UFSC

**João Pessoa – Paraíba
Fevereiro – 2023**

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

H518a Henrique, Patrick.

Análise comparativa do desempenho tecnológico de massas industriais de porcelanato / Patrick Henrique. - João Pessoa, 2023.
145 f. : il.

Orientação: Ricardo Peixoto Suassuna Dutra, Agenor De Noni Junior.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Porcelanato - Composição química. 2. Composição mineralógica. 3. Massas industriais. 4. Microestrutura - Agrupamento. I. Dutra, Ricardo Peixoto Suassuna. II. De Noni Junior, Agenor. III. Título.

UFPB/BC

CDU 645.133(043)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Ata da defesa de Tese de Doutorado apresentada pelo aluno PATRICK HENRIQUE, no dia 24 de fevereiro de 2023.

Às quatorze horas do dia 24 de fevereiro de 2023, pelo link meet.google.com/qcq-prqw-qxm, reuniram-se os membros da banca examinadora composta pelos Professores: Prof. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra (UFPB - Presidente); Prof. Daniel Araujo de Macedo (UFPB - Examinador Interno); Prof^a Lizardra Fernanda Araujo Campos (UFPB - Examinador Interno); Prof. Agenor de Noni Junior (UFSC - Co-orientador e Examinador Externo à Instituição); Prof^a Jucilene Feltrin de Souza (UFSC - Examinadora Externa à Instituição) e Prof. Marcelo Dal Bo (UFSC - examinador externo à instituição) a fim de avaliarem a Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, com título "**ANÁLISE COMPARATIVA DO DESEMPENHO TECNOLÓGICO DE MASSAS INDUSTRIAIS DE PORCELANATO**" de autoria do aluno **PATRICK HENRIQUE**, matrícula 20171005816. A reunião foi aberta pelo Presidente da banca, que deu início aos trabalhos autorizando o candidato a iniciar sua apresentação. Concluídos os trabalhos de apresentação e de arguição, a Comissão Examinadora emitiu o seguinte parecer: o discente foi **APROVADO** devendo fazer as modificações sugeridas pela banca examinadora no prazo de até 90 (noventa) dias. Para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora além do referido discente que apresentou a defesa de seu doutorado.

Documento assinado digitalmente
gov.br RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA
Data: 20/03/2023 08:00:04-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA (UFPB - Presidente)
(Presidente, Orientador)

Documento assinado digitalmente
gov.br DANIEL ARAUJO DE MACEDO
Data: 29/03/2023 10:11:22-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. DANIEL ARAUJO DE MACEDO
(Examinador Interno do Programa)

Documento assinado digitalmente
gov.br LISZANDRA FERNANDA ARAUJO CAMPOS
Data: 22/03/2023 19:57:40-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

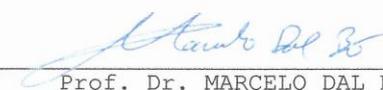
Prof^a. Dr^a. LISZANDRA FERNANDA ARAUJO CAMPOS
(Examinador Interno do Programa)

Documento assinado digitalmente
 Agenor de Noni Junior
Data: 29/03/2023 10:30:21-0300
CPF: ***.980.349-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. AGENOR DE NONI JUNIOR (UFSC - Examinador Externo à
Instituição)
(Examinador Externo à Instituição)



Dr. JUCILENE FELTRIN DE SOUZA
(Examinadora Externa à Instituição)



Prof. Dr. MARCELO DAL BO

(Examinador Externo à Instituição)



PATRICK HENRIQUE

Discente

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom precioso da vida.

À minha família, por seu amor e apoio incondicional.

Ao professor Dr. Ricardo Dutra, por sua orientação cuidadosa e dedicação.

Ao professor Dr. Agenor De Noni Jr., coorientador, amigo e inspiração.

Aos profissionais Bruno Borges Ramos, André Maximiano, Andriago Beloli, Fernando Felipe, Gregory De Luca, Rodrigo Ramos da Silva e Silvia Canever, pelo apoio técnico e colaboração.

Às empresas Eliane Revestimentos Cerâmicos e Elizabeth Revestimentos, por sua contribuição direta ou indireta.

Aos colegas que gentilmente forneceram amostras das massas industriais.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPCEM) da UFPB, pela estrutura e condições oferecidas.

Aos professores Doutores Daniel Macedo, Jucilene Feltrin, Lizandra F. A. Campos e Marcelo Dal Bó, membros da banca avaliadora, pelo tempo e contribuições valiosas.

Minha profunda gratidão a todos.

Dedico esta tese a José Celso Barbosa Jr. (*in memoriam*), cujo talento e paixão pela cerâmica fez acender em mim o fascínio por essa arte. Sua inspiração guiou-me não apenas no ofício de produzir revestimentos cerâmicos, mas também na jornada infinita em busca do saber científico.

“É inteiramente vão o saber que não serve ao sábio.”
O Homem que calculava
Malba Tahan
(Júlio César de Mello e Souza)

RESUMO

O porcelanato é um tipo de material cerâmico para revestimento que surgiu na Itália no final dos anos 70, desenvolveu-se na década seguinte e atingiu um alto desempenho no processo produtivo na década de 90. O Brasil passou a importar o porcelanato da Itália e, só em meados de 1996, começou a produzi-lo. A placa cerâmica tipo porcelanato tem se destacado no mercado por possuir baixa absorção de água e, por consequência, alta resistência mecânica e por apresentar, algumas vezes, semelhanças com rochas naturais. Em geral, as propriedades do produto resultam de baixa porosidade alcançada, devido às condições de processamento do material (alto grau de moagem das matérias-primas, elevada força de compactação e temperatura de sinterização) e ao potencial das matérias-primas na formação de fases líquidas durante a sinterização (elevada densificação). A formulação de massas para a fabricação de produtos cerâmicos é uma etapa de pesquisa associada a muitos testes em escala de laboratório e posteriormente em escala semi-industrial, até o desenvolvimento de uma massa adequada para a produção industrial. Tecnicamente a massa é o que diferencia os revestimentos cerâmicos. Ela é responsável por permitir, mesmo com grau de porosidade muito baixa, a obtenção de produtos em conformidade com as normas vigentes e acima de tudo com aspectos visuais, principalmente planaridade. O objetivo deste trabalho foi avaliar composições de massas industriais usadas na fabricação de porcelanatos quanto à microestrutura, desempenho em processo e propriedades mecânicas, compará-las entre si e com os parâmetros indicados na literatura científica. As massas foram elaboradas e produzidas com matérias-primas disponíveis/viáveis nos respectivos locais de fabricação. As amostras foram submetidas aos ensaios de caracterização física e química. Os resultados permitem identificar a existência de correlações importantes entre as diferentes composições de massas e entre as propriedades analisadas. O teor de caulinita aumenta à medida que o teor de quartzo diminui, demonstrando que existem fórmulas de massa que aportam mais matérias-primas caulínicas e outras com maior quantidade de quartzo, reforçado pela composição química das massas. Observa-se também massas com teores de albíta elevados. Quando isso acontece, fica evidente que os teores de microclínio e as fases que aportam óxidos alcalinos terrosos (talco, dolomita e calcita) diminuem. Os teores de médio e grossos da distribuição de tamanho de partículas variaram entre as amostras das massas industriais de porcelanatos estudadas. Possivelmente, esta observação possa estar, para o caso das amostras estudadas, mais condicionada ao parâmetro do processo de moagem, resíduo de moagem, do que as composições químicas e mineralógicas. Em geral as massas expansíveis apresentaram patamar de queima abaixo de 16 °C. Patamares de queima acima de 16 °C, em geral, as massas não são expansíveis. Este efeito é bem pronunciado para o porcelanato não esmaltado. A fase albíta contribui para a redução dos valores de índice de piroplasticidade ao longo do gradiente de temperatura. Valores de caulinita acima de 20% contribuíram de forma a reduzir os valores do índice da deformação piropástica. Os menores resultados de índice de piroplasticidade estão associados as amostras que reuniram os maiores teores de albíta e caulinita e menores do agrupamento [Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita].

Palavras-chave: porcelanato; massas industriais; composição química; composição mineralógica; microestrutura; agrupamento.

ABSTRACT

Porcelain tile is a type of ceramic coating material that emerged in Italy in the late 1970s, developed over the following decade, and reached high performance in the production process in the 1990s. Brazil began importing porcelain tile from Italy and only started producing it domestically around 1996. Porcelain ceramic tiles have stood out in the market due to their low water absorption and, consequently, high mechanical strength, as well as their occasional resemblance to natural stone. Generally, the product's properties result from the low porosity achieved through material processing conditions (such as high degree of raw material grinding, high compaction force, and sintering temperature) and the potential of raw materials to form liquid phases during sintering (resulting in high densification). The formulation of mixtures for ceramic product manufacturing is a research stage associated with numerous tests at laboratory scale and later at semi-industrial scale, until a suitable mixture for industrial production is developed. Technically, the mixture is what differentiates ceramic tiles; it allows for the creation of products that, despite very low porosity, meet current standards and, above all, possess desirable visual aspects, especially flatness. The aim of this work was to evaluate industrial mixtures used in the production of porcelain tiles regarding microstructure, process performance, and mechanical properties, to compare them among themselves and with the parameters indicated in scientific literature. The mixtures were formulated and produced using raw materials available or viable in their respective manufacturing locations. The samples were subjected to physical and chemical characterization tests. The results reveal the existence of significant correlations between the different mixture compositions and the properties analyzed. The kaolinite content increases as the quartz content decreases, demonstrating that there are mixtures with a higher proportion of kaolinitic raw materials and others with more quartz, as reinforced by the chemical composition of the mixtures. High albite content was also observed in some mixtures. When this occurs, it becomes evident that the levels of microcline and phases containing alkaline earth oxides (such as talc, dolomite, and calcite) decrease. The medium and coarse contents of the particle size distribution varied among the industrial porcelain tile mixtures studied. For these samples, this observation may be more related to grinding process parameters, such as milling residue, than to chemical or mineralogical compositions. Generally, expandable mixtures had a firing threshold below 16 °C. Firing thresholds above 16 °C typically corresponded to non-expandable mixtures. This effect is more pronounced for unglazed porcelain tiles. The albite phase contributes to reducing the values of the pyroplasticity index along the temperature gradient. Kaolinite content above 20% also contributed to reducing pyroplastic deformation index values. Lower pyroplasticity index results are associated with samples that combined higher albite and kaolinite contents and lower levels of the [Microcline + Dolomite + Calcite + Talc + Hematite] group.

Keywords: Porcelain; industrial masses; chemical composition; mineralogical composition; microstructure; cluster.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	20
1.1	Objetivos	22
1.2	Justificativa e Originalidade.....	22
1.3	Estrutura da tese	23
2	Refinamento Rietveld e Análise Racional para determinação de composição mineralógica de formulações de massa	24
2.1	Fundamentação Teórica.....	24
2.1.1	Matérias-primas para massa.....	24
2.1.2	Formulação de massa para porcelanatos	27
2.1.3	Composição Mineralógica	28
2.1.4	Análise Térmico Diferencial (ATD) / Termogravimétrica (TG).....	30
2.2	Procedimento Experimental	31
2.2.1	Materiais	31
2.2.2	Métodos	31
2.2.3	Técnicas Estatísticas Aplicadas	32
2.2.3.1	Regressão Multivariável.....	32
2.2.3.2	Análise Estatística Multivariada.....	32
2.3	Descrição do procedimento de Refinamento Rietveld com Análise Racional	33
2.4	Resultados e Discussão	36
2.4.1	Refinamento Rietveld com análise racional	36
2.5	Considerações finais do capítulo	52
3	Estudo da correlação entre propriedades a seco, composição mineralógica e distribuição de tamanho de partícula de massas industriais de porcelanato	53
3.1	Fundamentação Teórica.....	53
3.1.1	Efeito da plasticidade	53
3.1.2	Efeito da distribuição do tamanho de partículas	53
3.1.2.1	Fatores que afetam o empacotamento de partículas	56
3.1.3	Efeito da mineralogia	59
3.2	Procedimento Experimental	60
3.2.1	Materiais e método	60
3.3	Resultados e discussão.....	60
3.3.1	Análise da influência da composição mineralógica sobre a distribuição de tamanho de partículas	60

3.3.2	Análise da influência da composição mineralógica sobre a densidade aparente e a resistência mecânica a flexão a seco.....	62
3.3.3	Análise da influência da distribuição de tamanho de partículas sobre a densidade aparente e a resistência mecânica a flexão a seco.....	64
3.4	Considerações finais do capítulo.....	66
4	Correlação entre a composição química e mineralógica e o desempenho da sinterização de massas industriais de porcelanato.....	67
4.1	Fundamentação Teórica.....	67
4.1.1	Sinterização.....	67
4.1.1.1	Sinterização em estado sólido	68
4.1.1.2	Sinterização com presença de líquido reativo	68
4.2	Procedimento Experimental.....	69
4.2.1	Materiais e Método.....	69
4.3	Resultados e Discussão.....	70
4.3.1	Diagrama de gresificação	70
4.3.2	Análise dos resultados de densidade aparente (Dap.) pós queima.....	73
4.3.3	Correlação com a composição química e mineralógica	77
4.3.3.1	Efeito sobre o resultado de retração linear (RL)	77
4.3.3.2	Efeito sobre o resultado da densidade aparente pós queima (DAPQ).....	78
4.3.3.3	Efeito sobre o patamar de queima (PQ).....	79
4.4	Considerações finais do capítulo.....	81
5	Efeito da composição química e mineralógica sobre a microestrutura, deformação piropoplástica e resistência mecânica de massas industriais de porcelanato.....	82
5.1	Fundamentação Teórica.....	82
5.2	Procedimento Experimental.....	85
5.2.1	Materiais e método.....	85
5.3	Resultados e Discussão.....	86
5.3.1	Varição do índice de piropoplaticidade com a absorção de água.....	87
5.3.2	Matriz de correlações	89
5.3.3	Análise das Microestruturas Formadas	93
5.3.4	Composição de Fases Formadas	96
5.4	Considerações finais do capítulo.....	100
6	Conclusão.....	101
	Referências	103
	APENDICE	107

Anexo A - Tabelas	107
Anexo B – Micrografias das amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado.....	111
Anexo C – Curvas de distribuição de tamanho de partículas.....	118
Anexo D – Diagramas de gresificação.....	137

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Fluxograma do procedimento de cálculo usado para refinar as composições mineralógicas.	35
Figura 2.2: Gráfico de dispersão Na_2O X $[\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}]$ para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e porcelanato não esmaltado (b).....	51
Figura 2.3: Correlação entre SiO_2 e Al_2O_3 das composições.	51
Figura 3.1: Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência do empacotamento.	55
Figura 3.2: Relação qualitativa existente entre densidade relativa e o arredondamento relativo para empacotamentos monodispersos aleatórios de partículas.	56
Figura 3.3: Dependência da densidade relativa de empacotamento em função da composição, para misturas de partículas de formato esférico e irregular.	57
Figura 3.4: Densidade da placa cerâmica em função do conteúdo de caulinita	57
Figura 3.5: Densidade de empacotamento máximo (77% agregados grossos) em função da relação entre os tamanhos de partículas para misturas bimodais de partículas minerais.....	58
Figura 3.6: Morfologia das partículas.	58
Figura 3.7: Gráfico de frequência para densidade aparente seco das amostras de porcelanato esmaltado (a) e porcelanato não esmaltado (b).....	62
Figura 3.8: Diagrama de dispersão dos resultados de resistência mecânica a flexão seco <i>versus</i> densidade aparente seco das amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).	64
Figura 3.9: Diagrama triaxial da distribuição de tamanho de partículas das amostras de porcelanato esmaltado (a) e porcelanato não esmaltado (b).....	65
Figura 4.1: Diagrama de gresificação de massas industriais de porcelanato esmaltado (G) com comportamento expansível GB3 (a); GB16 (b) e não expansível GB13 (c); GI4 (d).	71
Fonte: Autor, (2023)	71
Figura 4.2: Diagrama de gresificação de massas industriais de porcelanato não esmaltado (U) com comportamento expansível UB1 (a); UB3 (b) e não expansível UB2 (c); UI2 (d)	72
Figura 4.3: Representação dos comportamentos das massas industriais de porcelanato esmaltado (G) para variação da D_{ap} . Pós queima <i>versus</i> Variação da Absorção de Água.	73
Figura 4.4: Representação dos comportamentos das massas industriais de porcelanato esmaltado (G) para variação da D_{ap} . Pós queima <i>versus</i> Variação da Absorção de Água.	74
Figura 4.5: Variação das temperaturas de atingimento da absorção de água e temperatura de máxima densidade pós queim ($T_{AA} - T_{\text{maxD}}$) <i>versus</i> Patamar de Queima (PQ) para amostras das massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).	76
Figura 4.6: Diagrama triaxial albita <i>versus</i> agrupamento <i>versus</i> caulinita para o resultado de retração linear (RL) de massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).	78
Figura 4.7: Diagrama triaxial albita <i>versus</i> agrupamento <i>versus</i> caulinita para o resultado de densidade aparente de queima (DAPQ) de massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).	79

Figura 4.8: Efeito do teor de albита (a, c), caulinita (e, f) e do agrupamento [Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita] (b, d) no patamar de queima para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado e não esmaltado.	80
Figura 5.1: Representação do comportamento do corpo de prova antes (a) e após a queima (b)	85
Figura 5.2: Variação das temperaturas de atingimento da absorção de água ($G \leq 0,5\%$ e $U5\%$ e $U \leq 0,1\%$) e temperatura de máxima densidade pós queima ($T_{AA} - T_{maxD}$) versus índice de piroplasticidade (IP) para amostras das massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).	86
Figura 5.3: Índice de piroplasticidade (IP) versus Patamar de queima (PQ) para amostras das massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).	87
Figura 5.4: Variação do IP com a absorção de água para as amostras das massas industriais de porcelanato esmaltado GB3, GB13, GB16 e GI4.	88
Figura 5.5: Variação do IP com a absorção de água para as amostras das massas industriais de porcelanato não esmaltado UB1, UB2, UB3 e UI2.	88
Figura 5.6: Variação do IP em função do teor de Al_2O_3 (a), caulinita (b) e T_{AA} (c) das amostras GB3, GB13, GB16, GI4, UB1, UB2, UB3 e UI2.	91
Figura 5.7: Diagrama triaxial do IP em função do teor de albита, agrupamento e caulinita das amostras de porcelanato esmaltado (a), não esmaltado (U) e GB3, GB13, GB16, GI4, UB1, UB2, UB3, UI2 (c).	92
Figura 5.8: Variação do RMFQ em função do teor de caulinita das amostras expansíveis (GB3, GB16, UB1 e UB3) e não expansíveis (GB13, GI4, UB2, e UI2).	93
Figura 5.9: Micrografia das amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado GB16 (a) e GI4 (b).	94
Figura 5.10: Análise química por EDX de regiões da microestrutura: (a) partículas de quartzo (Q); (b) vidro de albита (VA) da amostra de massa industrial de porcelanato esmaltado GB16.	95
Figura 5.11: Análise química por EDX de regiões da microestrutura: (a) vidro de albита (VA); (b) partículas remanescentes de anatásio (AN) da amostra de massa industrial de porcelanato esmaltado GI4.	95
Figura 5.12: Teor de fase inicial (eixo X) vs teor de fase final (eixo Y) para (a) quartzo e (b) hematita das amostras de massa industrial de porcelanato esmaltado e não esmaltado.	98
Figura 5.13: Diagrama de cristalização da fase (a) mulita e diagrama de fusão da fase feldspato (b) das amostras de massa industrial de porcelanato esmaltado e não esmaltado.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Fórmula química ideal de algumas fases mineralógicas presentes em matérias-primas cerâmicas.	29
Tabela 2.2: Composição química de fases mineralógicas típicas de matérias-primas cerâmicas.	30
Tabela 2.3: Relação das massas atomizadas com sua tipologia e origem de fabricação	31
Tabela 2.4: Definição dos critérios para análise das correlações	33
Tabela 2.5 Composição mineralógica, em percentual mássico, determinada pelo método Rietveld para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (G).....	37
Tabela 2.6: Composição mineralógica, em percentual mássico, determinada pelo método Rietveld para as amostras de massas industriais de porcelanato não esmaltado (U).....	38
Tabela 2.7: Composição química medida, em percentual mássico, das amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (G).....	39
Tabela 2.8: Composição química medida, em percentual mássico, das amostras de massas industriais de porcelanato não esmaltado (U).....	40
Tabela 2.9 Resultado da análise termogravimétrica, em percentual mássico, para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (G).	41
Tabela 2.10: Resultado da análise termogravimétrica, em percentual mássico, para as amostras de massas industriais de porcelanato não esmaltado (U).....	42
Tabela 2.11: Composição química medida por FRX (Experimental) <i>versus</i> composição química obtida pelo resultado da composição mineralógica pelo método Rietveld (Calculada) com os valores de erros antes e após o refinamento para algumas das amostras de massas industriais de porcelanatos estudadas	43
Tabela 2.12: Composição mineralógica, em percentual mássico, ajustada por análise racional para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (G).....	44
Tabela 2.13: Composição mineralógica, em percentual mássico, ajustada por análise racional para as amostras de massas industriais de porcelanato não esmaltado (U).	44
Tabela 2.14: Matriz de correlação da composição química para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (G).....	45
Tabela 2.15: Matriz de correlação da composição química para as amostras de massas industriais de porcelanato não esmaltado (U).....	46
Tabela 2.16: Matriz de correlação das composições químicas X mineralógicas para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (G)	46
Tabela 2.17: Matriz de correlação das composições químicas X mineralógicas para as amostras de massas industriais de porcelanato não esmaltado (U).....	47
Tabela 2.18: Matriz de correlação das fases albíta X agrupamento químico e mineralógico para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (G).....	48
Tabela 2.19: Matriz de correlação da fase albíta <i>versus</i> agrupamento químico e mineralógico para as amostras de massas industriais de porcelanato não esmaltado (U)	49
Tabela 2.20: Matriz de correlação da composição mineralógica para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (G).....	49

Tabela 2.21: Matriz de correlação da composição mineralógica para as amostras de massas industriais de porcelanato não esmaltado (U)	50
Tabela 3.1: Principais argilominerais, fórmula química e características cerâmicas.	59
Fonte: Adaptado de Santos, (1992).....	59
Tabela 3.2: Correlação entre composição mineralógica e distribuição de tamanho de partículas para massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).	61
Tabela 3.3: Correlação entre composição química e mineralógica com densidade aparente a seco e resistência mecânica a flexão para massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).....	63
Tabela 3.4: Correlação entre distribuição de tamanho de partículas com densidade aparente seco e resistência mecânica a flexão para massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).....	65
Tabela 4.1: Temperatura de atingimento da absorção de água $\leq 0,5\%$ X Temperatura de máxima Dap. pós queima (T Dmax) para as massas industriais de porcelanato esmaltado (G).....	75
Tabela 4.2: Temperatura de atingimento da absorção de água $\leq 0,1\%$ X Temperatura de máxima Dap. pós queima (T Dmax) para as massas industriais de porcelanato não esmaltado (U).	76
Tabela 4.3: Matriz de correlação da composição química e mineralógica com as propriedades pós queima para massas industriais de porcelanato esmaltado (G) e não esmaltado (U).	77
Tabela 5.1: Matriz de correlação da composição química e mineralógica com a deformação pirolástica para massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).....	90
Tabela 5.2: Matriz de correlação da composição de fases inicial (i) e final (f) para massas industriais de porcelanato esmaltado e não esmaltado.....	96
Tabela 5.3: Matriz de correlação das propriedades físicas com as fases formadas na temperatura de máxima densificação para massas industriais de porcelanato esmaltado e não esmaltado.....	97
Tabela 5.4: Matriz de correlação da composição química e mineralógica com propriedades tecnológicas de massas industriais de porcelanato esmaltado e não esmaltado.	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA - Absorção de Água

ABNT – Associação brasileira de normas técnicas

Al – Alumínio

ANFACER - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATD - Análise Térmico Diferencial

ATG - Análise Termogravimétrico

CQ - Composição Química

CM - Composição Mineralógica

DAPQ – Densidade Aparente Queimado

DAPS - Densidade Aparente a Seco

DRX - Difração de Raios X

DTP - Distribuição de Tamanho de Partícula

FRX - Fluorescência de Raios X

G – *Glazed*

GA – *Glazed Argentina*

GB – *Glazed Brazil*

GI - *Glazed Italy*

GS – *Glazed Spain*

IP – Índice de Piroplasticidade

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

NBR - Norma Brasileira

PF – Perda ao Fogo

PQ – Patamar de Queima

R² - Coeficiente de Determinação

R – Coeficiente de correlação de Pearson

RL – Retração de Queima

RM - Resíduo de Moagem

RMFQ - Resistência Mecânica Queimado

RMFS - Resistência Mecânica a Seco

SINDICERAM - Sindicato das Indústrias de Cerâmica para Construção e Olaria de Criciúma

T_{AA} - Temperatura de queima ao atingir absorção de água desejado

T_{maxD} – Temperatura de queima ao atingir a máxima densidade aparente pós queima

U - *Unglazed*

UB – *Unglazed Brazil*

UI – *Unglazed Italy*

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
Δc	Varição de Contração	%
ΔL	Varição de Comprimento	mm
ΔT	Varição de Temperatura	°C
h	Espessura	mm
L	Distância	mm
P	Pressão	kgf/cm ²
s	Flecha	mm
T	Temperatura	°C

1 Introdução

O porcelanato é um marco na história da cerâmica moderna, no que se refere a revestimentos cerâmicos. Sua versatilidade, propriedades mecânicas e beleza são atributos que contribuem para, cada vez mais, aceitação do público consumidor. Tais qualidades podem ser atribuídas ao alto grau de densificação atingida após a sinterização em ciclos de queima que exigem temperaturas que podem chegar a 1250°C.

No Brasil, a empresa de Revestimentos Cerâmicos Eliane foi a pioneira na fabricação de porcelanato não esmaltado (MENEGAZO, 2002). Lançados na segunda metade da década de 1990, os porcelanatos originalmente eram queimados em ciclos com duração aproximada de 60 min e temperaturas de queima superiores a 1200 °C. Mais de 20 anos depois já são almejados ciclos de queima que se aproximam dos 30 min (metade do tempo original) e temperaturas cada vez mais baixas. Tais mudanças foram motivadas pela competitividade do setor, onde um número crescente de empresas concorre em um mercado cada vez mais exigente. Esta evolução nos ciclos mais rápidos de queima foi possível devido aos estudos e desenvolvimento de massas que permitissem aumentar a produção sem comprometer os parâmetros tecnológicos do produto acabado.

As especificações para porcelanatos exigem que a porosidade final da peça seja nula ou muito próxima disso, o que é alcançado através da alta vitrificação, essencial para o desenvolvimento das propriedades finais desejadas. Ciclos de queima apropriados para cada tipo de material são de extrema importância. Ciclos térmicos de longa duração são potencialmente capazes de reduzir significativamente efeitos deletérios se o intuito é evitar os defeitos de queima. Porém, isso inclui também altos custos, grande consumo de combustível e baixa produtividade.

O porcelanato esmaltado é constituído, normalmente, por 3 camadas: base, camada de engobe e camada de esmalte. A base é o que define as dimensões da placa cerâmica. É uma composição de matérias-primas (em sua maioria de procedência natural), processada e conformada através de prensagem. O engobe e o esmalte são formulados com matérias-primas naturais e sintéticas, como por exemplo, fritas e corantes. É possível aplicar desenhos na superfície vidrada e alcançar variedades de cores e reprodutibilidade de pedras naturais, madeiras, tecidos com texturas com vão desde o rústico com nuances de relevos até superfícies polidas com alto brilho.

O desenvolvimento do porcelanato técnico possibilitou a extensão do uso de materiais cerâmicos para locais de domínio de pedras naturais, os quais possuem uma resistência à abrasão mais elevada do que os produtos cerâmicos esmaltados. Geralmente o porcelanato técnico não apresenta nenhuma camada de engobe e esmalte, é constituído integralmente pela própria massa. Neste caso, o controle e o conhecimento técnico das matérias-primas é fundamental, pois determinará dentre outras propriedades técnicas, a coloração e a microestrutura do produto final, influenciando diretamente na resistência ao manchamento.

Do ponto de vista técnico, as placas cerâmicas de porcelanato são caracterizadas por uma matriz vítrea abundante, entre 50 e 65%, com partículas cristalinas dispersas e porosidade total entre 3 e 7%. A fração cristalina é formada normalmente por partículas de quartzo (10 – 25%), mulita (< 10%),

feldspatos não fundidos (0 – 10%) e ainda silicato de zircônio ou alumina (0-10%), utilizados como opacificantes (NONI JUNIOR, 2007).

As propriedades dos produtos cerâmicos são determinadas não somente pela composição e estrutura das fases presentes, mas também pelo arranjo das fases (KINGERY *et al.*, 1976). A distribuição das fases ou a microestrutura do produto acabado dependem de muitos aspectos, tais como: técnicas iniciais de fabricação, matérias-primas usadas, relações de equilíbrio de fase, cinética de mudança de fase, crescimento de grão e sinterização.

De acordo com a norma ISO 13006 (ABNT 2020, p 30) porcelanato é uma placa totalmente vitrificada com coeficiente de absorção de água igual ou inferior a uma fração de massa de 0,5%. Usualmente, os fabricantes de porcelanato técnico (não esmaltado) na prática trabalham com valores de absorção de água igual ou inferior a uma fração de massa de 0,1%. Como o estudo está avaliando massas que foram produzidas em processos industriais e, portanto, foram concebidas para se transformarem em placas cerâmicas que atendam os requisitos normativos e mercadológicos, para fins de análise, será adotado como critério, valores de absorção de água igual ou inferior a uma fração de massa de 0,5% para as massas industriais de **porcelanato esmaltado (G)** e igual ou inferior a uma fração de massa de 0,1% para as massas industriais de **porcelanato não esmaltado (U)**, normalmente denominado porcelanato técnico.

1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é estudar comparativamente as composições de massa de porcelanatos de uso industrial visando a otimização de processo em relação aos parâmetros indicados na literatura científica.

Os objetivos específicos são:

- Estudar composições de massas industriais de porcelanato utilizando o método de refinamento de Rietveld;
- Avaliar as propriedades mecânicas dos corpos de prova a seco e correlacionar com a mineralogia das composições;
- Correlacionar a composição química e mineralógica com as propriedades mecânicas após a queima;
- Correlacionar a composição química e mineralógica com a deformação piropiástica e a microestrutura formada após a queima;
- Avaliar se existe um padrão de composição química e mineralógica usado pelos diferentes fabricantes das massas industriais.

1.2 Justificativa e Originalidade

O nível de complexidade, devido à quantidade de restrições impostas por fatores técnicos de produto, econômicos e de tecnologia de fabricação torna o processo de otimização mais oneroso. A composição de massa é parte importante nesta tarefa. A literatura traz um entendimento sobre estas relações desde uma abordagem de formulações laboratoriais (Magagnin, 2014; De Noni, 2022), porém sem correlação direta com os produtos acabados disponíveis no mercado. Também pode-se encontrar na literatura uma avaliação de propriedades finais a partir de amostragens de produtos comerciais (Dondi, 2004), porém sem correlação com as respectivas composições de massas de partida.

Este trabalho parte de uma abordagem de avaliação de amostras de massas comerciais, porém ao invés de coletar o produto final, foram coletadas amostras de pó atomizado. Não se tem relato na literatura de um estudo que avalia a correlação entre as composições químicas e mineralógicas com as propriedades mecânicas e microestruturas formadas de massas industriais de porcelanato esmaltado e não esmaltado.

1.3 Estrutura da tese

Esta tese está organizada na forma de artigos, onde cada capítulo apresenta uma revisão do estado da arte, metodologia experimental adotada, resultados e discussão e considerações finais. Adota-se este modelo por etapas, para otimizar a leitura e compreensão da abordagem do tema.

O capítulo 2 trata da composição química e mineralógica das massas industriais, onde são apresentados conceitos gerais relacionados a métodos de análise quantitativa de fases, o método de Rietveld e o refinamento adequado através da análise racional. Busca-se entender o comportamento químico dos conjuntos de massas industriais estudadas.

No capítulo 3 o objetivo foi estudar a correlação entre propriedades a seco, composição mineralógica e distribuição de tamanho de partícula de massas industriais estudadas. O uso da matriz de correlação de Pearson permitiu mensurar e correlacionar linearmente as variáveis obtidas na caracterização antes da queima.

O capítulo 4 tem como objetivo estudar a correlação da composição química e mineralógica na sinterização das massas através do diagrama de gresificação. Foi avaliado o desempenho técnico das massas no que se refere a estabilidade de queima e robustez mineralógica.

No capítulo 5 estudou-se o efeito da composição química e mineralógica sobre a microestrutura, deformação piropiástica e resistência mecânica.

No capítulo 6 se apresenta as considerações finais referentes aos capítulos anteriores.

2 Refinamento Rietveld e Análise Racional para determinação de composição mineralógica de formulações de massa

2.1 Fundamentação Teórica

O conhecimento quantitativo do teor das fases cristalinas presentes num material é uma informação importante para o controle de microestruturas, bem como para as correlações das propriedades associadas ao processo (Barba, 2002) e ao produto final. No caso de materiais cerâmicos, onde o processo térmico gera quantidades diferenciadas de fases cristalinas e fase amorfa residual, determinar essas quantidades é um parâmetro importante para correlacioná-la com as propriedades mecânicas e com estudos de cinética de cristalização (2008 *apud* MARINONI, 2011).

Os métodos de análise quantitativas mais comuns são: padrão interno, padrão externo, análise racional e método de Rietveld.

As análises por difração de raios X e fluorescência de raios X fornecem como resultados as fases presentes na massa e a relação dos elementos constituintes da massa com a sua proporção na forma de óxidos, respectivamente. A combinação da análise mineralógica qualitativa com a análise química quantitativa, onde os elementos são todos considerados existindo na forma de óxidos, obtém-se as informações suficientes para determinar a composição mineralógica das fases presentes na massa. Essa técnica, conhecida como análise racional, tem como fundamento básico a resolução simultânea de equações lineares montadas para cada fase detectada por difração de raios X. A solução desse sistema linear dá-se por meio da sub-rotina $A.X = B$, que fornece como resposta a provável constituição mineralógica dos constituintes das massas em questão. A análise racional faz uso das análises químicas das amostras, na forma de óxidos e das fórmulas teóricas das fases identificadas (COELHO, 2002).

Segundo Santos, 2013, o refinamento das estruturas pelo método de Rietveld permite diferenciar os teores de todas as fases identificadas. Destaca-se a importância da quantificação dos argilominerais caulinita e ilita, na fabricação de revestimentos cerâmicos, como forma de obter matérias-primas adequadas, em proporções equilibradas, à composição de diversos produtos industriais. No caso de argilominerais utilizados na produção de porcelanato, por exemplo, empregando uma argila íltica (mais fundente), há necessidade de alterações na proporção de feldspatos (também fundente). Para assim atingir a proporção mais equilibrada na composição, portanto é fundamental conhecer adequadamente o teor das fases.

2.1.1 Matérias-primas para massa

As matérias-primas cerâmicas são comumente classificadas em plásticas (argilas e caulins) e não plásticas, onde se enquadram os fundentes (filitos, feldspatos), materiais inertes (quartzo, chamote), carbonatos e talcos. As matérias-primas plásticas são essenciais para a conformação, pois permitem a deformação plástica das partículas e/ou dos grânulos e conferem resistência mecânica a cru. Por outro lado, as matérias-primas não plásticas atuam na fase de conformação aumentando a

compacidade e permeabilidade da peça, facilitando assim a saída de umidade e diminuindo a retração de secagem. Além disso, os materiais não plásticos desempenham papel relevante durante o ciclo térmico como fornecedores de óxidos responsáveis pela formação de fases líquidas e cristalinas, ou ainda como materiais inertes constituindo o esqueleto da massa cerâmica e diminuindo a retração de queima (CONSERVA, 2016).

Em geral, na fabricação de porcelanatos são utilizadas argilas de naturezas cauliníticas ou ílíticas, sendo que as últimas são preferíveis em virtude da maior plasticidade e fusibilidade durante a queima, requisitos importantes para composições de produtos de elevados graus de vitrificação como os porcelanatos. As argilas ílíticas possuem restrição quanto a obtenção de massas de coloração clara em função do teor de elementos cromóforos. Os caulins são constituídos essencialmente por caulinita, com participações variáveis de quartzo, feldspato e mica muscovita, além de impurezas como compostos de ferro, titânio, manganês, material orgânico etc. Enquanto a maior parte das argilas utilizadas na indústria cerâmica é proveniente de depósitos sedimentares, os caulins em geral são oriundos de rochas residuais que derivam de rochas feldspáticas (no Brasil, ocorrência típica da região Nordeste brasileira) que sofreram ações adequadas de intemperismos, embora em alguns casos também possam ser encontrados caulins de origem sedimentar onde o material encontra-se em seu estado mais puro (ocorrência típica no nordeste do Pará, região amazônica ao longo do Rio Capim Caulim). Os teores de contaminações de quartzo e elementos cromóforos são significativamente menores em relação às argilas, no entanto, normalmente é necessário o beneficiamento para aumentar o conteúdo em caulinita, o que incrementa o custo da matéria-prima. A presença de caulinita pode gerar a formação de mulita durante a queima, trazendo importantes reflexos sobre a cor de queima e as propriedades mecânicas do produto acabado.

Dentre as matérias-primas não plásticas, os feldspatos têm como papel principal facilitar a densificação devido à maior fusibilidade em relação às outras matérias-primas utilizadas nas massas de porcelanatos. As fases líquidas formadas preenchem as cavidades do corpo cerâmico, dependendo da sua viscosidade, eliminando assim a porosidade (WORRAL, 1968 *apud* CONSERVA, 2016, p 11). Os feldspatos englobam uma série de silicatos de alumínio contendo proporções variadas de sódio, potássio, cálcio e, menos comumente, bário. Os óxidos mais eficientes para promover a formação de fase líquida são os óxidos alcalinos e alcalino terrosos e a viscosidade da fase líquida formada pela fusão dos mesmos é uma função da proporção entre os óxidos formadores da fase vítrea (SiO_2 e Al_2O_3) e óxidos modificadores (Na_2O e K_2O), sendo influenciada também pela proporção entre Na_2O e K_2O . Enquanto K_2O forma eutéticos em temperaturas mais baixas, o Na_2O é responsável por valores de viscosidade menores (LENGLER *et al.* 2009). Dentre os feldspatos utilizados industrialmente, destacam-se o ortoclásio ou feldspato potássico ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), a albita ou feldspato sódico ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) e a anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Feldspatos sódicos apresentam fusibilidade mais elevada e, ao formar fase líquida, a mesma proporciona viscosidades mais baixas em relação aos potássicos (CONCEIÇÃO, 2011). Os feldspatos são as matérias-primas mais caras dentre todas que integram a composição da massa e são utilizadas em percentuais que variam entre 30 e 50%. No Brasil, a extração ocorre em pequenas minas ou catas geralmente distantes dos centros ceramistas e, apesar de apresentarem alta pureza química e mineralógica, as composições podem variar resultando em falta de constância química e mineralógica entre lotes. Vários materiais podem ser utilizados para diminuir a porcentagem de feldspato na composição ou a temperatura ótima de queima, como talco, calcita, dolomita e diopsídio. Estes minerais formam eutéticos de baixo ponto

de fusão juntamente com os feldspatos, possibilitando a queima em ciclos rápidos com menor custo de fabricação e economia energética (BARBA, 2002).

No Brasil, os filitos vêm sendo utilizados como fundentes substituindo os feldspatos como fonte de sódio e potássio devido à disponibilidade e proximidade das reservas dos centros produtores, sobretudo nas indústrias paulistas, podendo compor até 50% de massas cerâmicas de processo via úmida. Filito é uma rocha metassedimentar muito fina constituída basicamente de sericita (mica muscovita finamente dividida), caulinita e quartzo e apresenta conteúdo de álcalis da ordem de 7%, dando-lhe características fundentes. Devido à sua natureza química e mineralógica, apresenta propriedades dos materiais plásticos e não plásticos. Entretanto, os filitos em geral são acompanhados por teores relativamente elevados de Fe_2O_3 (em geral, superiores a 2,0%), o que limita significativamente sua utilização em massas de porcelanatos não esmaltados, onde a cor de queima clara é um requisito fundamental para o produto acabado (ZANELLI, 2020).

O quartzo, constituído basicamente por SiO_2 , também se classifica como material não plástico e sua aplicação em massas cerâmicas, de um modo geral, origina redução da plasticidade, diminuição da retração de secagem e de queima, aumento da permeabilidade e, normalmente, da compacidade (desde que não haja carência de partículas finas), diminuição do tempo de secagem, diminuição da resistência mecânica antes e após a queima, aumento de refratariedade e aumento do coeficiente de dilatação térmica. Geralmente o quartzo já está incorporado a outros minerais (argilas, feldspatos, filitos), mas também pode ser adicionado à massa como matéria-prima separada. A distribuição de tamanho das partículas do quartzo determina seu comportamento durante a queima, podendo permanecer inerte ou dissolver-se parcialmente nas fases líquidas formadas pelos feldspatos. Quando participa da fusão com os feldspatos, isto é, quando o quartzo é incorporado às fases líquidas durante a sinterização, aumenta a viscosidade e quando não participa das reações constitui a matriz base de fases cristalinas presentes no produto acabado.

Os carbonatos apresentam reações de decomposição a diferentes temperaturas com desprendimento de CO_2 . Esta decomposição ocorre entre 800 e 900 °C. Nas massas a base de aluminossilicatos, nota-se que sua decomposição se acelera e forma progressivamente a wollastonita, gelenita e anortita em massas cálcicas e diopsídio em dolomitas. Como as partículas de carbonato são pequenas, a reação pode ser completa e o óxido de cálcio reage posteriormente com outros componentes da massa para resultar em aluminossilicato de cálcio, como a wollastonita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), gelenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) e a anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), conferindo alta estabilidade dimensional, baixa hidratabilidade e elevada porosidade. Caso as partículas sejam de tamanho maior, a reação de decomposição pode ser muito lenta, provocando furos no esmalte, ou então todo o óxido formado não se combine com o aluminossilicato, podendo posteriormente sofrer uma hidratação, causando o fenômeno conhecido por expansão por umidade (1985 *apud* Escardino, 2000). Os carbonatos são utilizados em massas de porcelanato como aportadores de MgO , quando o talco se torna ausente por questões logísticas e/ou de custos de aquisição.

As composições das massas empregadas na fabricação de porcelanatos derivam do sistema triaxial das tradicionais composições utilizadas para a fabricação de porcelanas e exigem uma adaptação da formulação em virtude das particularidades das matérias-primas de cada país. Em virtude do elevado grau de densificação almejado para o produto final, geralmente são utilizadas composições com altos teores de matérias-primas fundentes (Oliveria, 1998). Adicionalmente, são empregadas outras matérias-primas, em menor proporção, para a melhora de determinadas

propriedades do produto ou para facilitar o processamento da composição, como bentonita, carbonatos alcalino-terrosos, talco, dentre outros conforme relatado nos parágrafos anteriores (SANCHEZ, 2010).

2.1.2 Formulação de massa para porcelanatos

O porcelanato é a evolução do material conhecido como gres químico, tradicionalmente fabricado no passado em pequenos formatos (5 x 5 cm, 10 x 10 cm), vinculado ao uso de tecnologias atualmente em desuso. As novas composições adotadas, o uso de fornos de rolo e prensas hidráulicas modernas de alta pressão e precisão de conformação, permitiram o reaparecimento do produto, com o aumento de seu conteúdo tecnológico, usando as oportunidades oferecidas para o grau de confiabilidade alcançado pela queima rápida. As composições de massa tradicional de gres químico (1980) usavam ciclos de processamento (temperatura de cozimento aproximadamente 1200-1220 °C e ciclo de 30-50 horas) enquanto as composições atuais permitem ciclos rápidos de queima (temperatura 1200-1230 °C e ciclo de 30-60 min). A estrutura dos materiais queimados é semelhante em ambos os casos; no entanto, no caso da queima com ciclo lento, a presença de mulita é observada em uma alta porcentagem e a ausência de microporosidade (poros fechados e abertos), uma propriedade que confere ao produto queimado uma alta resistência às manchas. A quase absoluta ausência de porosidade e a formação de cristais mulita é atribuída principalmente ao longo tempo de queima, o que favorece a sinterização e adensamento do material.

A partir de 1995 se desenvolveu fórmulas de massa para porcelanato esmaltado e desde então tem sido a tipologia de porcelanato com maior crescimento mercadológico devido sua versatilidade de design gráficos e de textura. As fórmulas de massa para porcelanato não esmaltado (técnico) sofreram algumas mudanças ao longo do tempo, principalmente em busca de tons muito brancos (superbranco), para aumentar a intensidade e tonalidade cromática. Consequentemente além das matérias-primas mencionadas, para aumentar o grau de brancura da massa são utilizadas matérias-primas como: silicato de zircônio, alumina, frita etc. Essas matérias-primas, que possuem características refratárias, são geralmente integradas à formulação em substituição parcial do quartzo.

A composição da massa deve ser feita em função das características da peça cerâmica que se deseja obter e do processo de fabricação a ser usado. Por tanto, a qualidade do produto dependerá muito da mistura de matérias-primas empregadas e do procedimento seguido na fabricação (Henrique *et al*, 2022). Em geral, uma massa é idônea para a fabricação de um produto cerâmico quando cumpre uma série de condições:

- a) A relação de materiais plásticos (minerais argilosos, principalmente) a materiais não plásticos (quartzo, feldspato etc.) deve ser tal que confira a massa cerâmica a plasticidade necessária para realizar uma adequada conformação e a peça conformada tenha resistência mecânica suficiente à verde e a seco;
- b) Se a preparação da massa for por via úmida, deve ser facilmente defloculável;
- c) A massa cerâmica deve possuir uma adequada composição química e mineralógica de maneira que, as transformações físico-químicas que ocorrem durante a queima, conferem ao produto acabado as características desejadas (coeficiente de dilatação, resistência mecânica, porosidade

etc.). Neste caso, a massa deve ser a mais estável possível as variações de temperatura de queima dentro de certos limites.

2.1.3 Composição Mineralógica

A caracterização químico-mineralógica de argilas e a determinação das propriedades que seus componentes atribuem às massas cerâmicas permitem estudar as alterações que devem ser feitas nas massas cerâmicas para melhorar as propriedades de corpos cerâmicos e do produto final. Um dos caminhos que pode ser seguido para o melhor conhecimento das propriedades da matéria-prima é o emprego de duas técnicas, concomitantemente: análise química e análise mineralógica. As análises por difração de raios X e fluorescência de raios X fornecem como resultados as fases presentes na argila e a relação dos elementos constituintes da argila com a sua proporção na forma de óxidos, respectivamente.

Por meio da combinação da análise mineralógica qualitativa e da análise química quantitativa, onde os elementos são todos considerados existindo na forma de óxidos, têm-se informações suficientes para determinar a composição mineralógica das fases presentes na argila. Essa técnica, conhecida como análise racional, tem como fundamento básico a resolução simultânea de equações lineares montadas para cada fase detectada por difração de raios X. A solução desse sistema linear dá-se por meio da sub-rotina $A.X = B$, que fornece como resposta a provável constituição mineralógica dos constituintes da matéria-prima em questão. Com isso pode ser definida a necessidade ou não da correção da massa e ainda se esta correção é viável ou não, economizando-se, desta forma, tempo e investimento financeiro. (COELHO *et al.*, 2002)

Nenhum dos métodos de análise mineralógica racional de argilominerais leva em consideração o possível teor de quartzo livre presente na amostra. Estes métodos consideram que o percentual de SiO_2 resultante da análise química está combinado com outros elementos formando outras fases, como feldspato, mica e outros. Dessa forma, a presença de quartzo livre, não contabilizado, na matéria-prima pode causar um comportamento distinto da massa cerâmica e, conseqüentemente, um produto final diferente do esperado.

A fórmula química e a composição química em massa dos principais argilominerais utilizados na fabricação de revestimentos cerâmicos podem ser vistos nas Tabelas 2.1 e 2.2, respectivamente.

Tabela 2.1: Fórmula química ideal de algumas fases mineralógicas presentes em matérias-primas cerâmicas.

Mineral	Fórmula Química Ideal
<i>Minerais Argilosos</i>	
Caulinita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
Halloisita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Talco	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Pirofilita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$
Montmorilonita	$(\text{Al}_{1.67}\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_{0.33})(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$
Mica	$\text{Al}_2\text{K}(\text{Si}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$
Ilita	$\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x\text{K}_{1-x-y}(\text{Si}_{1.5-y}\text{Al}_{0.5+y}\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$
<i>Minerais Não Argilosos</i>	
Quartzo	SiO_2
Feldspato Potássico (Ortoclásio)	$\text{K}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 6\text{SiO}_2$
Feldspato Sódico (Albita)	$\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 6\text{SiO}_2$
Feldspato Cálcico (Anortita)	$\text{CaO Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2$
Feldspatóide Nefelina	$\text{K}_2\text{O } 3\text{Na}_2\text{O } 4\text{Al}_2\text{O}_3 9\text{SiO}_2$
Carbonato Cálcico	CaCO_3
Carbonato Dolomítico	$\text{CaO MgO } 2\text{CO}_2$

Fonte: Adaptado de Souza Santos, (1992)

Tabela 2.2: Composição química de fases mineralógicas típicas de matérias-primas cerâmicas.

Mineral	Composição Química [%]												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	Outros	PF	Total
Quartzo	100,0												100,0
Caulinita	46,6	39,5										14,0	100,0
Ilita	56,2	18,5	7,6				3,4	1,9				12,4	100,0
Muscovita	45,2	38,4	11,7									4,7	100,0
Montmorilonita	43,6	18,2		1,1		1,0						36,0	100,0
Albita	67,4	20,4		11,2		1,1							100,0
Ortoclásio/microclinio	64,8	18,3	16,9										100,0
Plagioclásio	66,0	18,2		5,7		10,1							100,0
Espudomenio	64,6	27,4			8,0								100,0
Calcita						56,0						44,0	100,0
Dolomita						30,4	21,9					47,7	100,0
Wollastonita	51,7					48,3							100,0
Magnesita							47,8					52,2	100,0
Diopsídio	55,7					25,5	18,8						100,0
Talco	63,4						31,9					4,8	100,0
Hematita								100,0					100,0
Anortita	52,7	30,5				16,8							100,0
Zircônio	67,2									32,8			100,0
Anatásio/Rutilo									100,0				100,0
Outros											100,0		100,0

Fonte: Autor, (2023)

2.1.4 Análise Térmico Diferencial (ATD) / Termogravimétrica (TG)

A Análise Térmico Diferencial (ATD) consiste na medida da diferença de temperatura (ΔT) que pode existir entre uma substância problema e outra de referência ou inerte, quando ambos os materiais se submetem, ao mesmo tempo e em igual grau, a um aquecimento e resfriamento controlado. Com essa técnica é possível detectar múltiplas transformações que implicam em mudanças energéticas, as quais podem ser devidas tanto a fenômenos químicos como físicos. Estas mudanças podem ser endotérmicas (absorção de calor) ou exotérmicas (desprendimento de calor). A interpretação de uma curva de ATD é muito delicada e na maioria dos casos difícil, sendo conveniente realizar outro tipo de análises paralela ou simultaneamente, como o objetivo de complementar esta técnica (BARBA, 2002).

A Análise Termogravimétrica (TG), determina a perda ou ganho de massa que sofre uma amostra em função da temperatura e/ou tempo. Este método de análise complementa a Análise Térmico Diferencial já que permite distinguir entre as reações que implicam perda de peso das que não. Nos casos de reações bem definidas e identificáveis pode utilizar-se também para análise quantitativo de constituintes que se decompõem durante o aquecimento (BARBA, 2002).

2.2 Procedimento Experimental

2.2.1 Materiais

Foram selecionadas 37 composições industriais de porcelanato, sendo 31 amostras de composições de porcelanato esmaltado (G) e 6 de porcelanato não esmaltado (U), conforme ilustrado na Tabela 2.3:

Tabela 2.3: Relação das massas atomizadas com sua tipologia e origem de fabricação

Massas	Tipologia	Origem	Número de amostras
GA1	Esmaltado	Argentina	1
GB1 - GB23	Esmaltado	Brasil	23
GS1 - GS3	Esmaltado	Espanha	3
GI1 -GI4	Esmaltado	Itália	4
UB1 - UB4	Técnico	Brasil	4
UI1 - UI2	Técnico	Itália	2

Legenda: G: Esmaltado. U: Não esmaltado.
B: Brasil. S: Espanha. I: Itália.

Fonte: Autor, (2023)

As composições foram processadas industrialmente pelo processo de via úmida em suas respectivas plantas produtivas, com matérias-primas diversificadas e de propriedades desconhecidas. São amostras na forma de pó atomizado coletadas de forma aleatória diretamente no processo produtivo de cada fabricante após a fase de preparação do pó. São massas elaboradas com matérias-primas disponíveis/viáveis nos respectivos locais de fabricação.

As 37 amostras representam uma amostragem significativa, onde no caso das composições GB correspondem a ~ 90% dos porcelanatos esmaltados produzidos no Brasil. Ressalta-se que as composições foram formuladas, produzidas em processos, locais e com matérias-primas diferentes.

2.2.2 Métodos

Para a determinação da composição química das massas, foi utilizada a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) utilizando-se o equipamento Espectrômetro de Raios X marca PANalytical modelo Axios Max por dispersão de comprimento de onda (WDXRF).

A difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificar e quantificar as fases cristalinas das massas num Difratorômetro Bruker – D8 com goniômetro theta – theta. As amostras foram submetidas

às seguintes condições de análise: a radiação é Ka em tubo de cobre nas condições de 40kV e 40mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro são de 4 segundos para $0,02^\circ$ do goniômetro de 2° a 72° 2θ , respectivamente.

2.2.3 Técnicas Estatísticas Aplicadas

2.2.3.1 Regressão Multivariável

A análise de regressão consiste de duas etapas: estimativa dos parâmetros desconhecidos do modelo de regressão ou “ajuste do modelo aos dados” e verificação da adequação do modelo, na qual se estudam tanto a adequação do modelo escolhido para a representação do comportamento da resposta, como a qualidade do ajuste obtido (MONTGOMERY, 2009).

Se o resultado da verificação indicar que o modelo não é adequado, o mesmo deve ser modificado, e seus parâmetros, novamente estimados. Portanto, a análise de regressão é um processo iterativo, desde o primeiro ajuste até a obtenção de um modelo considerado satisfatório e que será adotado.

2.2.3.2 Análise Estatística Multivariada

A análise multivariada consiste em um conjunto de métodos estatísticos utilizados em situações em que várias variáveis são medidas simultaneamente em cada elemento amostral. Na maioria das vezes, as variáveis são correlacionadas entre si e quanto maior o número de variáveis, mais complexa torna-se a análise por métodos comuns. Em geral, os métodos de análise multivariada são utilizados com o propósito de simplificar ou facilitar a interpretação do fenômeno que está sendo estudado. (MONTGOMERY, 2009)

Basicamente, a análise multivariada se divide em dois grupos: um primeiro consistindo em técnicas exploratórias de simplificação da estrutura de variabilidade dos dados, em uma tentativa de sintetizar as variáveis, e um segundo, consistindo em técnicas de inferência.

2.2.3.3 Matriz de correlação

A análise de correlação é uma forma descritiva que mede se há e qual o grau de dependência entre variáveis, ou seja, o quanto uma variável interfere em outra, lembrando que essa relação de dependência pode ou não ser causal. Essa medida de grau de relação é medida através de coeficientes.

Sejam x_i e y_i , os valores das variáveis x e y , e \bar{x} e \bar{y} são respectivamente as médias dos valores x_i e y_i . A fórmula do coeficiente de correlação de Pearson está descrita na equação 1:

$$r = \frac{\Sigma(x_1-x)(y_1-y)}{\sqrt{\quad}} \quad (1)$$

A análise de correlação vai retornar três possíveis cenários: (1) correlação positiva; (2) correlação negativa; e (3) não há correlação.

Correlação positiva: quando duas variáveis que possuem correlação crescem ou decrescem juntas, ou seja, que possuem uma relação direta;

Correlação negativa: quando duas variáveis que possuem correlação, mas quando uma variável cresce a outra decresce, ou vice-versa;

Não ter correlação: quando o crescimento ou decrescimento de uma variável não tem efeito sobre outra variável.

A maior ou menor significância dos valores de “r” foram definidos de acordo com a Tabela 2.4:

Tabela 2.4: Definição dos critérios para análise das correlações

Valor de r	Grau de correlação	Tipo de correlação	Símbolo
> 0,85	Muito Forte	Positiva	↑↑↑↑↑
		Negativa	↓↓↓↓↓
0,70 a 0,85	Forte	Positiva	↑↑↑↑
		Negativa	↓↓↓↓
0,50 a 0,69	Moderada	Positiva	↑↑↑
		Negativa	↓↓↓
0,30 a 0,49	Fraca	Positiva	↑↑
		Negativa	↓↓
< 0,30	Muito Fraca	Positiva	↑
		Negativa	↓
0	Ausência		-

Fonte: Autor, (2023)

2.3 Descrição do procedimento de Refinamento Rietveld com Análise Racional

O método de Rietveld pode ser considerado o método de referência para quantificação de fases. Apesar disso, para matérias-primas naturais, em especial de argilas, ele apresenta limitações devido à variabilidade da cristalinidade (Coelho, 2002). Outra limitação é quando o número de fases é muito grande, como é esperado em composições de porcelanato. As fases consideradas no cálculo: Quartzo, Caulinita, Ilita+Muscovita, Montmorilonita, Albita, Calcita, Dolomita, Talco, Anortita, Hematita, Rutilo/Anatásio e Zircônia.

Segundo Santos, (2013) o objetivo de cálculo da análise racional é minimizar o erro na estimativa da composição química da composição a partir da composição teórica das fases presentes. Como resultado se obtém uma estimativa da composição mineralógica das fases presentes. A rigor,

uma análise racional pode ser feita com base apenas na composição química quantitativa e na informação qualitativa das fases presentes no material. Isso funciona bem para matérias-primas. No entanto, para composições de massa onde muitas fases estão presentes e em baixos teores o sistema de equações apresenta algumas limitações para convergir. Para superar esta limitação foi considerada duas informações sobre acopladas à análise racional: 1) o resultado de Rietveld; 2) a análise térmica gravimétrica (cartão 27713) (ICSD).

Quartzo: Toda a sílica medida na composição química, subtraída da somatória o aporte de sílica das demais fases, foi atribuída ao quartzo.

Caulinita: Foi um parâmetro de ajuste do modelo para minimizar o erro da composição química calculada em comparação à composição medida.

Ilita+Mica Muscovita: Nas composições onde foi detectado ortoclásio, adotou-se o mesmo valor quantificado pelo Rietveld. Entretanto, a proporção Ilita+Mica Muscovita foi um parâmetro de ajuste.

Nas composições onde não foi detectado ortoclásio, a ilita e a mica muscovita foram parâmetros de ajuste.

Montmorilonita: Foi adotado o mesmo valor obtido pelo método de Rietveld.

Albita: Todo o Sódio medido na composição química, subtraído do sódio da montmorilonita, foi atribuído à albita.

Calcita: Repetido o valor do Rietveld para os casos em que o teor era inferior ao obtido para a Dolomita. Para as massas que continham calcita e não continham dolomita, toda a perda ao fogo acima de 650 °C, determinada por ATG, foi atribuída a Calcita.

Dolomita: Toda a perda ao fogo >650°C subtraída daquela aportada pela Calcita, foi atribuída à dolomita.

Talco: Todo MgO da composição química, subtraído dos teores aportados pela Dolomita e Ilita foram atribuídos ao Talco.

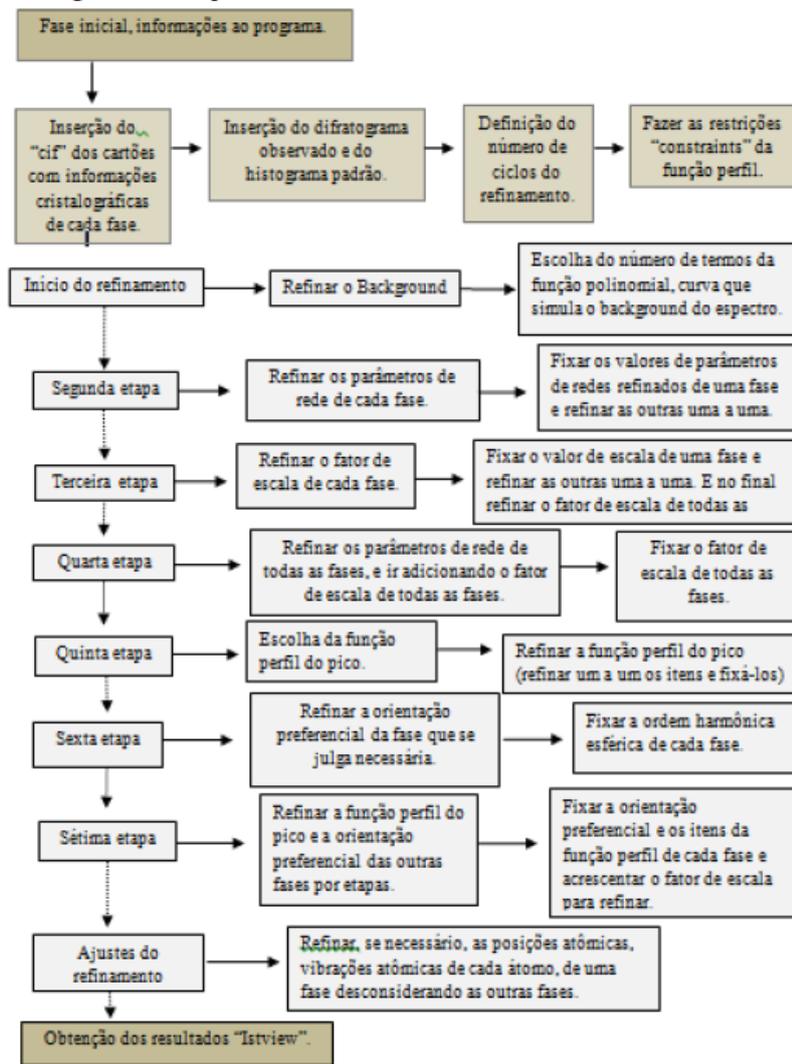
Anortita: Todo o CaO da composição química, subtraído do CaO aportado pela albita, calcita e dolomita, foi atribuído à Anortita. Alguns casos os valores calculados ficaram ligeiramente abaixo de zero. Em tais casos foi considerado Zero. Esta fase não foi identificada, não sendo quantificada pelo método de Rietveld. Apesar disso, os autores tinham conhecimento que as massas provenientes do sul de Santa Catarina fazem o uso de uma matéria-prima que aporta esta fase.

Hematita: Todo Fe_2O_3 da composição química, subtraído daquela aportado pela Ilita, foi atribuído à hematita.

Rutilo/Anatásio: Todo TiO_2 da composição química foi atribuído ao Rutilo/Anatásio.

Zirconita: Todo ZrO_2 medido pela composição química foi atribuído à zirconita.

A Figura 2.1 representa o fluxograma do procedimento de cálculo que foi usado para refinar as composições mineralógicas. Fluxograma do procedimento de cálculo utilizado



Fonte: SANTOS, C. M, 2013.

Figura 2.1 Fluxograma do procedimento de cálculo usado para refinar as composições mineralógicas.

2.4 Resultados e Discussão

2.4.1 Refinamento Rietveld com análise racional

Na Tabela 2.5 pode-se observar a composição mineralógica determinada pelo método Rietveld das massas industriais de porcelanato esmaltado (G). As fases identificadas foram: esmectita (1,3 a 4,1%), micas illita (5,3 a 20,5%), anfíbolas/cordierita (0,0 a 3,0%), caulinita (8,8 a 24,4%), quartzo (21,8 a 40,8%), microclínio (0,0 a 25,5%), anortita (0,0 a 24,4%), albita (0,0 a 51,1%), talco (0,0 a 17,6%), dolomita (0,0 a 5,7%) e calcita (0,0 a 3,9%). Apenas as fases esmectitas, micas + illita, caulinita e quartzo estão presentes em todas as amostras. As fases microclínio, anortita, albita, talco, dolomita e calcita foram identificadas apenas em algumas amostras. É possível perceber que as amostras de massa GB 12 e GB 13 não apresentam 7,3 e 9,3%, respectivamente, de talco nas composições, bem como a composição GB 12 apresenta anortita em sua formulação, mas que não foi identificado pelo método Rietveld no resultado de composição mineralógica.

Tabela 2.5 Composição mineralógica, em percentual mássico, determinada pelo método Rietveld para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (G).

Amostra	Esmectitas	Micas + Illita	Anfibolas / Cordierita	Caulinita	Quartzo	Microclínio	Anortita	Albita	Talco	Silicato Zircônio	Dolomita	Calcita	TOTAL
GA1	1,5	17,2	0,0	12,5	36,7	8,6	0,0	20,5	3,0	0,0	0,0	0,0	100,0
GB1	1,4	12,1	0,0	13,5	34,7	17,5	0,0	14,6	0,0	0,0	5,4	0,8	100,0
GB2	2,0	11,4	0,0	12,6	29,5	18,9	0,0	24,0	0,0	0,0	1,6	0,0	100,0
GB3	1,5	13,0	0,0	8,8	26,8	25,5	0,0	17,7	0,0	0,0	5,7	1,2	100,0
GB4	2,1	14,5	1,7	13,1	38,8	0,0	0,0	23,0	3,6	0,0	0,0	3,3	100,0
GB5	3,9	14,5	1,6	12,7	36,8	0,0	0,0	19,9	6,6	0,0	0,0	3,9	100,0
GB6	2,2	15,4	0,0	13,1	31,8	17,7	0,0	15,1	1,2	0,0	0,0	3,6	100,0
GB7	3,6	15,6	0,0	11,7	35,9	13,1	0,0	13,2	3,6	0,0	0,0	3,3	100,0
GB8	2,3	11,5	0,0	14,8	37,0	11,0	0,0	11,4	7,3	0,0	1,5	3,2	100,0
GB9	3,8	11,2	0,0	11,0	37,2	11,4	0,0	13,1	10,0	0,0	0,0	2,5	100,0
GB10	3,8	13,2	0,0	12,0	31,8	19,0	0,0	7,9	8,7	0,0	0,0	3,7	100,0
GB11	2,6	20,5	0,0	13,8	29,2	16,1	0,0	15,4	0,0	0,0	0,0	2,4	100,0
GB12	2,3	17,8	2,6	12,6	33,8	11,3	0,0	12,2	7,3	0,0	0,0	0,0	100,0
GB13	1,6	8,4	1,7	16,6	21,8	20,8	19,7	0,0	9,3	0,0	0,0	0,0	100,0
GB14	1,4	11,5	0,0	12,1	40,6	12,1	19,2	0,0	3,1	0,0	0,0	0,0	100,0
GB15	1,4	8,5	0,0	13,4	32,7	14,4	22,7	0,0	7,0	0,0	0,0	0,0	100,0
GB16	4,0	9,3	0,0	9,1	38,7	0,0	21,3	0,0	17,6	0,0	0,0	0,0	100,0
GB17	3,0	7,6	0,4	14,9	36,5	10,0	24,4	0,0	3,3	0,0	0,0	0,0	100,0
GB18	2,6	10,7	3,0	15,3	27,1	13,1	20,1	0,0	8,2	0,0	0,0	0,0	100,0
GB19	2,3	5,3	0,0	14,8	25,9	0,0	10,7	36,5	4,6	0,0	0,0	0,0	100,0
GB20	3,1	9,8	0,0	14,5	29,7	10,8	7,9	24,1	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
GB21	2,4	12,2	0,0	11,0	40,7	6,1	0,0	13,9	12,1	0,0	0,0	1,7	100,0
GB22	1,9	8,2	0,0	18,8	34,7	12,5	0,0	22,8	0,0	0,0	0,0	1,1	100,0
GB23	4,1	6,0	0,0	24,4	27,3	12,4	0,0	23,2	0,0	0,0	2,1	0,6	100,0
GI1	4,1	6,9	0,0	9,8	40,8	10,3	0,0	28,1	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
GI2	3,0	8,2	0,0	9,6	40,1	9,1	0,0	27,6	0,0	0,0	0,0	2,4	100,0
GI3	1,7	9,4	0,0	13,9	32,2	0,0	0,0	42,8	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
GI4	2,1	11,7	0,0	21,4	29,2	0,0	0,0	35,7	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
GS1	1,3	14,3	0,0	12,9	27,0	0,0	0,0	44,6	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
GS2	2,6	13,3	0,0	19,5	29,4	0,0	0,0	35,2	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
GS3	1,3	10,3	0,0	12,2	25,1	0,0	0,0	51,1	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Máximo	4,1	20,5	3,0	24,4	40,8	25,5	24,4	51,1	17,6	0,0	5,7	3,9	100,0
Mínimo	1,3	5,3	0,0	8,8	21,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Média	2,5	11,6	0,4	13,8	32,9	9,7	4,7	19,1	3,8	0,0	0,5	1,1	100,0

Fonte: Autor, (2023)

A Tabela 2.6 apresenta a composição mineralógica determinada pelo método Rietveld das massas industriais de porcelanato não esmaltado (U). As fases cristalinas identificadas foram: esmectita (0,9 a 3,5%), micas + illita (2,3 a 13,1%), caulinita (11,3 a 31,7%), quartzo (17,78 a 34,7%), microclínio (0,0 a 17,5%), albita (14,0 a 61,0%), talco (0,0 a 6,9%), silicato de zircônio (0,0 a 11,0%), dolomita (0,0 a 5,4%) e calcita (0,0 a 0,8%). Na massa UB 2 esperava-se a presença de anortita em sua composição, porém sem o refinamento pelo método de Rietveld o resultado do DRX não apresentou esta fase cristalina.

Tabela 2.6: Composição mineralógica, em percentual mássico, determinada pelo método Rietveld para as amostras de massas industriais de porcelanato não esmaltado (U).

Amostra	Esmectitas	Micas + Illita	Anfíbolos / Cordierita	Caulinita	Quartzo	Microclínio	Anortita	Albita	Talco	Silicato Zircônio	Dolomita	Calcita	TOTAL
UB1	1,4	12,1	0,0	13,5	34,7	17,5	0,0	14,6	0,0	0,0	5,4	0,8	100,0
UB2	2,3	2,3	0,0	31,7	23,8	14,5	0,0	17,7	6,9	0,0	0,9	0,0	100,0
UB3	3,4	13,1	0,0	22,0	26,6	5,3	0,0	29,7	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
UB4	3,5	5,3	0,0	21,4	32,7	9,0	0,0	25,9	0,0	0,0	2,1	0,0	100,0
UI1	0,9	9,3	0,0	11,3	30,7	0,0	0,0	36,8	0,0	11,0	0,0	0,0	100,0
UI2	1,3	6,2	0,0	13,8	17,7	0,0	0,0	61,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Máximo	3,5	13,1	0,0	31,7	34,7	17,5	0,0	61,0	6,9	11,0	5,4	0,8	100,0
Mínimo	0,9	2,3	0,0	11,3	17,7	0,0	0,0	14,6	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Média	2,2	8,0	0,0	18,9	27,7	7,7	0,0	30,9	1,2	1,8	1,4	0,1	100,0

Fonte: Autor, (2023)

Mediante as inconsistências encontradas nos resultados de composição mineralógica pelo método de Rietveld nas amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado e não esmaltado, se torna necessário o refinamento dos resultados por meio da análise racional.

Os teores de óxidos das composições são importantes para, conjuntamente com composição mineralógica e análise termogravimétrica, refinar a quantificação de fases por meio da análise racional.

Pode-se observar na Tabela 2.7 o resultado da composição química das massas de porcelanato esmaltado, onde observa-se que os teores de sílica variaram de 63,03 a 72,86%, alumina de 15,20 a 21,87% e deformadores de rede de 6,42 a 9,29% demonstrando uma variedade bem distinta de combinações existente entre as massas industriais.

Tabela 2.7: Composição química medida, em percentual mássico, das amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (G).

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PF	Total
GA1	65,98	19,11	2,32	0,90	0,53	1,89	3,11	0,69	5,38	99,89
GB1	66,33	17,70	0,66	2,34	1,31	1,82	2,85	0,27	6,52	99,79
GB2	64,69	18,35	3,22	1,35	1,09	2,30	3,04	0,59	5,23	99,86
GB3	67,21	16,86	1,34	1,81	1,13	1,98	3,66	0,49	5,36	99,84
GB4	65,28	17,19	2,64	2,23	1,65	1,97	2,31	0,77	5,81	99,84
GB5	66,63	15,65	2,42	2,53	1,82	1,77	2,54	0,71	5,78	99,85
GB6	63,57	18,46	3,92	1,98	0,79	1,50	3,76	0,71	5,16	99,85
GB7	65,10	16,80	2,42	2,67	1,44	1,43	3,14	0,82	5,71	99,51
GB8	67,53	16,07	1,96	2,49	1,59	1,03	2,94	0,84	5,48	99,92
GB9	68,25	15,20	2,42	1,97	1,88	0,72	2,96	0,76	5,75	99,92
GB10	64,65	17,70	2,63	2,27	2,01	0,91	4,07	0,69	4,94	99,86
GB11	63,03	19,24	2,08	1,66	0,68	1,79	5,17	0,54	5,69	99,88
GB12	66,06	18,09	2,74	1,20	2,54	1,37	3,02	0,41	4,45	99,88
GB13	63,44	20,87	2,23	2,01	1,95	1,62	2,79	0,35	4,54	99,80
GB14	67,06	18,98	2,53	0,71	0,87	2,31	3,07	0,45	3,91	99,89
GB15	66,75	18,84	2,52	0,71	0,86	2,51	3,06	0,45	4,19	99,89
GB16	68,00	16,79	2,47	1,60	2,46	1,84	2,68	0,47	3,60	99,90
GB17	66,99	19,05	1,70	1,70	1,01	2,70	2,62	0,30	3,88	99,94
GB18	65,52	18,42	1,72	1,79	2,69	2,01	2,27	0,35	5,17	99,94
GB19	68,55	17,97	1,47	0,54	1,44	4,05	1,39	0,50	4,03	99,94
GB20	65,11	20,85	1,82	1,99	0,51	3,07	2,64	0,38	3,55	99,92
GB21	68,02	16,57	1,74	2,07	2,26	1,58	2,23	0,39	5,07	99,93
GB22	65,92	19,84	2,52	0,63	0,51	2,38	2,90	0,48	4,74	99,91
GB23	65,60	20,06	0,95	1,86	0,89	2,43	2,61	0,03	5,15	99,58
GI1	72,55	16,48	0,68	0,66	0,52	2,76	2,70	0,51	3,07	99,92
GI2	72,86	16,55	0,69	0,66	0,53	2,77	2,72	0,51	2,63	99,92
GI3	69,95	18,44	0,50	0,44	0,32	4,74	1,62	0,63	3,23	99,88
GI4	65,99	21,87	0,50	0,56	0,24	4,19	1,69	0,73	4,00	99,76
GS1	68,06	20,17	0,83	0,49	0,32	4,94	1,45	0,70	2,91	99,87
GS2	67,68	20,22	0,89	0,55	0,46	4,30	1,83	0,65	3,38	99,96
GS3	66,91	20,80	0,50	0,58	0,33	5,01	1,75	0,61	3,40	99,87
Máximo	72,86	21,87	3,92	2,67	2,69	5,01	5,17	0,84	6,52	99,96
Mínimo	63,03	15,20	0,50	0,44	0,24	0,72	1,39	0,03	2,63	99,51
Média	66,75	18,36	1,84	1,45	1,18	2,44	2,73	0,54	4,57	99,86

Fonte: Autor, (2023)

Para as massas de porcelanato não esmaltado (técnico), as variações foram: teores de sílica variaram de 62,37 a 69,30%, alumina de 16,23 a 23,15% e deformadores de rede de 4,83 a 8,31% também demonstrando uma variedade bem distinta de combinações existente entre as massas industriais, conforme Tabela 2.8.

Tabela 2.8: Composição química medida, em percentual mássico, das amostras de massas industriais de porcelanato não esmaltado (U).

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	PF	Total
UB1	66,33	17,70	0,66	2,34	1,31	1,82	2,85	0,27	0,00	6,52	99,79
UB2	63,18	23,15	1,00	2,21	1,43	1,78	2,38	0,19	0,00	4,65	99,97
UB3	69,00	21,31	0,38	0,39	0,32	2,99	1,14	0,23	0,00	3,95	99,71
UB4	69,30	19,15	0,52	1,13	0,50	2,91	1,81	0,28	0,00	4,34	99,93
UI1	62,37	16,23	0,45	0,90	0,58	3,65	1,38	0,58	10,40	3,45	100,01
UI2	65,11	22,86	0,35	0,58	0,20	6,53	0,91	0,41	0,00	3,00	99,95
Máximo	69,30	23,15	1,00	2,34	1,43	6,53	2,85	0,58	10,40	6,52	100,01
Mínimo	62,37	16,23	0,35	0,39	0,20	1,78	0,91	0,19	0,00	3,00	99,71
Média	65,88	20,07	0,56	1,26	0,72	3,28	1,74	0,33	1,73	4,32	99,89

Fonte: Autor, (2023)

Comparando os valores médios dos óxidos presentes nas amostras de massa, pode-se observar que:

1. Os maiores teores de SiO₂ (66,75%), Fe₂O₃ (1,84%), MgO (1,18%), K₂O (2,73%) e TiO₂ (0,54%) foram encontrados no porcelanato esmaltado (G). Esta configuração de óxidos indica que essas massas possuem caráter mais fundente que as amostras de não esmaltado (U).

2. As amostras de porcelanato não esmaltado (U) apresentaram maior teor de Al₂O₃ (20,07%), Na₂O (3,28%), ZrO₂ (1,73%) e menores teores de SiO₂ (65,88%), Fe₂O₃ (0,56%), MgO (0,72%) e K₂O (1,74%), indicando menor fusibilidade que as massas de porcelanato esmaltado (G).

As Tabelas 2.9 e 2.10 mostram o resultado da análise termogravimétrica para as massas industriais de porcelanato esmaltado (G) e não esmaltado (U), onde os valores de perda de massa foram usados de forma semiquantitativa no refinamento da composição mineralógica. Os valores mais significativos estão acima de 625 °C onde acontecem as perdas de massa associadas a decomposição dos carbonatos de cálcio e magnésio.

Tabela 2.9 Resultado da análise termogravimétrica, em percentual mássico, para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (G).

Amostra	≤200 °C	> 200 x ≤400 °C	> 400 x ≤625 °C	> 625 x ≤800 °C	> 800 x ≤1000 °C	≥1000 °C
GA1	0,49	0,21	2,55		1,15	
GB1	0,23		2,72	2,36		
GB2			3,15	0,84		
GB3	0,68	0,29	2,98		2,47	
GB4	0,25		2,78	1,48		
GB5	1,01	0,35	2,81	2,18	0,35	
GB6	0,63		3,55		1,84	
GB7	0,84	0,32	2,59	2,55	0,24	
GB8	0,55		2,32	2,39		
GB9			1,82		1,82	0,34
GB10	0,87		2,64	1,80		
GB11	0,45		1,98	1,27		
GB12	0,85	0,44		3,65	0,54	
GB13	1,42	0,37	2,83		0,59	
GB14	0,63	0,15	2,18		0,62	
GB15	0,45		2,73		0,53	0,32
GB16	0,89		1,62		0,64	
GB17	0,34		2,08	0,35		
GB18	0,70		2,33		0,98	
GB19	0,21		2,27		0,22	
GB20	1,14		2,56		0,80	
GB21	0,93		2,69	1,44	0,34	
GB22	1,28	0,50		3,73	0,27	
GB23	1,13	0,23	2,95	1,55		
GI1	1,59	0,17	1,95		0,72	
GI2	0,62		1,62	0,15		
GI3	0,67	0,37	2,14		0,51	
GI4	1,05	0,32	3,11	0,48		
GS1	0,16		2,48		0,43	
GS2	0,79	0,32	2,70	0,47		
GS3	0,96		2,20	0,35		
Máximo	1,59	0,50	3,55	3,73	2,47	0,34
Mínimo	0,16	0,15	1,62	0,15	0,22	0,32
Média	0,75	0,31	2,49	1,59	0,79	0,33

Fonte: Autor, (2023)

Tabela 2.10: Resultado da análise termogravimétrica, em percentual mássico, para as amostras de massas industriais de porcelanato não esmaltado (U).

Amostra	≤200 °C	> 200 x ≤400 °C	> 400 x ≤625 °C	> 625 x ≤800 °C	> 800 x ≤1000 °C	≥1000 °C
UB1	0,23		2,72	2,36		
UB2	1,11	0,21		4,11	0,44	
UB3				4,11	0,40	
UB4	0,86	0,20	2,57	1,15		
UI1	0,65		2,07	1,09		
UI2	0,83	0,18	2,60	0,46		
Máximo	1,11	0,21	2,72	4,11	0,44	
Mínimo	0,23	0,18	2,07	0,46	0,40	
Média	0,74	0,20	2,49	2,21	0,42	

Fonte: Autor, (2023)

A análise racional combinada com o método de Rietveld, cujo resultado foi usado como alternativa-inicial da otimização numérica, permitiu reduzir o erro existente entre a composição química obtida pelo resultado da composição mineralógica via método de Rietveld e a composição química medida por FRX, onde pode ser visto na Tabela 2.11 que mostra os valores para três amostras de massas industriais de porcelanatos estudadas. Como pode-se observar, os erros diminuíram consideravelmente. Os maiores percentuais de erros foram para SiO₂ e Al₂O₃ justamente por se tratar dos óxidos em maior proporção e presente na maioria das fases mineralógicas. Estes resultados demonstram a forte limitação do método Rietveld quando se trata de matérias-primas argilosas, tal como descrito na literatura de Santos (2013) e no caso de formulações de massa. Dessa forma considera-se adequado este procedimento para estimar a composição mineralógica das formulações estudadas.

Tabela 2.11: Composição química medida por FRX (Experimental) *versus* composição química obtida pelo resultado da composição mineralógica pelo método Rietveld (Calculada) com os valores de erros antes e após o refinamento para algumas das amostras de massas industriais de porcelanatos estudadas

Amostra	Dados	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	Outros	PF	Total
GA1	Experimental	65,98%	19,11%	3,11%	1,89%	0,90%	0,53%	2,32%	0,69%	0,00%	0,11%	5,38%	100,00%
	Calculado	73,76%	13,88%	2,70%	2,31%	0,23%	1,50%	0,32%	0,00%	0,00%	0,00%	4,50%	99,20%
	Erro antes	7,8%	5,2%	0,4%	0,4%	0,7%	1,0%	2,0%	0,7%	0,0%	0,1%	0,9%	19,2%
	Erro após	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,1%	0,6%	0,9%
GB1	Experimental	66,33%	17,70%	2,85%	1,82%	2,34%	1,31%	0,66%	0,27%	0,00%	0,20%	6,52%	100,00%
	Calculado	69,30%	13,83%	3,84%	1,65%	2,26%	1,56%	0,22%	0,00%	0,00%	0,00%	6,77%	99,44%
	Erro antes	3,0%	3,9%	1,0%	0,2%	0,1%	0,2%	0,4%	0,3%	0,0%	0,2%	0,3%	9,5%
	Erro após	0,0%	0,0%	0,5%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,2%	0,0%	0,7%
UI1	Experimental	62,37%	16,23%	1,38%	3,65%	0,90%	0,58%	0,45%	0,58%	10,40%	0,00%	3,45%	100,01%
	Calculado	70,12%	14,00%	0,80%	4,13%	0,40%	0,34%	0,20%	0,00%	6,99%	0,00%	3,23%	100,22%
	Erro antes	8,1%	2,2%	0,6%	0,5%	0,5%	0,2%	0,2%	0,6%	3,4%	0,0%	0,2%	16,6%
	Erro após	0,0%	0,1%	0,1%	0,0%	0,2%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,4%	0,8%

Fonte: Autor, (2023)

O resultado do refinamento da composição mineralógica por meio da análise racional pode ser observado nas Tabelas 2.12 e 2.13 para as amostras de massas industriais de porcelanatos estudadas. Estes valores foram adotados como parâmetro para todas as correlações realizadas no estudo.

Tabela 2.12: Composição mineralógica, em percentual mássico, ajustada por análise racional para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (G).

Amostra	Esmectitas	Illita	Muscovita	Caulinita	Quartzo	Microclínio	Anortita	Albita	Talco	Dolomita	Calcita	Hematita	Anatásio	TOTAL
GA1	1,5	0,9	16,4	19,9	31,9	6,7	0,0	16,8	1,7	0,0	1,1	2,3	0,7	100,0
GB1	1,4	5,2	6,9	19,1	30,0	12,4	2,5	16,0	0,7	4,2	0,8	0,6	0,3	100,0
GB2	1,9	6,7	4,6	18,4	23,8	13,8	3,4	20,3	1,5	1,8	0,0	3,1	0,6	100,0
GB3	1,5	0,0	10,9	15,0	32,0	15,4	0,0	17,4	0,8	4,0	1,2	1,3	0,5	100,0
GB4	2,1	5,5	8,9	16,1	26,8	12,4	0,0	17,2	4,5	0,1	3,2	2,5	0,8	100,0
GB5	3,9	0,0	14,4	15,7	37,5	0,0	0,0	15,3	4,6	1,6	3,9	2,4	0,7	100,0
GB6	2,2	0,0	15,2	17,6	28,7	12,6	0,0	13,0	2,1	0,5	3,6	3,9	0,7	100,0
GB7	3,6	0,0	15,6	15,6	33,3	8,1	0,0	12,4	3,7	1,2	3,3	2,4	0,8	100,0
GB8	2,3	5,7	5,7	16,5	31,8	10,3	11,3	8,9	3,4	1,5	0,0	1,8	0,8	100,0
GB9	3,7	0,0	11,1	15,9	40,2	9,7	2,9	6,0	2,8	4,5	0,0	2,4	0,8	100,0
GB10	3,8	0,0	13,1	15,9	29,4	14,7	2,2	7,7	6,0	0,4	3,6	2,6	0,7	100,0
GB11	2,6	5,9	14,5	14,5	22,5	17,8	-0,1	15,7	1,2	0,5	2,4	2,0	0,5	100,0
GB12	2,3	0,0	17,8	15,1	31,0	6,3	4,2	12,0	7,2	1,1	0,0	2,7	0,4	100,0
GB13	1,6	0,0	8,4	22,1	20,5	15,7	8,7	14,2	5,2	1,2	0,0	2,2	0,3	100,0
GB14	1,4	1,2	10,2	20,7	28,9	10,9	0,5	20,3	1,7	1,3	0,0	2,5	0,5	100,0
GB15	1,4	2,0	6,4	22,3	27,3	12,6	0,0	22,1	1,3	1,8	0,0	2,5	0,4	100,0
GB16	3,9	7,0	13,9	9,0	32,2	0,0	8,2	16,0	7,0	0,0	0,0	2,3	0,5	100,0
GB17	3,0	0,0	7,5	16,9	26,2	10,2	7,0	23,7	2,7	0,7	0,0	1,7	0,3	100,0
GB18	2,6	0,0	10,6	17,7	26,6	8,1	5,7	17,6	7,0	2,0	0,0	1,7	0,3	100,0
GB19	2,2	8,4	5,3	16,9	26,0	0,0	0,0	35,6	3,4	0,5	0,0	1,3	0,5	100,0
GB20	3,0	0,0	9,7	17,7	22,9	8,7	6,8	26,8	0,4	1,7	0,0	1,8	0,4	100,0
GB21	2,4	0,0	12,2	16,0	33,7	5,3	5,5	13,9	7,1	0,0	1,7	1,7	0,4	100,0
GB22	1,9	0,0	8,0	25,1	26,8	11,5	0,0	21,0	1,6	0,0	1,1	2,5	0,5	100,0
GB23	4,1	3,9	2,1	24,3	23,0	12,2	5,0	21,1	1,6	1,3	0,6	0,9	0,0	100,0
GI1	4,1	0,0	6,9	16,0	36,6	11,1	0,0	24,2	0,0	0,0	0,0	0,7	0,5	100,0
GI2	3,0	0,0	8,1	16,1	36,8	10,2	0,0	24,3	0,0	0,0	0,3	0,7	0,5	100,0
GI3	1,7	0,0	9,4	15,0	29,5	0,0	0,0	42,1	0,0	1,1	0,0	0,5	0,6	100,0
GI4	2,1	0,0	11,5	22,7	22,2	2,0	0,7	36,8	0,3	0,6	0,0	0,5	0,7	100,0
GS1	1,3	0,0	14,1	14,9	23,7	0,0	0,0	43,3	0,4	0,9	0,0	0,8	0,7	100,0
GS2	2,6	1,4	14,5	15,3	26,0	0,0	0,0	37,8	0,0	1,0	0,0	0,9	0,6	100,0
GS3	1,3	5,2	10,2	15,4	21,5	0,0	0,0	44,6	0,0	0,7	0,0	0,4	0,6	100,0
Máximo	4,1	8,4	17,8	25,1	40,2	17,8	11,3	44,6	7,2	4,5	3,9	3,9	0,8	100,0
Mínimo	1,3	0,0	2,1	9,0	20,5	0,0	-0,1	6,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	100,0
Média	2,5	1,9	10,4	17,4	28,7	8,3	2,4	21,4	2,6	1,2	0,9	1,8	0,5	100,0

Fonte: Autor, (2023)

Tabela 2.13: Composição mineralógica, em percentual mássico, ajustada por análise racional para as amostras de massas industriais de porcelanato não esmaltado (U).

Amostra	Esmectitas	Illita	Muscovita	Caulinita	Quartzo	Microclínio	Anortita	Albita	Talco	Silicato Zircônio	Dolomita	Calcita	Hematita	Anatásio	TOTAL
UB1	1,4	5,3	6,8	19,1	29,9	12,4	2,6	16,0	0,7	0,0	4,2	0,8	0,6	0,3	100,0
UB2	1,7	0,9	1,3	32,5	17,9	12,6	12,0	15,6	4,4	0,0	0,0	0,0	1,0	0,2	100,0
UB3	3,4	0,0	12,9	24,2	31,5	0,3	0,0	25,9	0,4	0,0	0,8	0,0	0,4	0,2	100,0
UB4	3,5	0,0	2,4	25,8	30,2	8,9	0,7	25,4	0,0	0,0	2,3	0,0	0,5	0,3	100,0
UI1	0,9	0,0	11,0	12,9	23,7	0,0	0,0	32,4	0,1	15,4	2,4	0,0	0,5	0,6	100,0
UI2	1,3	0,0	6,2	20,5	12,5	0,0	0,0	58,1	0,6	0,0	0,0	0,0	0,3	0,4	100,0
Máximo	3,5	5,3	12,9	32,5	31,5	12,6	12,0	58,1	4,4	15,4	4,2	0,8	1,0	0,6	100,0
Mínimo	0,9	0,0	1,3	12,9	12,5	0,0	0,0	15,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,2	100,0
Média	2,0	1,0	6,7	22,5	24,3	5,7	2,5	28,9	1,0	2,6	1,6	0,1	0,5	0,3	100,0

Fonte: Autor, (2023)

O resultado da correlação entre os óxidos presentes na composição química das massas pode ser visto nas Tabelas 2.14 (porcelanato esmaltado) e 2.15 (não esmaltado) e das fases mineralógicas nas Tabelas 2.16 (porcelanato esmaltado) e 2.17 (não esmaltado). O fato de Al_2O_3 x SiO_2 x soma dos óxidos não terem apresentado correlação forte é bom sinal pois mostra que nenhuma tendência particular existe para estes três indicadores, o que os qualifica para serem bons regressores. Há uma correlação positiva, porém, baixa entre CaO x MgO ; CaO x K_2O ; CaO x Fe_2O_3 ; K_2O x Fe_2O_3 ; K_2O x MgO ; Fe_2O_3 x MgO em comparação com uma correlação negativa, porém forte entre Na_2O x CaO ; Na_2O x K_2O ; Na_2O x Fe_2O_3 ; Na_2O x MgO justifica o agrupamento de $Fe_2O_3+K_2O+CaO+MgO$. Este agrupamento apresentou muito forte e negativa correlação com o Na_2O . Isso significa que o conjunto de óxidos $Fe_2O_3+K_2O+CaO+MgO$ são usados em substituição ao Na_2O nas formulações industriais quando rochas que aportam Na_2O não estão disponíveis por razões técnicas e/ou econômicas.

Tabela 2.14: Matriz de correlação da composição química para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (G)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	PF
Al_2O_3	↓↓								
Fe_2O_3	↓↓↓	↓							
CaO	↓↓↓	↓↓	↑↑						
MgO	↓	↓↓↓	↑↑	↑↑↑					
Na_2O	↑	↑↑↑	↓↓↓↓	↓↓↓↓	↓↓↓↓				
K_2O	↓↓	↓	↑↑↑	↑↑	↑	↓↓↓↓			
TiO_2	-	↓	↑	-	↓	-	-		
PF	↓↓↓	↓↓	↑↑↑	↑↑↑↑	↑↑	↓↓↓	↑↑↑	↑	
$[Na_2O+K_2O]$	↑	↑↑↑	↓↓↓	↓↓↓↓	↓↓↓	↑↑↑↑↑	↓↓↓↓	↑	↓↓↓
$[CaO+MgO]$	↑	↑↑↑	↓↓	↓↓↓	↓↓↓↓	↑↑↑↑	↓	-	↑↑↑
$[K_2O+CaO+MgO]$	↓↓	↓↓↓	↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↓↓↓↓	↑	↓	↑↑↑↑
$[Fe_2O_3+K_2O+CaO+MgO]$	↓↓↓	↓↓↓	↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑	↓↓↓↓↓	↑↑↑	-	↑↑↑↑

Fonte: Autor, (2023)

Tabela 2.15: Matriz de correlação da composição química para as amostras de massas industriais de porcelanato não esmaltado (U)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	PF
Al ₂ O ₃	-									
Fe ₂ O ₃	↓↓	↑								
CaO	↓	↓	↑↑↑↑↑							
MgO	↓↓	-	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑						
Na ₂ O	↓	↑	↓↓↓	↓↓↓	↓↓↓					
K ₂ O	↓	↓	↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↓↓↓				
TiO ₂	↓↓	↓↓	↓↓	↓↓	↓↓	↑↑↑	↓↓			
ZrO ₂	↓↓↓	↓↓↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑↑↑↑		
PF	↑	↓	↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↓↓↓	↑↑↑↑↑	↓↓		↓
[Na ₂ O+K ₂ O]	↓	↑	↓↓	↓↓	↓↓	↑↑↑↑↑	↓↓	↑↑	-	↓↓
[CaO+MgO]	↓	↓	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↓↓↓	↑↑↑↑↑	↓↓	↓	↑↑↑↑↑
[K ₂ O+CaO+MgO]	↓	↓	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↓↓↓	↑↑↑↑↑	↓↓	↓	↑↑↑↑↑
[Fe ₂ O ₃ +K ₂ O+CaO+MgO]	↓	↓	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↓↓↓	↑↑↑↑↑	↓↓	↓	↑↑↑↑↑

Fonte: Autor, (2023)

Tabela 2.16: Matriz de correlação das composições químicas X mineralógicas para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (G)

	Esmectitas	Illita	Muscovita	Caulinita	Quartzo	Microclínio	Anortita	Albita	Talco	Dolomita	Calcita	Hematita	Anatásio
SiO ₂	↑	↓	↓	↓	↑↑↑	↓	↑	↑	↑	↑	↓↓	↓↓↓	-
Al ₂ O ₃	↓↓	↓	-	↑↑↑	↓↓↓	↓	↓	↑↑↑	↓↓	↓↓	↓↓	↓	↓
Fe ₂ O ₃	↑	↑	↑	-	↑	↑	↑	↓↓↓	↑	↓	↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑
CaO	↑↑	↑↑	↑	↓	↑	↑	↑↑	↓↓↓	↑↑	↑	↑↑↑	↑↑	↑
MgO	↑	↑↑↑	↑	↓	↑	↓	↑↑	↓↓↓	↑↑↑↑↑	↑	↑↑	↑↑	↓
Na ₂ O	↓	-	↓	-	↓↓↓	↓	↓	↑↑↑↑↑	↓↓↓	↓	↓↓↓	↓↓↓	-
K ₂ O	↑	↓	↑	-	↑	↑↑↑	↓	↓↓↓	↓	↑	↑	↑↑	-
TiO ₂	-	↑	↑↑	↓	↑	↓	↓	-	-	↓	↑↑	↑	↑↑↑↑↑
PF	-	↑	↑	↑	↑	↑	↓	↓↓↓	↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑
[Na ₂ O+K ₂ O]	↓	↑	↓	↓	↓↓	↓↓	↓	↑↑↑↑↑	↓	↓	↓↓	↓↓↓	↑
[CaO+MgO]	↓	↓	-	-	↓↓↓	↑	↓↓	↑↑↑	↓↓↓	↓	↓	↓↓	-
[K ₂ O+CaO+MgO]	↑↑	↑↑	↑	↓	↑	↑	↓↓	↓↓↓	↑↑↑	↑	↑↑	↑↑	↓
[Fe ₂ O ₃ +K ₂ O+CaO+MgO]	↑↑	↑	↑	↓	↑	↑↑	↑	↓↓↓	↑↑	↑	↑↑↑	↑↑	-

Fonte: Autor, (2023)

Tabela 2.17: Matriz de correlação das composições químicas X mineralógicas para as amostras de massas industriais de porcelanato não esmaltado (U)

	Esmectitas	Illita	Muscovita	Caulinita	Quartzo	Microclínio	Anortita	Albita	Talco	Silicato Zircônio	Dolomita	Calcita	Hematita	Anatásio
SiO2	↑↑↑↑↑	-	↑	↑	↑↑	-	↓	↓	↓	↓	↑	↑	↓	↓
Al2O3	↑	↓	↓	↑↑	↓	-	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↑	↓
Fe2O3	↓	↑	↓	↑	↓	↑↑↑	↑↑↑	↓	↑	↓	-	↑	↑↑↑	↓
CaO	↓	↑↑↑	↓	↑	-	↑↑↑	↑	↓	↑	↓	↑	↑	↑↑↑	↓
MgO	↓	↑↑	↓	↑	-	↑↑↑	↑↑	↓	↑	↓	↑	↑	↑↑↑	↓
Na2O	↓	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↑↑↑	↓	↓	↓	↓	↓	↑↑
K2O	↓	↑↑↑	↓	↑	↑	↑↑↑	↑	↓	↑	↓	↑	↑	↑↑	↓
TiO2	↓	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↑↑	↓	↑↑↑	↑	↓	↓	↑↑↑
ZrO2	↓	↓	↑	↓	-	↓	↓	↑	↓	↑↑↑	↑	↓	↓	↑↑↑
PF	↓	↑↑↑↑	↓	↑	↑	↑↑↑	↑	↓	↑	↓	↑↑	↑↑↑	↑	↓
[Na2O+K2O]	↓	↓	-	↓	↓	↓	↓	↑↑↑	↓	-	↓	↓	↓	↑
[CaO+MgO]	↓	↑↑	↓	↑	-	↑↑↑	↑↑	↓	↑	↓	↑	↑	↑↑↑	-
[K2O+CaO+MgO]	↓	↑↑↑	↓	↑	↑	↑↑↑	↑	↓	↑	↓	↑	↑	↑↑↑	-
[Fe2O3+K2O+CaO+MgO]	↓	↑↑	↓	↑	↑	↑↑↑	↑	↓	↑	↓	↑	↑	↑↑↑	-

Fonte: Autor, (2023)

As principais fontes dos óxidos são aquelas cujas fases trazem o respectivo óxido na composição. Nestes casos, é esperado uma elevada correlação. Para correlações elevadas entre fases cuja composição não contém os óxidos e o respectivo óxido representa uma tendência na forma como as empresas adotam para formular massas.

Pode-se avaliar nas Tabelas 2.18 e 2.19 que a correlação entre Na₂O e albita são similares, o que demonstra que é a albita a fonte majoritária de Na₂O. Observa-se, também, que as fontes de Fe₂O₃+K₂O+CaO+MgO estão diretamente associadas a presença de hematita, microclínio, calcita, dolomita e talco.

Tabela 2.18: Matriz de correlação das fases albita X agrupamento químico e mineralógico para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (G)

	Albita	Na ₂ O	[Fe ₂ O ₃ +K ₂ O+CaO+MgO]	Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita
SiO ₂	↑	↑	↓↓↓	↓↓
Al ₂ O ₃	↑↑↑	↑↑↑	↓↓↓	↓
Fe ₂ O ₃	↓↓↓↓	↓↓↓↓	↑↑↑	↑↑↑
CaO	↓↓↓↓	↓↓↓↓	↑↑↑↑	↑↑↑
MgO	↓↓↓↓	↓↓↓↓	↑↑↑↑	↑↑
Na ₂ O	↑↑↑↑↑		↓↓↓↓↓	↓↓↓↓↓
K ₂ O	↓↓↓↓	↓↓↓↓	↑↑↑	↑↑↑↑
TiO ₂	-	-	-	↓
PF	↓↓↓↓	↓↓↓	↑↑↑↑	↑↑↑

Fonte: Autor, (2023)

Tabela 2.19: Matriz de correlação da fase albita versus agrupamento químico e mineralógico para as amostras de massas industriais de porcelanato não esmaltado (U)

	Albita	Na ₂ O	[Fe ₂ O ₃ +K ₂ O+CaO+MgO]	Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita
SiO ₂	↓	↓	↓	-
Al ₂ O ₃	↑	↑	↓	-
Fe ₂ O ₃	↓↓↓	↓↓↓	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑
CaO	↓↓↓	↓↓↓	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑
MgO	↓↓↓	↓↓↓	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑
Na ₂ O	↑↑↑↑↑		↓↓↓	↓↓↓
K ₂ O	↓↓↓	↓↓↓	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑
TiO ₂	↑↑↑	↑↑↑	↓↓	↓↓↓
ZrO ₂	↑	↓	↓	↓↓
PF	↓↓↓	↓↓↓	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑

Fonte: Autor, (2023)

A Tabela 2.20 apresenta o resultado da correlação entre as fases quantificadas nas massas de porcelanato esmaltado. O teor de caulinita aumenta à medida que o teor de quartzo diminui, demonstrando que existem fórmulas de massa que aportam mais matérias-primas caulínicas e outras com maior quantidade de quartzo, reforçado pelas Tabelas 2.7 e 2.8 de composição química das massas. Observa-se também massas com teores de albita elevados. Quando isso acontece, fica evidente que os teores de microclínio e as fases que aportam óxidos alcalinos terrosos (talco, dolomita e calcita) diminuem.

Tabela 2.20: Matriz de correlação da composição mineralógica para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (G)

	Esmeclitas	Illita	Muscovita	Caulinita	Quartzo	Microclínio	Anortita	Albita	Talco	Dolomita	Calcita	Hematita
Illita	↑↑											
Muscovita	-	↓↓										
Caulinita	↓	↓	↓↓↓									
Quartzo	↑↑	↓	↑	↓↓								
Microclínio	↓	↑	↓	↓	↓							
Anortita	↑	↑↑	↓	↓	↑	-						
Albita	↓	-	↓	-	↓↓↓	↓	↓					
Talco	↑↑	↑↑↑	↑	↓↓	↑	↓	↑↑	↑↑				
Dolomita	↓	↓↓↓	↓	↑	↑↑↑	↑	↓	↑	↓			
Calcita	↑↑	↑	↑↑↑↑	↓↓↓	↑	↑	↓↓	↓↓↓	↑↑↑	↓↓↓		
Hematita	↑	-	↑	-	↑	↑	↑	↓↓↓	↑	↓	↑↑↑	
Anatásio	↑	-	↑	↓	↑	↓	↓	-	↓	↓	↑↑↑↑	↑

Fonte: Autor, (2023)

A Tabela 2.21 mostra a correlação entre as fases deformadoras de redes para as massas de porcelanato não esmaltado. Com base nesses dados, observa-se que a fase albíta é inversamente proporcional as fases microclínio, talco, dolomita + calcita e o somatório dessas quatro fases juntas. À medida que o teor de albíta aumenta nas massas, o teor dessas outras fases diminui. Esse comportamento é reforçado com a Figura 2.2 onde correlaciona os óxidos Na₂O com [K₂O + CaO + MgO + Fe₂O₃].

Tabela 2.21: Matriz de correlação da composição mineralógica para as amostras de massas industriais de porcelanato não esmaltado (U)

	Esmectitas	Illita	Muscovita	Caulinita	Quartzo	Microclínio	Anortita	Albíta	Talco	Silicato Zircônio	Dolomita	Calcita	Hematita
Illita	↓												
Muscovita	-	↓											
Caulinita	↑↑	↓	↓↓↓										
Quartzo	↑↑↑	↑	↑	↓									
Microclínio	-	↑↑↑	↓↓↓	↑↑	↑								
Anortita	↓	↑	↓↓↓	↑↑↑	↓	↑↑↑							
Albíta	↓	↓↓	↑	↓↓	↓↓	↓↓	↓↓	↓↓	↓↓				
Talco	↓	↑	↓↓↓	↑↑↑	↓↓	↑↑	↑↑↑↑	↓↓					
Silicato Zircônio	↓↓	↓	↑↑	↓↓↓	-	↓↓	↓	↑	↓				
Dolomita	↓	↑↑↑	↑	↓↓	↑↑	↑		↓↓	↓↓	↑			
Calcita	↓	↑↑↑↑	-	↑	↑↑	↑↑	-	↓↓	↓↓		↑↑↑		
Hematita	↓	↑	↓↓↓	↑↑↑	↓	↑↑↑	↑↑↑↑	↓↓↓	↑↑↑↑	↓	↓	↓	
Anatásio	↓↓	↓	↑↑	↓↓↓	↓	↓↓↓	↓↓↓	↑↑↑	↓↓	↑↑↑	↑	↓	↓↓

Fonte: Autor, (2023)

O comportamento entre a relação caulinita e quartzo apresentado pelas massas de porcelanato esmaltado (G), também acontece com as massas de porcelanato não esmaltado (U). O mesmo para as fases que aportam os óxidos deformadores de rede. Isso sugere a existência de dois clusters de deformadores de rede: albíta (1) e microclínio catalisado com os óxidos alcalinos terrosos (2). Essas diferentes vias de formulações influenciam no desenvolvimento das microestruturas e conseqüentemente nas propriedades do produto queimado.

Uma análise mais específica sobre a correlação entre o teor de Na₂O e somatório [Fe₂O₃+K₂O+CaO+MgO] evidencia que existe uma relação inversa. As massas que apresentaram alto teor de Na₂O contém baixo teor do somatório dos óxidos citados acima (Figura 2.2). Esse resultado indica a existência de *clusters* na composição química das massas estudadas.

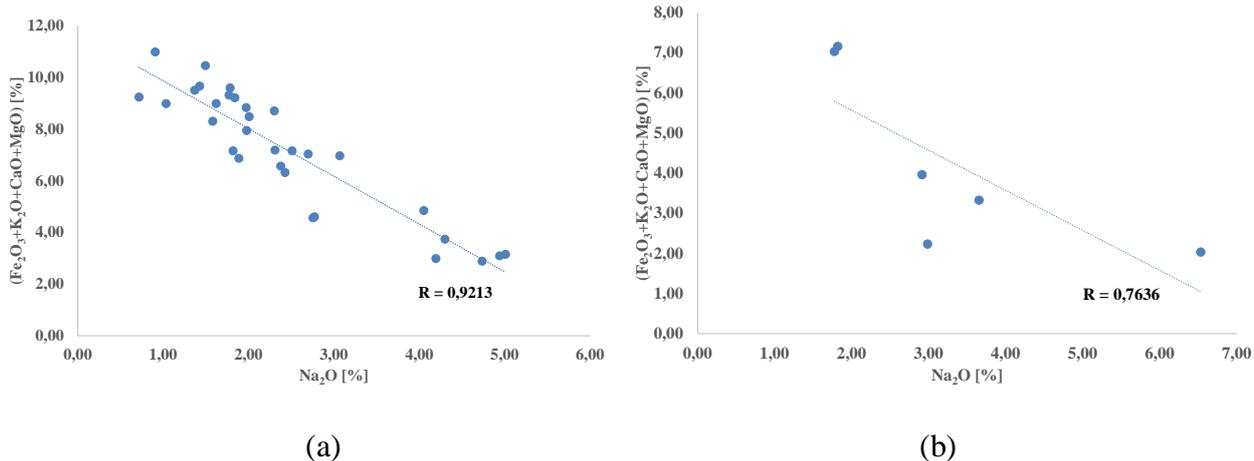


Figura 2.2: Gráfico de dispersão Na₂O X [Fe₂O₃+K₂O+CaO+MgO] para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e porcelanato não esmaltado (b)
 Fonte: Autor, (2023)

A Figura 2.3 apresenta os resultados de $pSiO_2$ e pAl_2O_3 onde observa-se dois *clusters* na correlação:

- Alto Al₂O₃ e baixo SiO₂;
- Alto SiO₂ e baixo Al₂O₃;

A existência de *clusters* sugere que algumas massas possuem desenhos técnicos de formulações similares entre si e que podem ser estudadas mais detalhadamente e trazer mais entendimento sobre os perfis de fórmulas, seu desempenho em processamento, assim como as propriedades do produto queimado.

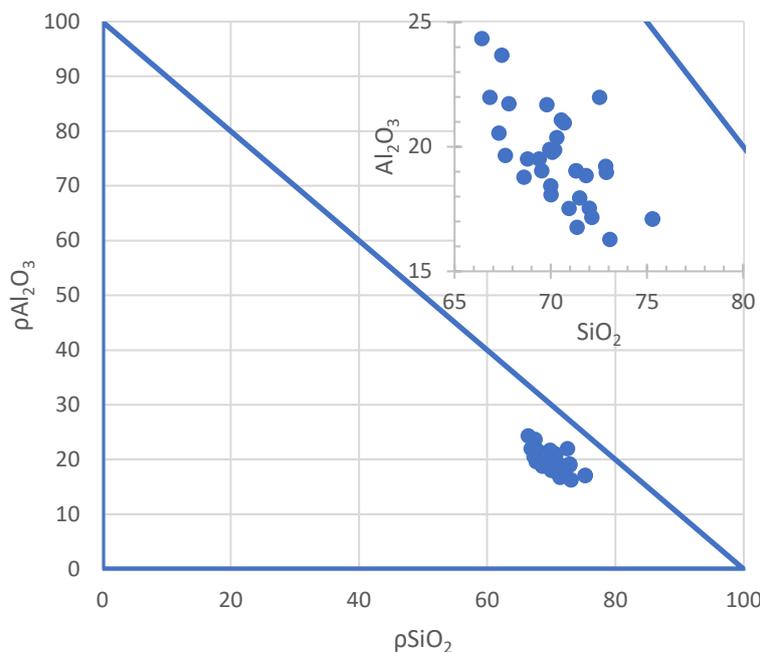


Figura 2.3: Correlação entre SiO₂ e Al₂O₃ das composições.
 Fonte: Autor, (2023)

2.5 Considerações finais do capítulo

O uso das análises químicas das amostras, na forma de óxidos e das fórmulas teóricas das fases identificadas, possibilitou que a análise racional reduzisse os erros associados ao método de Rietveld e obtivesse valores de composição mineralógica mais compatível ao resultado da composição química medida por FRX.

As correlações existentes entre os óxidos na composição química se refletiram na composição mineralógica. As massas que apresentaram baixo teor de Al_2O_3 , também apresentaram baixa quantidade de caulinita como fase mineralógica. O mesmo ficou evidente para a correlação Na_2O frente ao agrupamento dos óxidos fundentes $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}$. O estudo constatou a existência de dois *clusters* fundamentais: composições de massa de porcelanatos (tanto esmaltado quanto não esmaltado) com importante variação nos teores de Al_2O_3 e Na_2O .

As amostras de massa de porcelanato esmaltado e não esmaltado com elevado teor de Na_2O indicaram a presença de uma quantidade considerável de albita em sua composição mineralógica. As amostras de massa que apresentaram baixo teor de Na_2O e conseqüentemente menor quantidade da fase albita, em contrapartida indicaram uma maior participação do agrupamento dos óxidos fundentes $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}$ e das fases hematita, microclínio, calcita, dolomita e talco. Isso significa que o conjunto de óxidos fundentes $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}$ são usados em substituição ao Na_2O das formulações industriais quando rochas que aportam Na_2O não estão disponíveis por razões técnicas ou econômicas.

Os resultados permitem identificar a existência de correlações importantes entre as diferentes composições de massas e entre as propriedades analisadas. O fato de $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2 \times$ soma dos óxidos não terem apresentado correlação forte é bom pois mostra que nenhuma tendência particular existe para estes três indicadores, o que os qualifica para serem bons regressores. O agrupamento dos óxidos fundentes $\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{K}_2\text{O}+\text{MgO}$ são usados em substituição ao Na_2O das formulações industriais quando rochas que aportam Na_2O não estão disponíveis por razões técnicas ou econômicas.

O teor de caulinita aumenta à medida que o teor de quartzo diminui, demonstrando que existem fórmulas de massa que aportam mais matérias-primas caulínicas e outras com maior quantidade de quartzo, reforçado pela composição química das massas. Observa-se também massas com teores de albita elevados. Quando isso acontece, fica evidente que os teores de microclínio e as fases que aportam óxidos alcalinos terrosos (talco, dolomita e calcita) diminuem.

3 Estudo da correlação entre propriedades a seco, composição mineralógica e distribuição de tamanho de partícula de massas industriais de porcelanato

3.1 Fundamentação Teórica

3.1.1 Efeito da plasticidade

A plasticidade pode ser definida como a capacidade de um material para ser deformado sem ruptura pela ação de uma força e de reter, posteriormente, a deformação alcançada quando esta força cessar. As massas plásticas são misturas de um sólido e um líquido. Os principais fatores que influenciam sobre a plasticidade são: distribuição do tamanho de partículas e composição mineralógica, associado ao teor de umidade do pó. Na presença de água, a ponto de adquirir uma consistência pastosa, muitos materiais particulados finos, podem adquirir capacidade de escoamento e manutenção da forma (até mesmo quartzo e alumina). No entanto, quando a água é removida o material não mantém a forma pois as partículas não mantêm a coesão. Para sistemas com baixo teor de umidade, consistência de pó, a plasticidade é indiretamente avaliada pela capacidade do pó ser compactado e adquirir resistência mecânica após a secagem (OLIVEIRA, 2000).

3.1.2 Efeito da distribuição do tamanho de partículas

Os materiais argilosos apresentam partículas finas que proporcionam uma grande plasticidade, tanto maior quanto menor é seu tamanho. Assim como o tamanho, a forma das partículas também é determinante. Os minerais argilosos estão constituídos por partículas lamelares muito finas que lhes proporcionam uma superfície específica muito elevada. Esta forma lamelar confere maior superfície específica que outras, como são a esférica ou cúbica. No entanto, a explicação da plasticidade é muito mais complexa, já que minerais como a mica, cujas partículas apresentam forma lamelar, são muito menos plásticas que as argilas (OLIVEIRA, 2000).

Na produção de corpos cerâmicos, a etapa de conformação do material determina a forma do corpo e influencia diretamente em algumas propriedades físicas do produto acabado como por exemplo a densidade aparente, a retração linear e a absorção de água. Os materiais cerâmicos empregados na fabricação de revestimento são conformados a partir do processamento de suspensões (colagem ou slip casting), pastas (extrusão) ou em aglomerados de partículas (prensagem). Independente da técnica utilizada, as propriedades físicas do componente são fortemente afetadas pelas características do material provenientes da etapa do processo de fabricação conhecida como preparação de massa e dos parâmetros de conformação. As operações unitárias anteriores à conformação do corpo cerâmico condicionam cada componente mineralógico quanto ao seu tamanho e superfície específica, conferindo, então, possibilidades de atividade química característica na formação de fases na etapa de sinterização. Este condicionamento dimensional influencia ainda na resistência mecânica do material conformado, uma vez que este arranjo granulométrico determina a

conectividade interpartícula e, conseqüentemente, leva a uma adesividade maior ou menor na microestrutura do material verde (OLIVEIRA, 2000).

Alto empacotamento de partículas caracteriza um arranjo que maximiza a ocupação de um determinado espaço pelo material, diminuindo, conseqüentemente, a quantidade de vazios no sistema. Ao contrário, um baixo empacotamento pressupõe uma grande quantidade de espaços não ocupados. Segundo Sanchez (2002), o estudo de empacotamento de partículas é realizado em muitos campos da ciência. A correlação entre empacotamento de partículas e o estado compactado, segue como objetivo principal a busca de densificação maximizada.

Não obstante, uma variação na magnitude de distribuições leva a condições de empacotamento específicas, as quais implicam em densificações diferenciadas. Além das condições de distribuições diferenciadas de tamanho e morfologia nos casos reais, outras variáveis de processo e natureza do material ganham importância, tais como (OLIVEIRA, 2000).

- ✓ Densidade de empacotamento - A primeira grande característica é a densidade de empacotamento ou porosidade. Esta propriedade determina a retração de sinterização, capacidade de armazenamento de fluidos, permeabilidade gasosa, deformação na compactação e resistência do compactado.
- ✓ Resistência mecânica do compactado - A resistência ou estabilidade das misturas de pós é normalmente ditada pela fricção interparticular surgida do tamanho e forma da partícula, atividade química da superfície e textura superficial. A fricção interparticular afeta a mistura, estado de aglomeração e a tendência a segregação de tamanhos.
- ✓ Área superficial - A área superficial é função da distribuição de tamanhos das partículas e da forma das partículas. Partículas com morfologia irregular tendem a apresentar uma maior área de superfície. A diminuição do tamanho de partículas leva a um aumento da área superficial.
- ✓ Coordenação de empacotamento - O número de coordenação das partículas define o número de contatos entre partículas e influenciará na estabilidade geométrica do corpo, densidade de empacotamento e retração durante a sinterização.
- ✓ Permeabilidade - A permeabilidade é medida pela capacidade de escoamento através dos espaçamentos vazios entre as partículas. A permeabilidade determina o comportamento de filtração em leitos particulados e a facilidade de remoção de fluidos durante a secagem. O tamanho e forma dos poros controlam a retenção de fluidos no interior do material.
- ✓ Conectividade - A conectividade do empacotamento de partícula é importante para os casos de fases misturadas. Difere do número de coordenação quando duas ou mais fases estão envolvidas (OLIVEIRA, 2000).

Na produção de porcelanato, o controle da densidade aparente do material seco e sinterizado é uma propriedade considerada fundamental para o controle do processo. Associa-se à maximização da densidade aparente uma diminuição da porosidade do material. Entretanto o controle desta variável não permite inferir sobre a forma e a distribuição de tamanho da porosidade. Assim não se pode considerar esta propriedade de forma absoluta na predição de outras características físicas do material conformado. Apesar desta limitação, o controle da compactação de pavimentos em escala industrial pela densidade aparente tem-se mostrado satisfatório na predição de características desejadas para o

compactado - resistência mecânica, estabilidade dimensional, diminuição de tensões mecânicas residuais no material e densificação/gresificação do sinterizado (NAVARRO, 1985).

Correlacionando-se a densidade com o empacotamento de partícula em distribuições contínuas segundo Pandolfelli (2000), a densidade de empacotamento de uma mistura multimodal aumenta quando o número de modas componentes também aumenta. Uma distribuição de partículas larga favorece uma maior densidade de empacotamento quando comparada com a distribuição de partículas estreita, conforme Figura 3.1, onde: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento teórica; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiência de partículas grandes; (e) distribuição inadequada de tamanhos de partículas

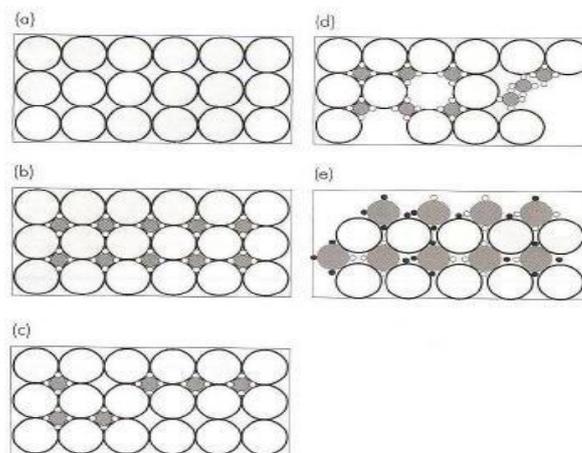


Figura 3.1: Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência do empacotamento.

Fonte: Pandolfelli et al (2000)

3.1.2.1 Fatores que afetam o empacotamento de partículas

O primeiro fator que pode alterar a condição de empacotamento das partículas é a sua morfologia, forma (Pandolfelli, 2000). Quanto mais afastada do formato esférico for à partícula, menor é a densidade de empacotamento de uma distribuição que a contenha, conforme ilustra a Figura 3.2.

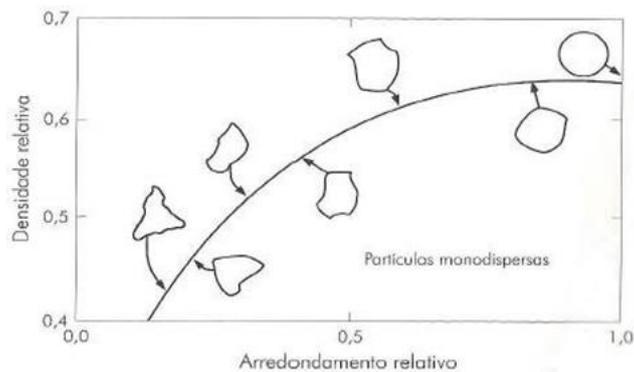


Figura 3.2: Relação qualitativa existente entre densidade relativa e o arredondamento relativo para empacotamentos monodispersos aleatórios de partículas.

Fonte: Pandolfelli *et al* (2000).

Isso ocorre devido à fricção interparticular, que surge pelo contato das superfícies irregulares das mesmas. Quanto menor o tamanho das partículas irregulares, maior esse efeito, em função da maior área superficial específica. O comportamento de uma mistura bimodal de partículas não esféricas, em relação à densidade de empacotamento, é o mesmo do que em partículas esféricas, mas com valores inferiores de densidades, conforme Figura 3.3. (DAROLT, 2018).

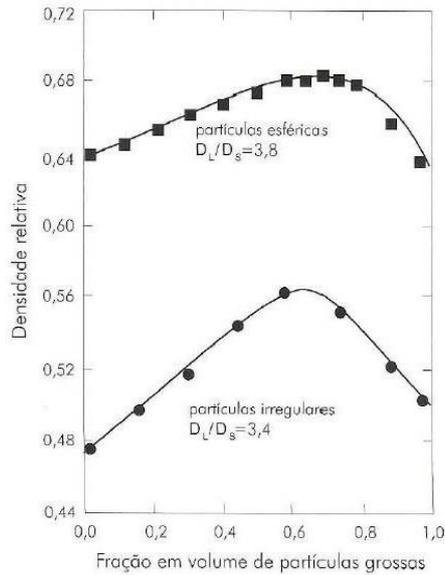


Figura 3.3: Dependência da densidade relativa de empacotamento em função da composição, para misturas de partículas de formato esférico e irregular.
 Fonte: Pandolfelli *et al* (2000).

Observa-se que os picos de máximas densidades ocorrem aproximadamente com a mesma proporção entre partículas grossas (D_L) e finas (D_S), não dependendo do formato das mesmas. Porém ocorre uma maior evolução da densidade nos irregulares do que nos regulares, apesar do menor valor.

De Noni Jr., 2007, em estudo realizado mostrou uma máxima densidade aparente para um teor de aproximadamente 33% de partículas finas de caulinita e 67% para a fração grosseira, conforme Figura 3.4.

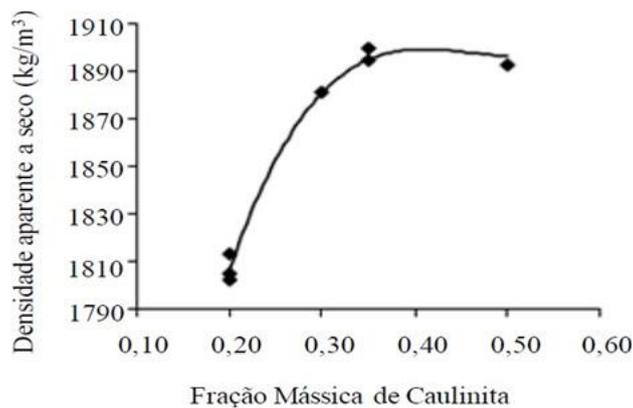


Figura 3.4: Densidade da placa cerâmica em função do conteúdo de caulinita
 Fonte: Noni Junior (2007, p.81)

A Figura 3.5 mostra a elevação da densidade relativa com o valor do quociente entre os tamanhos (diâmetros) das partículas maiores e os das menores. Por meio do controle de distribuição granulométrica é possível otimizar a densidade de empacotamento em sistemas compostos por partículas não esféricas (Pandolfelli, 2000).

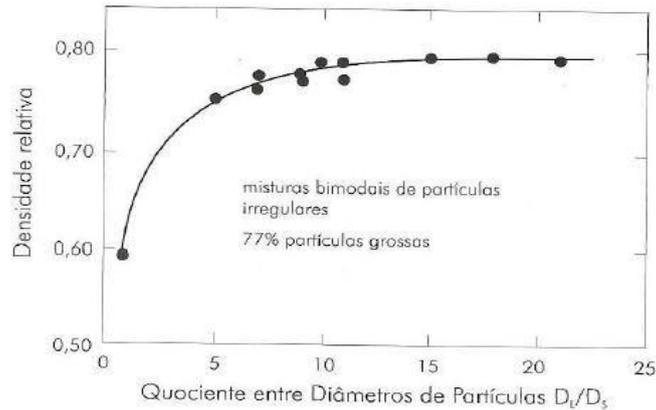


Figura 3.5: Densidade de empacotamento máximo (77% agregados grossos) em função da relação entre os tamanhos de partículas para misturas bimodais de partículas minerais irregulares.
 Fonte: Pandolfelli *et al* (2000).

Devido à elevada quantidade possível de formatos de partículas (Figura 3.6) e, por consequência, da infinidade de combinações possíveis, é muito difícil desenvolver um modelo que possa prever o comportamento de misturas que envolvam partículas não esféricas.

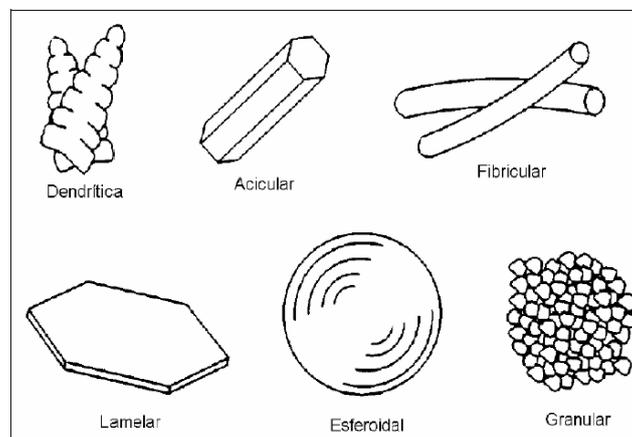


Figura 3.6: Morfologia das partículas.
 Fonte: Thummler e Oberacker (1993); apud Darolt (2014).

As irregularidades na forma das partículas podem gerar estruturas que nunca alcançarão um empacotamento máximo, devido a condições geométricas. Esse é um problema que ocorre em cerâmicas contendo argilas, pois as partículas dos argilominerais são placas ou tubos de dimensões micrométricas (PANDOLFELLI, 2000).

3.1.3 Efeito da mineralogia

Os argilominerais são os constituintes básicos dos materiais argilosos. As argilas são compostas por aluminossilicatos hidratados, sendo compostas principalmente por alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), as quais contêm água quimicamente ligadas, contendo em certos tipos outros elementos como magnésio, ferro, potássio, lítio. Como estes minerais não influenciam na plasticidade das argilas, são chamados de constituintes não argilosos ou de minerais acessórios. Os grupos de argilominerais são caulinita, halloysita, pirofilita, ilita, mica e montmorilonita (Santos, 1992).

A principal diferença entre estes argilominerais está no tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer, por possuírem estrutura lamelar, uma característica que prevalece nos minerais a base de argila. Podem-se distinguir três diferentes tipos de água, como a água livre (umidade), água ligada por adsorção e a água de constituição (Navarro *et al.*, 1985). A Tabela 3.1 ilustra os principais argilominerais, fórmula química e características cerâmicas:

Tabela 3.1: Principais argilominerais, fórmula química e características cerâmicas.

Argilomineral	Fórmula Química	Características Cerâmicas
Caulinita	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ ou $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	Elevada refratariedade Baixa plasticidade Baixa resistência mecânica a queimado Baixa contração linear Elevada absorção de água Grande intervalo de queima Cor de queima clara
Ilita	$K_xAl_4(OH)_4Si_{8-x}Al_xO_{20} \cdot H_2O$ (x entre 1 e 1,5) Ou $K_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O \cdot nH_2O$	Fundente Média plasticidade Elevada resistência mecânica a cru Elevada contração linear Baixa absorção de água Pequeno intervalo de queima Cor de queima escura
Montmorilonita	$(0,5Ca,Na)_x(Al,Mg,Fe)_4[(Al,Si)_8O_{20}(OH) \cdot nH_2O]$ (x entre 0,5 e 1) Al_2O_3 ou $[(Fe,Mg)O] \cdot 4O_2 \cdot H_2O + nH_2O$	Baixa refratariedade Elevada plasticidade Elevada resist. mecânica Elevada contração linear Baixa absorção de água Pequeno intervalo de queima

Fonte: Adaptado de Santos, (1992).

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Materiais e método

As massas atomizadas foram secas em estufa com secagem estática durante 48 h a 100°C. Posteriormente foram umidificadas com 7,0% de umidade (base seca). Os corpos de prova de dimensões 20 mm x 80 mm x 5 mm foram conformados por prensagem uniaxial em uma prensa hidráulica laboratorial Gabrielli com 20 g por corpo de prova. As massas de porcelanato esmaltado foram compactadas com 350 kgf/cm² de pressão específica enquanto as de porcelanato não esmaltado com 500 kgf/cm², são as usadas normalmente. Para cada massa foram confeccionados 30 corpos de prova com variação máxima de amplitude $\pm 0,01$ g/cm³ de densidade aparente a seco.

Para a determinação da distribuição do tamanho de partículas, utilizou-se uma amostra de 10 g de cada massa atomizada. A determinação da distribuição de tamanhos de partículas foi realizada por analisador de tamanhos de partículas a laser. Para esta caracterização foi utilizado o equipamento Cilas 1064 (meio líquido).

O ensaio de densidade aparente foi realizado pelo método por empuxo de mercúrio para medida da densificação do corpo.

Para o ensaio de resistência mecânica à flexão a seco foram utilizados 5 corpos de prova. Foi utilizado o método de flexão em três pontos (equipamento EMIC DL 10000, célula de carga Trd23, extensômetro Trd6). Esta técnica consiste em submeter à superfície do corpo de prova a um estado de tração provocando conseqüentemente seu rompimento.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Análise da influência da composição mineralógica sobre a distribuição de tamanho de partículas

A fim de otimizar a análise da influência da distribuição de tamanho de partículas, a mesma foi agrupada em 3 conjuntos, sendo os Finos para valores ≤ 2 μm , Médios para os valores entre > 2 μm e ≤ 20 μm e Grossos para valores > 20 μm (AUTOR). Na Tabela 3.2 pode-se verificar a correlação entre composição mineralógica e distribuição de tamanho de partículas para as massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b). Na Tabela 3.2a observa-se que as correlações mais significativas ocorreram entre os teores de caulinita e quartzo com o percentual de finos. As amostras de massa que apresentam maior percentual de finos possuem uma maior quantidade de caulinita e menores quantidades de quartzo e dolomita em sua composição mineralógica. Como é esperado, a presença da fase quartzo diminui a fração de finos. Observa-se que as fontes de carbonato, dolomita e calcita, apresentam tendência a aumentar a fração de médios e grossos.

A Figura 3.2b mostra que as amostras de massas industriais de porcelanato não esmaltado que apresentam illita, carbonatos e microclínio em sua composição possuem correlação muito significativa com a fração grossa da distribuição de tamanho de partículas. As esmectitas e caulinita apresentam correlações forte e moderada, respectivamente, na fração de médios. A presença de silicato de zircônio apresentou moderada correlação com a fração de finos. As formulações de massa de porcelanato não esmaltado (U) são constituídas por uma fração importante de materiais fundentes, especificamente feldspatos, que contribuem para a obtenção de microestruturas com menores quantidades de porosidades e agregam nas características colorimétricas. Em contrapartida, a pouca fração restante é preenchida por argilas e caulins, e possivelmente, justifique a correlação negativa da illita com as frações de finos e médios e a baixa correlação da caulinita com os finos. O agrupamento estudado [Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita] apresenta correlação moderada e inversa com os teores de finos e grossos. Massas que apresentam mais participação deste agrupamento, indicam tendência ao aumento do teor de fração grossa.

Tabela 3.2: Correlação entre composição mineralógica e distribuição de tamanho de partículas para massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).

	Finos	Médios	Grossos
Esmeectitas	↓	↑↑	↓
Illita	↓	↑	-
Muscovita	-	↑	↓
Caulinita	↑↑↑	↑	↓↓↓
Quartzo	↓↓↓	↑	↑
Microclínio	↓	↓	↑
Anortita	↓	↓	↑
Albita	↑	↓	↑
Talco	↓	↑	-
Dolomita	↓↓↓	↓	↑↑
Calcita	-	↑↑	↓
Hematita	-	↑	↓
Anatásio	↑	↑↑↑	↓↓↓
Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita	↓	↑	-

(a)

	Finos	Médios	Grossos
Esmeectitas	-	↑↑↑↑	↓↓↓
Illita	↓↓↓↓↓	↓↓↓↓↓	↑↑↑↑↑
Muscovita	↑	↓	↓
Caulinita	↓	↑↑↑	↓
Quartzo	↓	↑	-
Microclínio	↓↓↓	↓	↑↑
Anortita	↓	↑	-
Albita	↑	-	↓
Talco	↓	↑	-
Silicato Zircônio	↑↑↑	↓	↓
Dolomita	↓↓↓	↓↓↓	↑↑↑
Calcita	↓↓↓↓↓	↓↓↓↓↓	↑↑↑↑↑
Hematita	↓	-	↑
Anatásio	↑↑↑	↓	↓
Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita	↓↓↓	↓	↑↑

(b)

Fonte: Autor, (2023)

3.3.2 Análise da influência da composição mineralógica sobre a densidade aparente e a resistência mecânica a flexão a seco

A Figura 3.7 apresenta o histograma de frequência para os valores de densidade aparente seco das amostras das massas industriais de porcelanato esmaltado (G) e não esmaltado (U), em que os valores oscilaram entre 1,80 g/cm³ e 1,96 g/cm³ (Figura 3.7a) e entre 1,89 g/cm³ e 2,11 g/cm³, respectivamente.

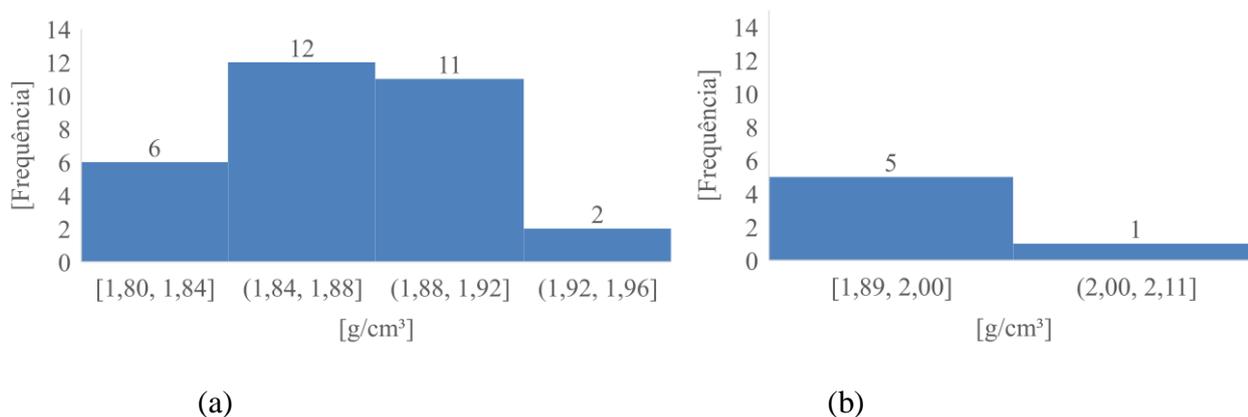


Figura 3.7: Gráfico de frequência para densidade aparente seco das amostras de porcelanato esmaltado (a) e porcelanato não esmaltado (b).

Fonte: Autor, (2023)

Na Tabela 3.3a pode-se observar a correlação entre as composições química e mineralógica com as propriedades a seco resistência mecânica a flexão (RMF) e densidade aparente seco para as amostras de massas de porcelanato esmaltado (G). A RMF seco teve correlação positiva moderada com a fase talco e com os óxidos MgO e Fe₂O₃. Na prática, o talco funciona como um agente lubrificante, facilitando a extração da peça, reduzindo assim o desgaste da caixa matriz e estamperia. Apesar da inexistente correlação da fase quartzo, as amostras que indicaram maiores teores de SiO₂ apresentaram tendência de redução no resultado de RMF seco, possivelmente devido à presença de outras fases mineralógicas aportadoras de SiO₂. A densidade aparente seco teve correlação positiva moderada com a albita e Na₂O, demonstrando que a fonte de Na₂O é potencialmente a albita. Apresentou correlação negativa moderada com esmectitas e K₂O, indicando que a fonte deste óxido pode ser a illita, já que a fase microclínio teve correlação inexistente.

Os resultados das massas industriais de porcelanato não esmaltado (U) estão demonstrados na Figura 3.3b. A RMF seco apresentou correlações positivas com as fases aportadoras de partículas finas como caulinita e talco; e negativas com as fases que apresentam maiores tamanhos de partículas como quartzo, dolomita e calcita. Na densidade aparente seco, as correlações foram inversas, onde as fases que apresentam maiores tamanhos de partículas contribuíram para os maiores resultados de densidade aparente (albita).

Com relação ao *cluster* das amostras que apresentam variações inversas entre os teores de Na₂O e do agrupamento [Fe₂O₃+K₂O+CaO+MgO] o comportamento das correlações é similar tanto para as massas de esmaltado (G) quanto para não esmaltado (U). A medida que o teor do agrupamento dos óxidos fundentes [Fe₂O₃+K₂O+CaO+MgO] aumenta, há uma tendência na redução dos valores de densidade aparente seco. O contrário acontece com Na₂O, onde os valores de densidade aparente seco aumentam com a maior presença deste óxido. Esta constatação é confirmada com o efeito das fases albita e o agrupamento [Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita] nos resultados de densidade aparente seco e RMF seco.

Tabela 3.3: Correlação entre composição química e mineralógica com densidade aparente a seco e resistência mecânica a flexão para massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).

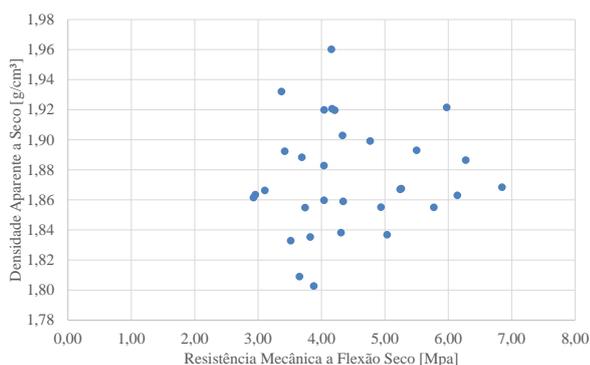
	RMF Seco [MPa]	Dap. Seco [g/cm ³]		RMF Seco [MPa]	Dap. Seco [g/cm ³]
Esmectitas	↓	↓↓↓	Esmectitas	-	↓↓↓
Illita	↓	↓↓	Illita	↓	↓↓
Muscovita	↑↑	↑	Muscovita	↓↓↓	↑↑
Caulinita	↑	-	Caulinita	↑↑↑	↓↓↓
Quartzo	-	↓	Quartzo	↓↓↓	↓↓
Microclínio	↓	↓	Microclínio	↑	↓↓↓
Anortita	↑	-	Anortita	↑↑↑	↓↓
Albita	↓↓	↑↑↑	Albita	↑	↑↑↑
Talco	↑↑↑	↓	Talco	↑↑↑↑	↓
Dolomita	-	-	Silicato Zircônio	↓↓	↑↑↑↑
Calcita	↑	-	Dolomita	↓↓↓	↓
Hematita	↓↓	↓	Calcita	↓↓	↓
Anatásio	↓	↑	Hematita	↑↑↑	↓↓
SiO ₂	↓↓↓	↑	Anatásio	↓↓	↑↑↑↑
Al ₂ O ₃	↑	↑	SiO ₂	↓	↓
Fe ₂ O ₃	↑↑↑	↓	Al ₂ O ₃	↑↑↑↑	↓
CaO	↑	↓↓	Fe ₂ O ₃	↑↑↑	↓↓
MgO	↑↑↑	↓	CaO	↑	↓↓
Na ₂ O	↓↓	↑↑↑	MgO	↑	↓↓
K ₂ O	↑	↓↓↓	Na ₂ O	↑	↑↑↑
TiO ₂	-	↑↑	K ₂ O	↑	↓↓
PF	↑	↓↓	TiO ₂	↓↓	↑↑↑↑
[Fe ₂ O ₃ +K ₂ O+CaO+MgO]	↑↑	↓↓↓	ZrO ₂	↓↓	↑↑↑↑
Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita	↑	↓↓	PF	↓	↓↓↓
			[Fe ₂ O ₃ +K ₂ O+CaO+MgO]	↑	↓↓
			Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita	↑	↓↓↓

(a)

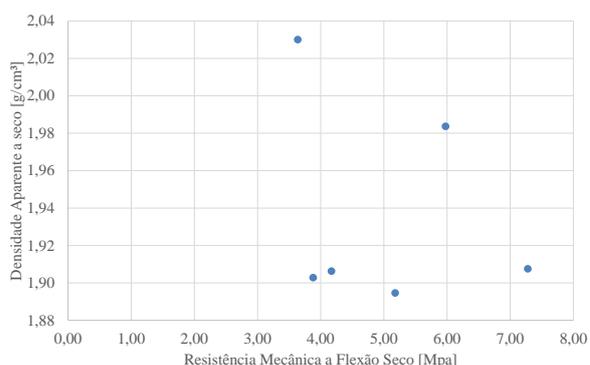
(b)

Fonte: Autor, (2023)

A Figura 3.8 representa os diagramas de dispersão para os resultados de RMF seco e densidade aparente seco para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b). Para as duas tipologias de massas o efeito de uma propriedade sobre a outra foi baixo. Pode-se observar para um mesmo valor de RMF seco, valores aleatórios de densidade aparente seco, como, por exemplo, para RMF seco $\sim 4,0$ MPa tem-se Dap. seco oscilando de $1,80 \text{ g/cm}^3$ a $1,96 \text{ g/cm}^3$ na figura 3.8a. Não foram medidos valores de resistência a seco abaixo de $3,0$ MPa, provavelmente porque valores abaixo traria problemas de processamento.



(a)



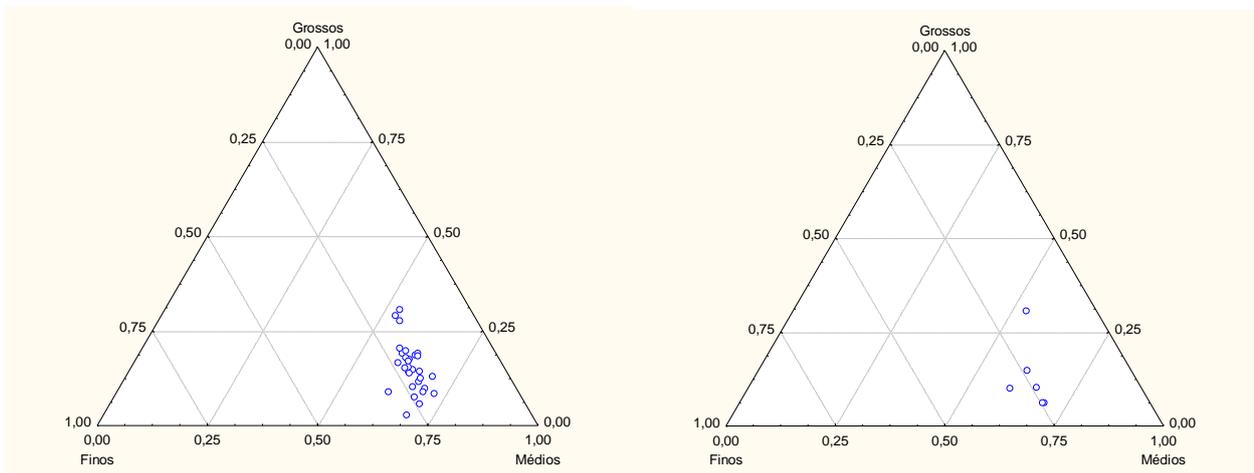
(b)

Figura 3.8: Diagrama de dispersão dos resultados de resistência mecânica a flexão seco *versus* densidade aparente seco das amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).

Fonte: Autor, (2023)

3.3.3 Análise da influência da distribuição de tamanho de partículas sobre a densidade aparente e a resistência mecânica a flexão a seco

A Figura 3.9 ilustra o diagrama triaxial (Statística 10.07) para as frações finas, médias e grossas da curva de distribuição de partícula. As amostras de esmaltado (a) apresentaram de 15,92% a 29,21% de finos, 53,23% a 72,25% de médios e 2,77% a 30,67% de grossos. Para as amostras de não esmaltado (b) as variações foram de 15,92% a 29,97% de finos, 53,41% a 69,74% de médios e 6,01% a 30,67% de grossos. As massas GB22 e GI4 apresentaram os maiores valores de fração de finos, enquanto as massas GB3 e GB16 os maiores percentuais de fração grossa, conforme anexo.



(a)

(b)

Figura 3.9: Diagrama triaxial da distribuição de tamanho de partículas das amostras de porcelanato esmaltado (a) e porcelanato não esmaltado (b).

Fonte: Autor, (2023)

A Tabela 3.4a mostra o resultado da correlação linear entre a distribuição de tamanho de partículas com a densidade aparente seco e resistência mecânica flexão para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado. Para as amostras de porcelanato não esmaltado (Tabela 3.4b) observa-se moderada correlação positiva entre o teor de finos e a densidade aparente seco, relacionado provavelmente ao uso de albita como fundente majoritário. Conforme relatado anteriormente, as formulações de massa de porcelanato não esmaltado, comumente conhecido como porcelanato técnico, apresentam mais restrição quanto a cor da massa e a porosidade da microestrutura, pois o produto acabado é definido pela tonalidade da massa e a superfície da peça recebe polimento superficial expondo a porosidade fechada. Em decorrência dessas duas necessidades, se prioriza o uso de albita como fonte de álcalis.

Tabela 3.4: Correlação entre distribuição de tamanho de partículas com densidade aparente seco e resistência mecânica a flexão para massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).

	RMF Seco [MPa]	Dap. Seco [g/cm ³]
Finos	↑	↑
Médios	↑	↓
Grossos	↓	↑

(a)

	RMF Seco [MPa]	Dap. Seco [g/cm ³]
Finos	-	↑↑↑
Médios	↑	↓
Grossos	↓	↓

(b)

Fonte: Autor, (2023)

3.4 Considerações finais do capítulo

A composição química não condiciona à massa o determinado grau de moagem, uma vez que o tamanho de partícula é majoritariamente dependente do tempo de moagem, que é um parâmetro que pode ser ajustado de forma livre no processo. A própria densidade aparente seco não apresentou correlação significativa com o tamanho de partícula. Por outro lado, a densidade aparente seco apresentou correlação positiva com o teor de Na_2O , portanto negativa com $\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}$. A fonte de Na_2O são rochas, que correspondem a partículas grossas por natureza. As principais fontes de $\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}$, principalmente K_2O e MgO são minerais mais finos. A correlação da densidade aparente seco positiva para o Na_2O está relacionada ao melhor empacotamento de partículas finas e grossas para as composições com mais Na_2O em relação àquelas com mais $\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}$. Ainda assim, é uma correlação considerada de média intensidade, apesar de ter sido a maior encontrada entre densidade aparente seco e os demais indicadores selecionados.

Os teores de médio e grossos da distribuição de tamanho de partículas variaram entre as amostras das massas industriais de porcelanatos estudadas. Possivelmente, esta observação possa estar, para o caso das amostras estudadas, mais condicionada ao parâmetro do processo de moagem, resíduo de moagem, do que as composições químicas e mineralógicas.

A RMF seco apresentou correlações positivas com as fases aportadoras de partículas finas como caulinita e talco; e negativas com as fases que apresentam maiores tamanhos de partículas como quartzo, dolomita e calcita.

4 Correlação entre a composição química e mineralógica e o desempenho da sinterização de massas industriais de porcelanato

4.1 Fundamentação Teórica

4.1.1 Sinterização

A sinterização pode ser entendida como o transporte de material ativado termicamente em um pó ou em um compactado poroso, gerando uma diminuição da superfície específica, através do crescimento do contato entre as partículas, ou retração do volume dos poros e mudança da geometria dos poros, em presença ou não de fase líquida (1976 *apud* Navarro, 1985). A sinterização, normalmente, é acompanhada por retração do corpo, densificação e estabilidade dimensional. Não existe uma definição para o fenômeno de sinterização, que aborde todos os aspectos práticos e teóricos, em seus estágios, compreendendo todos os aspectos.

Para que a sinterização ocorra, alguns mecanismos devem acontecer simultaneamente, ou não, estimulados pela temperatura. Entretanto, o ponto em comum que leva a ação da temperatura a sinterizar um material é que: em todos os mecanismos o direcionamento leva para um decréscimo na energia superficial livre, fato este que se pode considerar como sendo a força motriz da sinterização (HENRIQUE, 2015).

O processo de sinterização pode ser dividido em três estágios distintos, onde no primeiro ocorre à formação de contatos ou *necks*. O segundo estágio é a formação de uma rede interligada de poros formada após a formação e crescimento dos *necks*. O terceiro estágio trata-se do isolamento, arredondamento e coalescimento dos poros. O arredondamento dos poros acontece devido à diminuição da superfície livre, paralelamente ao crescimento por coalescimento. Os poros diminuem com o tempo de sinterização; entretanto, na prática a total eliminação dos poros torna-se inviável economicamente (1976 *apud* Navarro, 1985).

Em materiais amorfos, como o vidro, os poros são preenchidos por escoamento de fluxo viscoso. Já nos materiais cristalinos pouco ocorre o escoamento de material viscoso e a diminuição da porosidade, que se dá por difusão.

A sinterização por fase líquida acontece devido à formação de líquido na estrutura, em decorrência da fusão de um dos componentes do sistema ou pode ser o resultado de uma reação entre, pelo menos, dois dos componentes do sistema. A ocorrência deste líquido é a maior diferença entre os dois tipos básicos de sinterização, e tem papel decisivo na determinação dos mecanismos de sinterização e do aspecto final da estrutura sinterizada. Em termos gerais, pode-se dizer que, em comparação à sinterização por fase sólida, este tipo de sinterização é mais rápido e fecha a estrutura mais facilmente (1976 *apud* Navarro, 1985).

Na produção de placas cerâmicas para revestimentos este é o mecanismo de sinterização predominante. Uma fase vítrea une as partículas. Quando o corpo resfria, esta fase líquida passa de

um estado plástico-viscoso para um estado elástico-rígido unindo o conjunto das partículas que compõem a peça sinterizada (HENRIQUE, 2015).

4.1.1.1 Sinterização em estado sólido

As alterações que ocorrem durante o processo de sinterização dos materiais cerâmicos estão relacionadas a alterações no tamanho e forma do grão, alterações na forma do poro e alterações no tamanho deste (1976 *apud* Thummler e Oberacker, 1993). Um pó compactado, antes de ser sinterizado, é composto por partículas separadas por uma porosidade entre 25% e 60% em volume, dependendo do material utilizado e do método de processamento.

Para maximizar algumas propriedades físicas e mecânicas é desejável eliminar a maior quantidade de porosidade que seja possível. Isto pode ser obtido durante a sinterização pela transferência de material de uma parte da estrutura para outra. Os poros inicialmente presentes podem alterar sua forma, tornando-se canais ou esferas isoladas, sem necessariamente mudar de tamanho. Normalmente a forma e o tamanho dos poros presentes mudam durante o processo de sinterização, sendo que estes se tornam mais esféricos e menores com a continuidade do processo (1976 *apud* Thummler e Oberacker, 1993).

4.1.1.2 Sinterização com presença de líquido reativo

Outro processo que leva à densificação é a sinterização na presença de um líquido reativo; são sistemas nos quais a fase sólida apresenta certo limite de solubilidade no líquido na temperatura de sinterização; a parte essencial do processo de sinterização é a solução e precipitação dos sólidos, que aumenta o tamanho dos grãos e a densidade. Tal processo ocorre em sistemas compósitos e sistemas óxidos quando a fase líquida é fluida e reativa (1976 *apud* Thummler e Oberacker, 1993).

Para que haja densificação rápida é essencial haver uma quantidade apreciável de fase líquida, solubilidade apreciável do sólido no líquido e molhabilidade do sólido pelo líquido. A força motriz para a densificação é derivada da pressão capilar da fase líquida localizada entre as partículas sólidas finas. Quando a fase líquida molha as partículas sólidas, cada espaço entre as partículas torna-se um capilar no qual se desenvolve uma pressão capilar substancial. A pressão capilar resulta em densificação por meio de diferentes processos simultâneos. Inicialmente, na formação da fase líquida, há a reordenação das partículas resultando em um empacotamento mais efetivo; pode ocorrer densificação completa se o volume de líquido presente for suficiente para preencher completamente os interstícios (1976 *apud* Thummler e Oberacker, 1993).

Em seguida, nos pontos de contato entre as partículas, as altas tensões locais ocasionam deformação plástica e escoamento, permitindo uma maior reordenação. Durante o processo de sinterização, há uma solução de partículas pequenas com crescimento das maiores por transferência de material através da fase líquida. Devido à constância da pressão capilar pode ocorrer nova reordenação de partículas durante a etapa de crescimento dos grãos, havendo nova densificação. Nos casos em que o líquido penetra entre as partículas, a pressão crescente nos pontos de contato leva a uma solubilidade crescente, de modo que há transferência de material além das áreas de contato,

resultando em aproximação dos centros das partículas e consequente retração (1976 *apud* Thummler e Oberacker, 1993).

Finalmente, a menos que haja molhamento completo, ocorre recristalização e crescimento de grãos suficientes para formar um esqueleto sólido, e o processo de densificação é diminuído e interrompido (1976 *apud* Thummler e Oberacker, 1993).

A sinterização com fase líquida é um processo mais complexo que o processo em estado sólido. O processo requer uma fase sólida com partículas finas para desenvolver as pressões capilares necessárias, que são proporcionais ao inverso do diâmetro do capilar. A concentração de líquido relativa ao pacote de partículas sólidas deve ser em uma quantidade apropriada para o desenvolvimento da pressão capilar necessária. Além disso, o processo para quando e se o esqueleto sólido é formado por coalescimento de partículas (KOBAYASHI, 1992).

Um outro ponto crítico é o grau de molhamento requerido para a continuidade do processo. Em alguns sistemas importantes como magnésia e silicatos líquidos o ângulo diédrico é pequeno, e o sólido é molhado pela fase líquida, como requerido para o desenvolvimento da pressão capilar necessária. Embora um ângulo diédrico igual a zero não seja essencial para sinterização com fase líquida, se esta condição é obtida o processo torna-se mais efetivo (KOBAYASHI, 1992).

A viscosidade desenvolvida na fase vítrea depende fortemente do fundente e da absorção de ácido silícico na fase vítrea. Entretanto a sílica absorvida influencia na morfologia da mulita cristalizada fora do líquido, no volume do poro e na geometria do poro (Conte *et al.*, 2018)

Com o aumento da temperatura se observa a formação da fase líquida cuja viscosidade diminui com o aumento da temperatura. Se a temperatura é tal para manter certa viscosidade, formam-se contatos (pescoços) entre as várias partículas e a fase líquida torna-se, portanto, portadora de átomos da fase sólida por um processo denominado dissolução e precipitação no qual as partículas pequenas se dissolvem e reprecipitam nas partículas de maiores dimensões (KOBAYASHI, 1992).

4.2 Procedimento Experimental

4.2.1 Materiais e Método

Foram conformados corpos de prova de dimensões 80 mm x 20 mm x 5 mm por prensagem uniaxial em uma prensa hidráulica laboratorial Gabrielli com 20 g por corpo de prova. As massas industriais de porcelanato esmaltado foram compactadas com 350 kgf/cm² de pressão específica enquanto as de porcelanato não esmaltado com 500 kgf/cm², reproduzindo as condições industriais para estas tipologias de porcelanato.

Os corpos de prova das massas de porcelanato esmaltado foram sinterizados entre 1155 °C e 1245 °C e de porcelanato não esmaltado entre 1175 °C e 1235 °C, ambos em forno a rolo laboratorial marca Concept Dallo num ciclo de 40 minutos. Para cada condição de temperatura utilizou-se 5 corpos de prova apoiados numa placa refratária. A amplitude máxima de densidade aparente a seco utilizada foi de $\pm 0,01$ g/cm³ para os corpos de prova que foram submetidos a sinterização.

Com as respectivas queimas realizadas nos gradientes de temperatura informados anteriormente, os corpos de prova foram submetidos aos ensaios para determinar a retração de queima (RL), perda ao fogo (PF), densidade aparente pós queima (DAPQ) e absorção de água (AA).

Para a determinação do patamar de queima, estabeleceu-se como limite de variação de densidade aparente pós queima $\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ em relação a máxima densidade aparente pós queima medida.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Diagrama de gresificação

Em função da quantidade de diagramas de gresificação gerados pelo estudo, foi priorizado a discussão dos resultados de duas amostras de massas expansíveis e duas não expansíveis para porcelanato esmaltado (G) e não esmaltado (U). Os demais diagramas estão no anexo D.

O digrama de gresificação da Figura 4.1a demonstra o resultado da absorção de água e densidade aparente pós queima da massa industrial de porcelanato esmaltado GB3 durante o gradiente de temperatura de queima. Observa-se que a máxima densidade aparente aconteceu entre 1215 °C e 1226 °C, porém a absorção de água somente atingiu 0,5% em 1245 °C. Neste caso, industrialmente, a massa GB3 precisa ser queimada acima da temperatura de máxima densificação para que o valor de absorção de água seja $\leq 0,5\%$ e esteja em conformidade com a norma ISO 13006 (ABNT, 2020).

Na Figura 4.1b observa-se o comportamento da massa industrial de porcelanato esmaltado GB16, onde a curva da Dap. pós queima apresenta um pico (máxima densidade aparente) e não está acompanhada de um patamar de queima. O resultado de absorção de água atinge 0,5% em 1175 °C e a máxima densificação aconteceu entre 1164 °C e 1166 °C.

Para ambos os casos, GB3 e GB16, os resultados de absorção de água somente atingiram 0,5% nas temperaturas após a máxima densidade aparente, quando já estava reduzindo. Este comportamento as caracteriza como massas “expansíveis”.

A Figura 4.1c ilustra o diagrama de gresificação para a massa industrial de porcelanato esmaltado GB13. A máxima densidade aparente pós queima acontece dentro de um patamar entre as temperaturas de 1182 °C e 1197 °C. A partir de 1185 °C também acontece o atingimento do resultado de absorção $\leq 0,5\%$. O atingimento da absorção de água normatizada dentro de um patamar de queima caracteriza a amostra como uma composição “não expansível”.

O resultado de absorção de água e densidade aparente pós queima da massa industrial de porcelanato esmaltado GI4 pode ser visto na Figura 4.1d. Nela pode-se observar que o atingimento do valor de absorção de água $\leq 0,5 \%$ acontece na mesma temperatura onde se inicia o patamar de queima (1195 °C). O patamar de queima (39 °C), entre 1185 °C e 1224 °C, é caracterizado por uma sequência de resultados iguais de máxima densidade aparente pós queima. Este resultado define esta amostra de massa industrial como a mais próxima de um comportamento ideal quando submetida a

um gradiente de temperatura de queima. Mesmo quando a absorção de água atinge valores baixos, próximos a zero, os valores de densidade aparente não se alteram, configurando como um comportamento estável. Sob a ótica industrial, esse comportamento estável possibilita maiores graus de liberdade para alguns parâmetros de processo, tal como menor necessidade de pequenos ajustes nos fornos, menores exigências de remoção nas retíficas, entre outros.

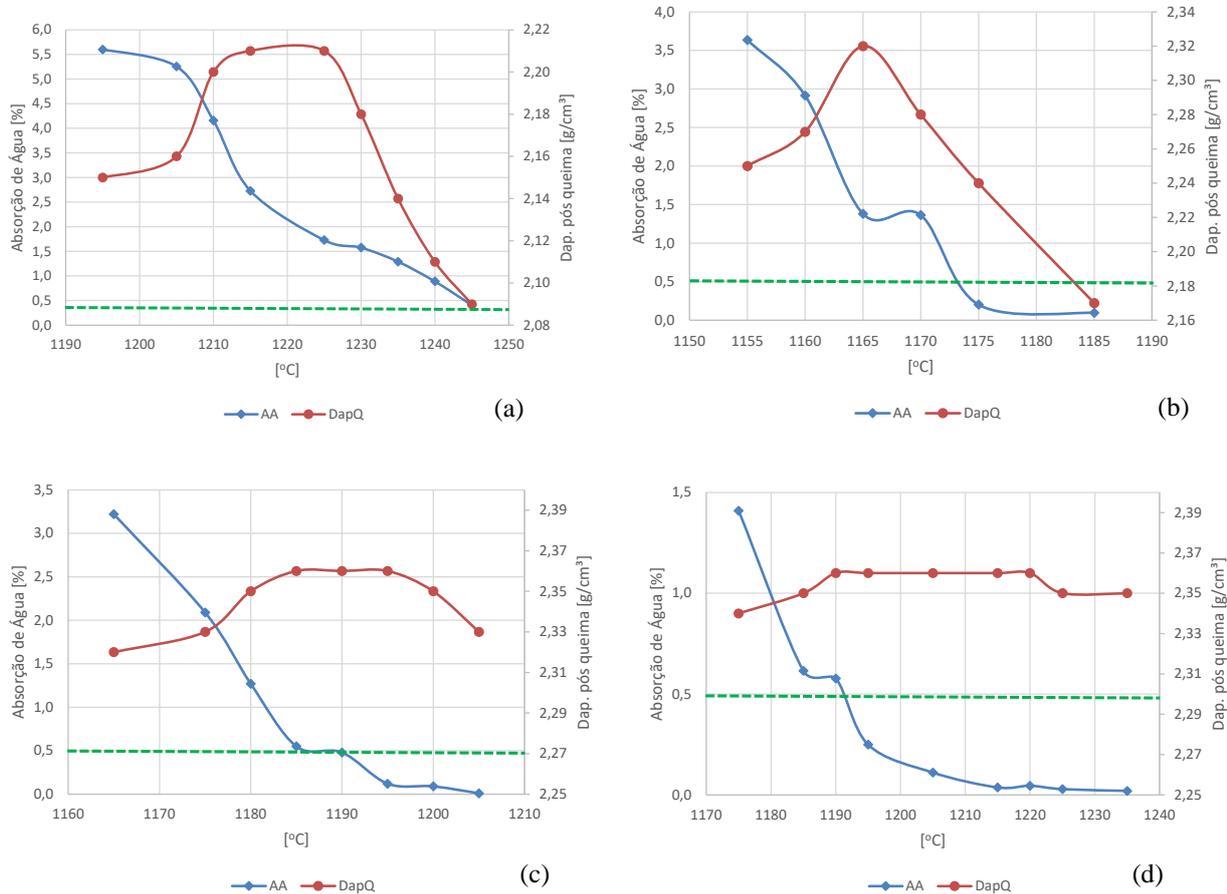


Figura 4.1: Diagrama de gresificação de massas industriais de porcelanato esmaltado (G) com comportamento expansível GB3 (a); GB16 (b) e não expansível GB13 (c); GI4 (d).
Fonte: Autor, (2023)

Conforme definido anteriormente, para as massas industriais de porcelanato não esmaltado (U) será adotado como parâmetros valores de absorção de água igual ou inferior a uma fração de massa de 0,1%.

A Figura 4.2a mostra o diagrama de gresificação da amostra UB1, onde observa-se um estreito patamar de queima (11 °C – o menor dentre as 6 massas de porcelanato não esmaltado avaliadas no estudo) e conforme a absorção de água se aproxima de 0,1%, os valores de densidade aparente pós queima começam a reduzir de forma gradativa. O mesmo pode ser observado na Figura 4.2b que mostra o comportamento da massa UB3, porém com redução mais acentuada dos valores de densidade aparente pós queima para valores próximos a zero de absorção de água. As duas amostras apresentam comportamento “expansível”.

Na Figura 4.2c observa-se um comportamento “não expansível” na amostra UB2 com patamar de queima entre 1229 °C e 1252 °C em que os valores de densidade aparente pós queima são estáveis. Conforme os valores de absorção de água são reduzidos praticamente a zero, os valores de densidade aparente pós queima se mantêm em 2,40 g/cm³. O diagrama de gresificação da amostra UI2 pode ser visto na Figura 4.2d com grande intervalo onde os valores de densidade aparente pós queima oscilam apenas 0,01 g/cm³. Este intervalo inicia em 1184 °C e termina em 1221 °C, originando um patamar de queima de 37 °C, o maior dentre as 6 massas industriais de porcelanato não esmaltado avaliadas no estudo.

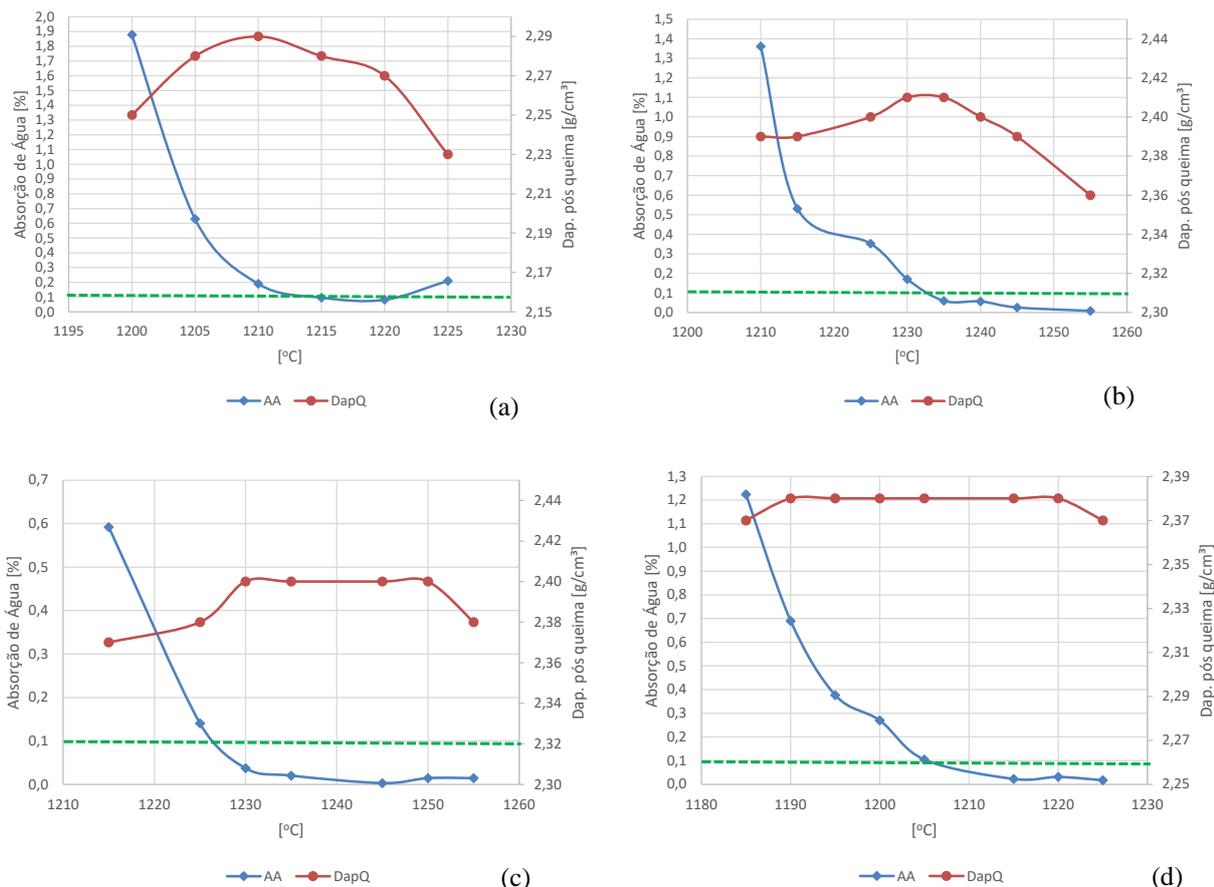


Figura 4.2: Diagrama de gresificação de massas industriais de porcelanato não esmaltado (U) com comportamento expansível UB1 (a); UB3 (b) e não expansível UB2 (c); UI2 (d)
 Fonte: Autor, (2023)

4.3.2 Análise dos resultados de densidade aparente (Dap.) pós queima

Nas Figuras 4.3 e 4.4 pode-se observar que as amostras das massas industriais apresentaram dois conjuntos de comportamentos diferentes durante o gradiente de temperatura de queima que foram submetidas:

- Massas não expansíveis – Aquelas que atingiram o valor de absorção de água normativo antes ou na mesma temperatura de máxima densidade aparente pós queima.
- Massas expansíveis – Aquelas que atingiram o valor de absorção de água normativo após a temperatura de máxima densidade aparente pós queima.

Para classificar os dois conjuntos de comportamentos, adotou-se o resultado de Densidade aparente pós queima *versus* absorção de água para definir se a amostra avaliada é expansível ou não. Calculou-se a diferença entre o valor da absorção de água na temperatura em que atingiu o valor requisitado do valor da absorção de água da temperatura onde atingiu a máxima densidade aparente pós queima. O mesmo foi calculado para a propriedade Dap. pós queima. As amostras consideradas “expansíveis” apresentaram variação de absorção de água positiva e variação de Dap. pós queima negativa. Nos casos em que o valor da variação de absorção de água ficou $\leq 0,5\%$, incluindo valores negativos, e a variação de Dap. pós queima permaneceu $\leq 0,01 \text{ g/cm}^3$ as amostras foram consideradas como “não expansíveis”.

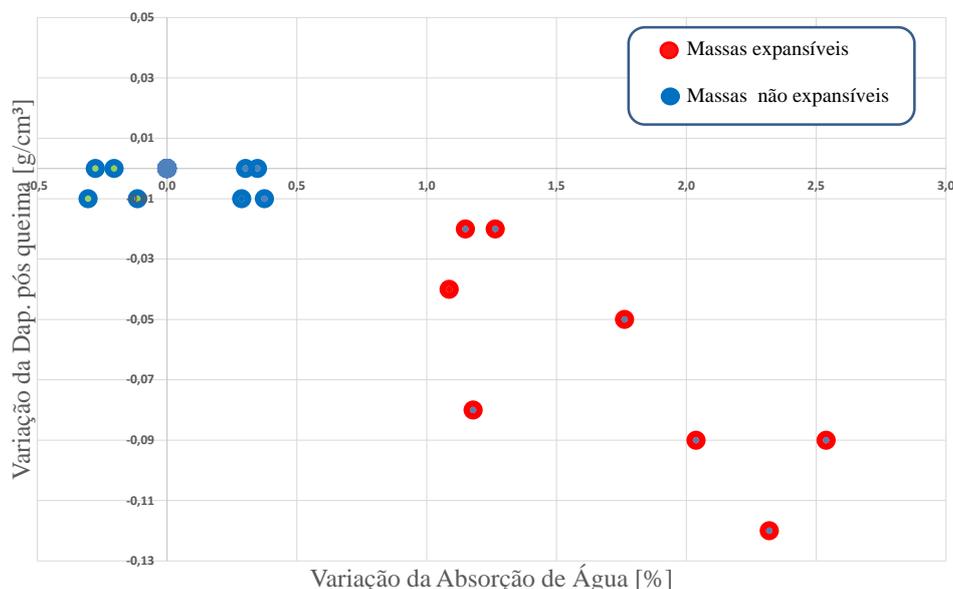


Figura 4.3: Representação dos comportamentos das massas industriais de porcelanato esmaltado (G) para variação da Dap. Pós queima versus Variação da Absorção de Água.

Fonte: Autor, (2023)

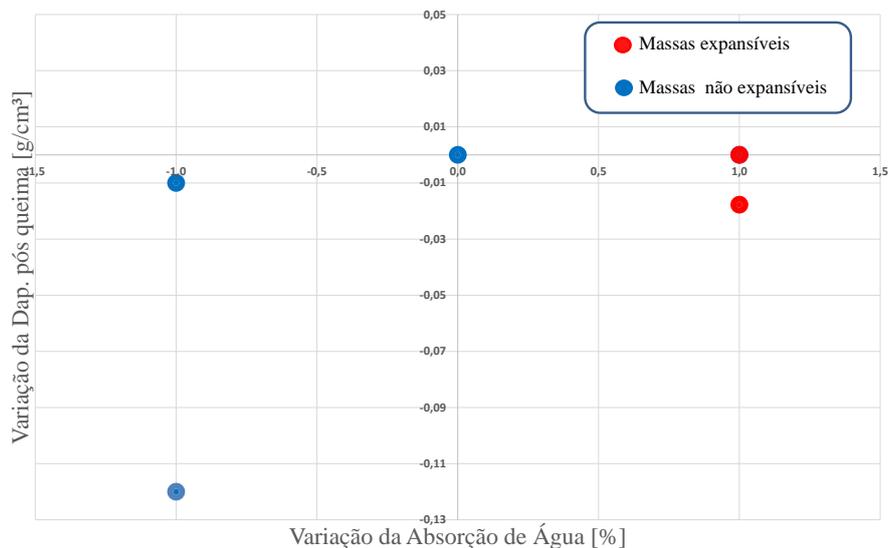


Figura 4.4: Representação dos comportamentos das massas industriais de porcelanato esmaltado (G) para variação da Dap. Pós queima versus Variação da Absorção de Água.
 Fonte: Autor, (2023)

A Tabela 4.1 informa as temperaturas (T_{AA}) em que as massas de porcelanato esmaltado (G) atingiram resultados de absorção de água $\leq 0,5\%$ e as temperaturas (T_{maxD}) onde obteve-se os maiores valores de densidade aparente pós queima. O patamar de queima (PQ) foi definido pela diferença entre a temperatura final e inicial da máxima densidade aparente pós queima. Essas temperaturas foram calculadas por interpolação entre os resultados de densidade aparente pós queima obtidos no gradiente de temperatura utilizado para cada amostra de massa. Pode-se observar que as amostras de massa apresentaram resultados bem diversificados. Como temperatura média, as amostras atingiram absorção de água em torno 1192 °C, porém as massas mais fundentes com 1160 °C apresentaram resultado $\leq 0,5\%$. As amostras menos fundentes precisaram de até 1245 °C para atingir o mesmo resultado de absorção. São 85 °C de diferença de temperatura máxima de queima entre a amostra mais fundente e mais refratária.

Tabela 4.1: Temperatura de atingimento da absorção de água $\leq 0,5\%$ X Temperatura de máxima Dap. pós queima (T_{Dmax}) para as massas industriais de porcelanato esmaltado (G).

Amostra	$T_{AA \leq 0,5\%}$ [°C]	T_{maxD} [°C]	PQ [°C]	Comportamento durante o gradiente de temperatura de queima
GA1	1190	1185	10	Expansível
GB1	1215	1215	15	Não expansível
GB2	1200	1185	8	Expansível
GB3	1245	1215	11	Expansível
GB4	1165	1165	7	Não expansível
GB5	1160	1165	8	Não expansível
GB6	1165	1165	13	Não expansível
GB7	1190	1190	16	Não expansível
GB8	1180	1180	11	Não expansível
GB9	1175	1170	10	Expansível
GB10	1170	1165	11	Expansível
GB11	1175	1185	18	Não expansível
GB12	1175	1170	15	Expansível
GB13	1190	1190	15	Não expansível
GB14	1200	1185	16	Expansível
GB15	1205	1185	16	Expansível
GB16	1175	1165	2	Expansível
GB17	1185	1185	18	Não expansível
GB18	1185	1185	13	Não expansível
GB19	1195	1195	22	Não expansível
GB20	1200	1200	20	Não expansível
GB21	1185	1185	12	Não expansível
GB22	1215	1175	23	Expansível
GB23	1185	1185	26	Não expansível
GI1	1235	1220	16	Expansível
GI2	1235	1220	15	Expansível
GI3	1220	1220	18	Não expansível
GI4	1195	1220	39	Não expansível
GS1	1205	1205	32	Não expansível
GS2	1195	1205	38	Não expansível
GS3	1195	1195	24	Não expansível
Máximo	1245	1220	39	
Mínimo	1160	1165	2	
Média	1194	1190	17	

Fonte: Autor, (2023)

As temperaturas (T_{AA}) em que as massas de porcelanato não esmaltado (U) atingiram resultados de absorção $\leq 0,1\%$ e as temperaturas (T_{maxD}) onde obteve-se os maiores valores de densidade aparente pós queima podem ser vistas na Tabela 4.2. Como temperatura média, as amostras atingiram absorção de água em torno 1215 °C, porém as massas mais fundentes a 1200 °C apresentaram resultado $\leq 0,1\%$, enquanto as menos fundentes precisaram ir até 1235 °C para atingir o mesmo resultado de absorção. A diferença entre as duas situações foi de 20 °C.

Tabela 4.2: Temperatura de atingimento da absorção de água $\leq 0,1\%$ X Temperatura de máxima Dap. pós queima (T_{Dmax}) para as massas industriais de porcelanato não esmaltado (U).

Amostra	$T_{AA \leq 0,1\%}$ [°C]	T_{maxD} [°C]	PQ [°C]	Comportamento durante o gradiente de temperatura de queima
UB1	1215	1210	11	Expansível
UB2	1230	1235	23	Não expansível
UB3	1235	1230	17	Expansível
UB4	1200	1205	23	Não expansível
UI1	1205	1205	32	Não expansível
UI2	1205	1205	37	Não expansível
Máximo	1235	1235	37	
Mínimo	1200	1205	11	
Média	1215	1215	24	

Fonte: Autor, (2023)

A Figura 4.5 representa graficamente o comportamento expansível e não expansível das amostras de massas industriais de porcelanatos estudadas.

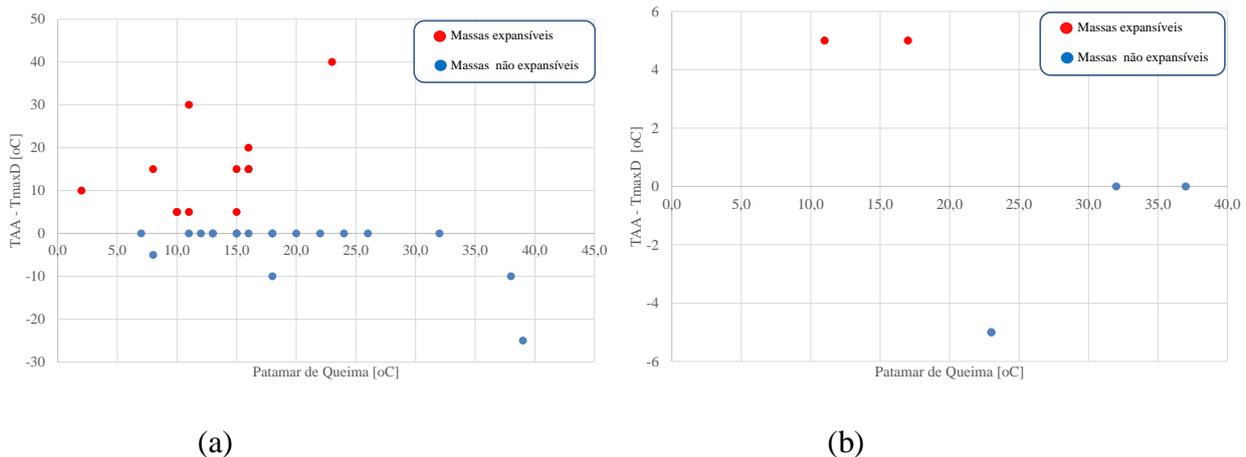


Figura 4.5: Variação das temperaturas de atingimento da absorção de água e temperatura de máxima densidade pós queim ($T_{AA} - T_{maxD}$) versus Patamar de Queima (PQ) para amostras das massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).

Fonte: Autor, (2023)

Em geral as massas expansíveis apresentaram patamar de queima abaixo de 16 °C, apesar de existirem massas não expansíveis nesta mesma condição. Patamares de queima acima de 16 °C, em geral, as massas não são expansíveis. Este efeito é bem pronunciado para o porcelanato não esmaltado. Para o esmaltado existem algumas exceções. A exceção observada de massa expansível com elevado patamar de queima apresentou 23 °C de patamar de queima, porém com 40 °C de diferença entre a temperatura de máxima densidade aparente pós queima e a temperatura onde atingiu o valor desejado de absorção de água.

4.3.3 Correlação com a composição química e mineralógica

A Tabela 4.3 apresenta os resultados da correlação da composição química e mineralógica com as propriedades após queima das amostras de massas de porcelanato esmaltado (G) e não esmaltado. Os resultados estão comentados nos próximos tópicos.

Tabela 4.3: Matriz de correlação da composição química e mineralógica com as propriedades pós queima para massas industriais de porcelanato esmaltado (G) e não esmaltado (U).

	RL [%]	Dap.Q [g/cm³]	PQ [°C]		RL [%]	Dap.Q [g/cm³]	PQ [°C]
Esmeclitas	↑	↑	↓	Esmeclitas	↑↑↑	↓	↓↓↓
Illita	↑↑↑	↑↑	↓	Illita	-	↓↓↓	↓↓↓
Muscovita	-	↑	-	Muscovita	↓	↑↑	↓↓↓
Caulinita	-	-	↑	Caulinita	↑↑↑	↓	↓
Quartzo	↓	↓↓↓	↓↓↓	Quartzo	↑↑	↓	↓↓↓
Microclínio	-	↓	↓↓	Microclínio	↑↑	↓↓↓	↓↓↓
Anortita	↓	-	↓↓	Anortita	↑↑	-	↓
Albita	↓	↑	↑↑↑	Albita	↓↓↓	↑	↑↑↑
Talco	↑	↑	↓↓↓	Talco	↑↑	↑	↓
Dolomita	↓	↓↓↓	↓	Silicato Zircônio	↓↓	↑↑↑	↑↑
Calcita	↑	↑	↓	Dolomita	↓	↓↓↓	↓↓↓
Hematita	↑	↓	↓↓↓	Calcita	↓	↓↓↓	↓↓↓
Anatásio	-	↓	-	Hematita	↑↑	↓	↓
SiO ₂	↓↓↓	↓	↑	Anatásio	↓↓↓	↑↑	↑↑↑
Al ₂ O ₃	↑	↑↑	↑↑↑	SiO ₂	↑↑	↓↓↓	↓↓
Fe ₂ O ₃	↑	↓	↓↓↓	Al ₂ O ₃	↑	-	↑
CaO	↑↑	↓	↓↓↓	Fe ₂ O ₃	↑↑	↓↓↓	↓↓
MgO	↑	↓	↓↓↓	CaO	↑	↓↓↓	↓↓
Na ₂ O	↓	↑	↑↑↑	MgO	↑↑	↓	↓↓↓
K ₂ O	↑	↓	↓↓↓	Na ₂ O	↓↓↓	↑	↑↑↑
TiO ₂	↓	-	↓	K ₂ O	↑	↓↓↓	↓↓↓
PF	↑↑	↓	↓↓↓	TiO ₂	↓↓↓	↑↑	↑↑↑
[Fe ₂ O ₃ +K ₂ O+CaO+MgO]	↑↑	↓	↓↓↓	ZrO ₂	↓↓	↑↑↑	↑↑
Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita	↑	↓	↓↓↓	PF	↑	↓↓↓	↓↓↓
				[Fe ₂ O ₃ +K ₂ O+CaO+MgO]	↑	↓↓↓	↓↓↓
				Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita	↑↑	↓↓↓	↓↓↓

(a)

(b)

Fonte: Autor, (2023)

4.3.3.1 Efeito sobre o resultado de retração linear (RL)

O resultado da correlação da retração linear com a composição química e mineralógica foi pouco significativa. O agrupamento dos óxidos fundentes [Fe₂O₃+K₂O+CaO+MgO] e das fases cristalinas [Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita] apesar das fracas correlações, apresentaram efeito inverso ao obtido pelo Na₂O e pela fase cristalina albita. A presença de albita

sugere retrações lineares menores do que quando substituída pelo agrupamento das fases que está sendo estudada, conforme Figura 4.6 obtido pelo software Statistica 10.0.

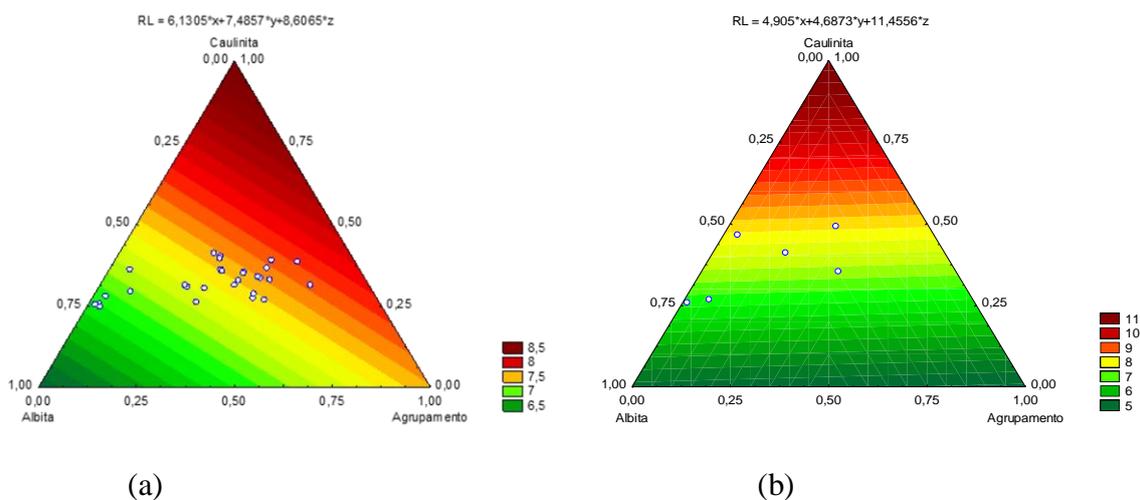


Figura 4.6: Diagrama triaxial albita versus agrupamento versus caulinita para o resultado de retração linear (RL) de massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).

Fonte: Autor, (2023)

4.3.3.2 Efeito sobre o resultado da densidade aparente pós queima (DAPQ)

O agrupamento dos óxidos fundentes [$Fe_2O_3 + K_2O + CaO + MgO$] e das fases cristalinas [Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita] apesar das fracas correlações, apresentaram efeito inverso ao obtido pelo Na_2O e pela fase albita. A presença de albita sugere densidade aparente pós queima maiores do que quando substituída pelo agrupamento das fases [Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita]. A fase caulinita contribui para o aumento dos valores de DAPQ devido a formação de fase vítrea e, principalmente, mulita durante a sinterização, conforme visto na Figura 4.7.

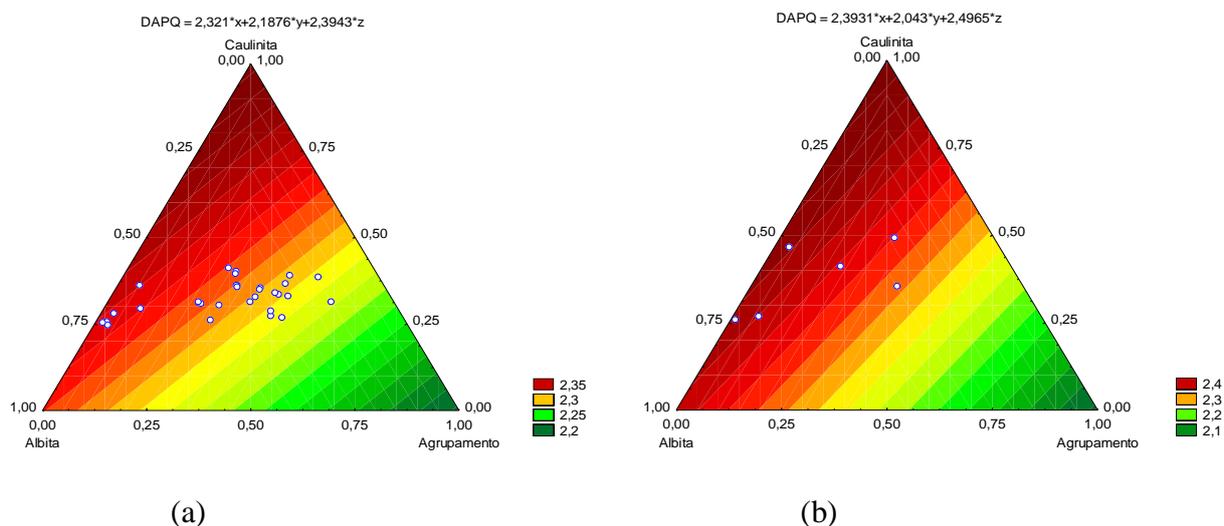
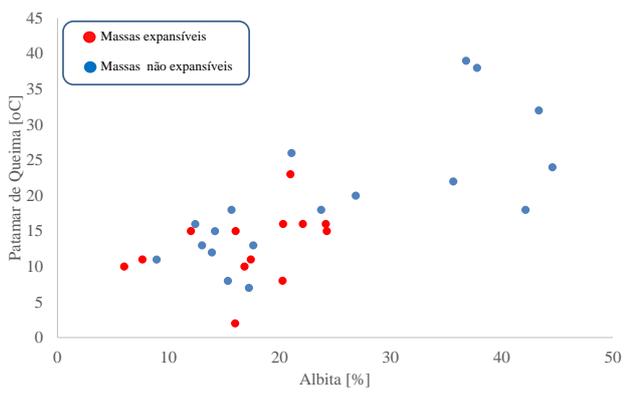


Figura 4.7: Diagrama triaxial albita versus agrupamento versus caulinita para o resultado de densidade aparente de queima (DAPQ) de massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).

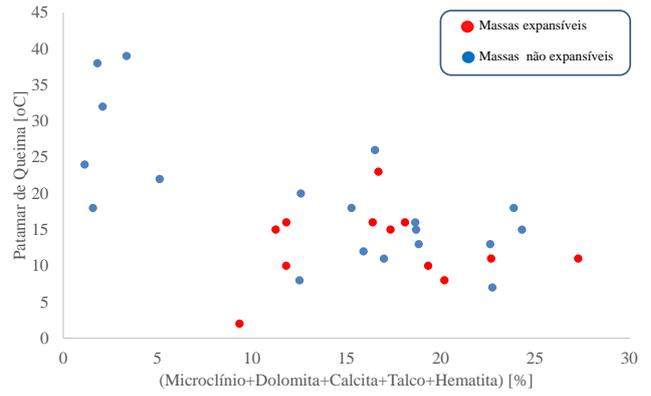
Fonte: Autor, (2023)

4.3.3.3 Efeito sobre o patamar de queima (PQ)

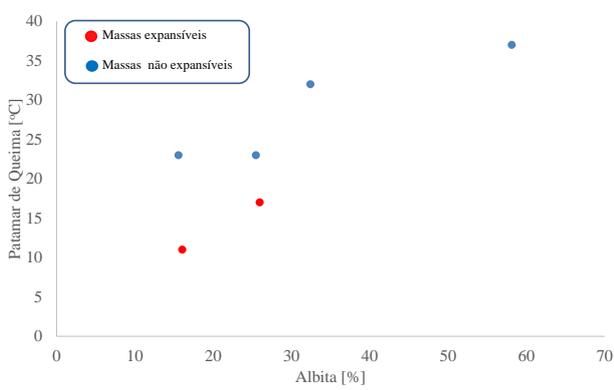
O patamar de queima apresentou forte correlação positiva com a presença de albita/ Na_2O e consequentemente forte correlação negativa com os agrupamentos dos óxidos fundentes [$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}$] e das fases cristalinas [Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita] confirmado pela Figura 4.8. A Figura 4.8a apresenta o resultado do efeito da quantidade da fase albita sobre o resultado de PQ para massas de porcelanato esmaltado (G), apresentando uma correlação forte e positiva. A Figura 4.8b ilustra, também para massas de porcelanato esmaltado (G), o efeito do agrupamento [Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita] sobre o PQ onde apresenta correlação forte e negativa. As Figuras 4.8c e 4.8d, massas de porcelanato não esmaltado (U), repetem os resultados de correlações obtidos nas massas de porcelanato esmaltado. O efeito do teor de caulinita no patamar de queima pode ser observado nas Figuras 4.8e e 4.8f, porcelanato esmaltado e não esmaltado, respectivamente. As correlações encontradas indicam que o patamar de queima depende de outras variáveis além do teor de caulinita.



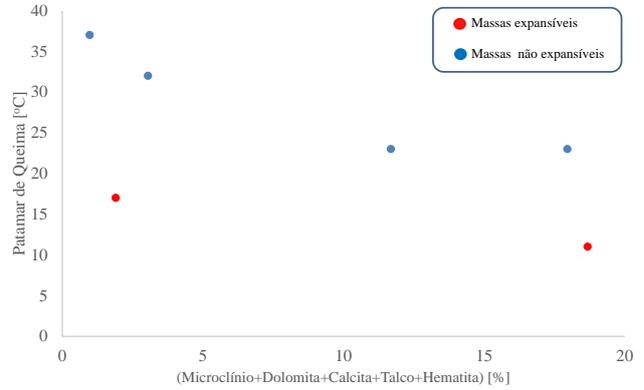
(a)



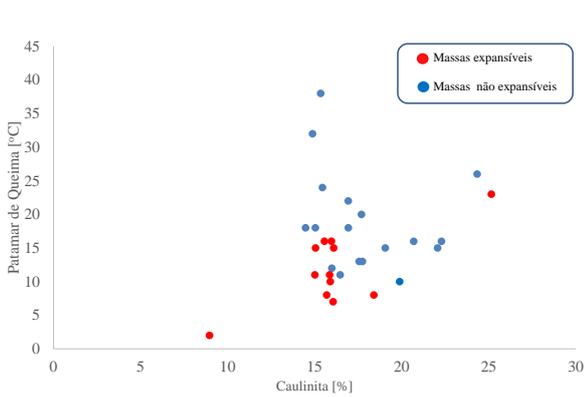
(b)



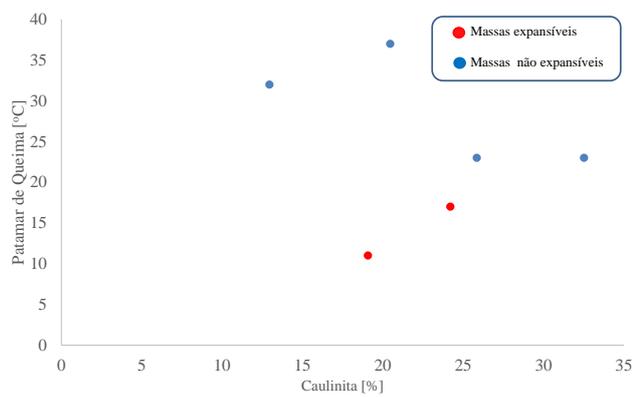
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.8: Efeito do teor de albita (a, c), caulinita (e, f) e do agrupamento [Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita] (b, d) no patamar de queima para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado e não esmaltado.

Fonte: Autor, (2023)

4.4 Considerações finais do capítulo

Nesta etapa do estudo, pode-se identificar dois *clusters* de comportamentos nas amostras das massas: expansíveis e não expansíveis. As massas consideradas expansíveis atingiram o resultado de absorção 0,5% e 0,1% para porcelanato esmaltado e não esmaltado, respectivamente, após a máxima densidade aparente pós queima. Este comportamento é comumente conhecido na área produtiva de uma fábrica de revestimentos cerâmicos como estado de expansão, onde há a necessidade de queimar a peça cerâmica em condições de temperatura que promovem a expansão e potencializam os efeitos da deformação piropiástica sobre a planaridade do produto acabado.

Em geral as massas expansíveis apresentaram patamar de queima abaixo de 16 °C. Patamares de queima acima de 16 °C, em geral, as massas não são expansíveis. Este efeito é bem pronunciado para o porcelanato não esmaltado.

O patamar de queima apresentou uma correlação forte e positiva com a presença da fase cristalina albita e uma correlação forte e negativa com o agrupamento das fases cristalinas [Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita]. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que a fase mineralógica albita apresentou maior resultado no valor de densidade aparente seco e, como já é conhecido, a maior viscosidade da fase líquida formada durante a queima. O uso do agrupamento de óxidos fundentes [$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}$] em detrimento ao Na_2O nas diversas amostras das massas estudadas configura uma realidade entre os fabricantes de porcelanato. A substituição de feldspato sódico (albita) por feldspato potássico ou filito (microclínio, ortoclásio, etc) se dá por razões de disponibilidade local e/ou preço. A incorporação de talco, dolomita e calcita é determinante na obtenção de peças de porcelanato em conformidade com a absorção de água da norma, mantendo e/ou reduzindo a temperatura máxima de queima. Conforme estudado por Junior Noni *et al*, (2022), o talco apresenta o efeito mais forte na redução da temperatura de queima e aumento da deformação piropiástica devido à mistura eutética com feldspato e alta inibição na cristalização da mulita.

Portanto, os melhores resultados de estabilidade da densidade aparente pós queima e a obtenção de patamares de queima ideais para manter o processo produtivo sob controle foram das amostras de massas industriais que apresentaram maior teor de albita e caulinita.

5 Efeito da composição química e mineralógica sobre a microestrutura, deformação pirolástica e resistência mecânica de massas industriais de porcelanato

5.1 Fundamentação Teórica

Segundo Dinger *et al.* (2001), após a queima as massas cerâmicas porcelânicas podem conter de 50 a 80% em volume de fase vítrea contínua. A fase vítrea liga as partículas cristalinas, residuais ou formadas durante a queima, ajuda a produzir translucidez e aumenta a resistência à ruptura. Um importante problema decorrente do desenvolvimento desta fase vítrea durante a queima é a sua baixa viscosidade em temperaturas elevadas, a qual pode causar deformação pirolástica das peças.

A deformação pirolástica não deve ser confundida com o empenamento durante o processo de queima. O empenamento é causado pela retração diferencial durante a secagem e/ou queima. O empenamento pode ocorrer em qualquer direção. A deformação pirolástica sempre resulta no arqueamento direcionado para baixo sob a força da gravidade. O desenho da peça tem uma grande influência sobre este problema, uma vez que pode aumentar ou diminuir a propensão da peça se deformar (Milak *et al.*, 2007).

Embora muitas técnicas experimentais diferentes tenham sido usadas para estudar o comportamento das massas porcelânicas triaxiais durante a queima, a deformação pirolástica ainda é um problema em muitas indústrias (Bernardin *et al.*, 2006; Dondi *et al.*, 2009).

A quantidade de fase líquida formada durante a queima é determinada principalmente pela quantidade de fundente, pela quantidade de material a ser incorporado pela fase líquida e pela temperatura de patamar (ADAMO *et al.*, 2013). Com relação a viscosidade da fase líquida, crítica para a evolução da microestrutura, se for muito elevada reduz a taxa de densificação, se for muito baixa, pode favorecer a formação de porosidade fechada e/ou a deformação pirolástica. A viscosidade da fase líquida depende da relação entre os álcalis sódio e potássio, modificadores de rede e fornecedores de íons oxigênio. Zanelli *et al.* (2011) propuseram que a deformação pirolástica se inicia a 990 °C através de movimentos de regiões de baixa viscosidade formada a partir do líquido estético rico em álcalis e pobre em sílica. Com relação a quantidade de fase líquida formada durante a queima, entretanto, fica claro que aumentos de temperatura resultam em maior volume de fase líquida e, conseqüentemente, a deformação é maior. A quantidade de fundente também determina a solubilidade da alumina, que por sua vez, em pequenas quantidades influencia na diminuição da viscosidade da fase líquida.

Segundo Kingery *et al.* (1976), as propriedades das cerâmicas são determinadas pelas propriedades de cada fase presente e pela maneira em que estas fases, incluindo a porosidade e em muitos casos, as interfaces estão organizadas.

Durante a sinterização das placas cerâmicas, ocorre a formação de mulita que confere ao material melhoria em algumas propriedades como resistência mecânica, resistência a deformações pirolásticas, resistência ao desgaste, baixa expansão térmica, estabilidade química.

Existem dois tipos de mulita, a primária e a secundária. Esta primeira se forma a partir de 950°C até 1100°C de forma muito rápida, manifestando-se sob a forma de pequenos cristais lamelares e a

partir da caulinita. Já a mulita secundária forma-se a partir da cristalização de parte da fase líquida, geralmente acima de 1200 °C, apresentando-se sob a forma de cristais aciculares/fibrosos cuja cinética depende da difusão atômica no interior da fase líquida. Esta depende do tempo e temperatura para ocorrer sua nucleação e cristalização (Corrêa, 2007).

De acordo com Dinger *et al* (1997) as porcelanas triaxiais retraem a aproximadamente 900 °C devido ao desenvolvimento da $\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ com estrutura tipo espinélio a partir das argilas e ao início da sinterização. A aproximadamente 1050 °C, o feldspato começa a fundir e a retração acelera até aproximadamente 1200 °C, quando o patamar de multização aparece.

As propriedades dos produtos cerâmicos são determinadas não somente pela composição e estrutura das fases presentes, mas também pelo arranjo das fases (Kingery *et al.*, 1976). A distribuição das fases ou a microestrutura do produto acabado dependem de muitos aspectos, tais como: técnicas iniciais de fabricação, matérias-primas usadas, relações de equilíbrio de fase, cinética de mudança de fase, crescimento de grão e sinterização (Dondi *et al.*, 2004). É interessante ressaltar alguns aspectos pertinentes à microestrutura cerâmica.

Dondi *et al.*, (2004) constataram que a sinterização de peças de porcelanato é acompanhada por uma complexa evolução tanto da composição de fase quanto da composição química da fase líquida. No estágio inicial da sinterização – quando ocorre uma forte redução da área de superfície específica sem qualquer encolhimento relevante – as principais transformações envolvem a quebra de minerais de argila que levam à formação de componentes amorfos que, a partir de cerca de 1000 °C, dão origem a mulita e/ou uma fase viscosa. Na etapa intermediária – contabilizando a maior adensamento – o rearranjo de partículas e o fluxo viscoso são promovidos pelo rápido desenvolvimento, aproximadamente acima de 1050 °C, de uma fase líquida abundante, cuja composição corresponde ao eutético feldspato-quartzo. Já a 1100 °C, a maior parte dos feldspatos é fundida e a evolução química do derretimento prossegue com uma relação Na/K quase constante, resultando em um enriquecimento gradual da sílica. À temperatura da sinterização industrial de revestimentos cerâmicos (~1200 °C) as composições da fase viscosa caem dentro de um platô, correspondendo a derretimentos de baixa temperatura no sistema $\text{SiO}_2\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8$, que é igualmente estendido de composições sódicas a potássicas. No geral, o comportamento das formulações sódicas e potássicas diferem mais para a cinética da evolução de fase (mais rápida em corpos sódicos) e a viscosidade da fase líquida (maior em corpos de potássio). Na fase final, uma taxa de adensamento decrescente é contrastada por um efeito grosseiro, promovido por uma ampla gama de tamanhos de poros e partículas, e mudanças na solubilidade de sólidos e gases na fase líquida. Uma contribuição pode ser devido ao leve incremento de viscosidade consequente à dissolução do quartzo no derretimento.

De Noni Jr, 2011, constatou que as propriedades mecânicas do porcelanato também variam em função da composição de quartzo, caulinita e albita, para as composições sem a presença de tensões residuais macroscópicas, com resfriamento lento. O principal fator que determina a resistência mecânica é a variação da energia de fratura. Esta, por sua vez, aumenta devido a: (a) aumento do estado de tensão residual microscópica de compressão sobre a matriz, provocado pelas partículas de quartzo; (b) pela deflexão da frente de propagação da fratura, atribuída tanto às microfissuras ao redor das partículas de quartzo quanto ao efeito de dispersão das partículas de albita remanescentes. A presença de mulita causa diminuição da energia de fratura por submeter a matriz vítrea à tração e não provocar deflexão da frente de fratura, portanto não reforça o material. A resistência mecânica das

peças submetidas a resfriamento rápido é maior em comparação àquelas resfriadas lentamente, sendo que a têmpera caracterizada como um mecanismo de reforço adicional em porcelanato. Quanto maior a quantidade de albita e caulinita, maiores são os valores das tensões residuais macroscópicas de compressão na superfície. No entanto, o principal fator que diferencia as propriedades mecânicas entre as composições resfriadas rapidamente é o fenômeno de incremento do tamanho do defeito natural. Nesse caso, a presença de mulita interconectada é o principal fator de proteção microestrutural à elevada temperatura, conjugado com uma pequena contribuição provocada pelo efeito das partículas de quartzo. As microestruturas mais deterioradas, devido aos resfriamentos rápidos, também resultam em menor valor de módulo de Weibull.

Delavi et al., (2016) estudaram o desenvolvimento das tensões residuais macroscópicas e o comportamento à fratura de porcelanatos onde verificou-se que a variação na velocidade de resfriamento possibilitou o desenvolvimento de tensões residuais macroscópicas e o incremento da resistência mecânica no material. Resfriamentos rápidos no intervalo de temperatura de transformação alotrópica do quartzo não afetam as tensões residuais na superfície do material. A influência das propriedades do material sobre as tensões residuais macroscópicas mostrou que o tamanho de partícula do quartzo e a espessura dos corpos de prova foram as propriedades que mais influenciaram sobre as tensões residuais macroscópicas e a resistência mecânica. Peças queimadas industrialmente, com diferentes composições, verificou-se que o comportamento adequado à fratura pode estar relacionado com a distribuição do perfil de tensão ao longo da espessura do material.

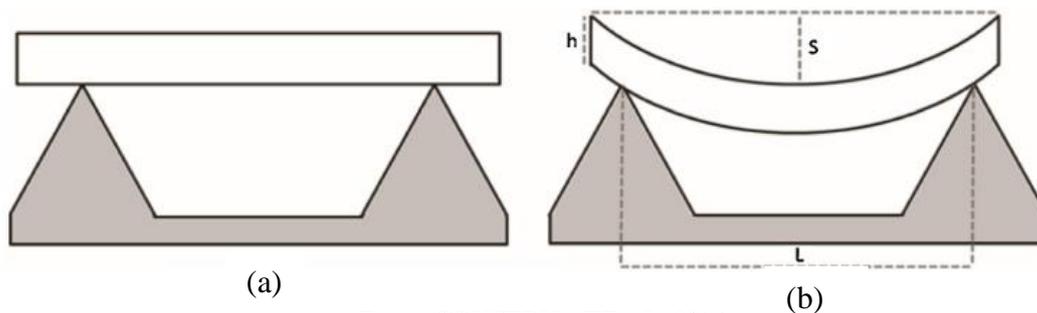
Dal Bó et al. (2017) verificou que a influência de cada propriedade termomecânica do material sobre as tensões residuais mostra que a viscosidade é a propriedade que mais apresenta influência sobre as tensões residuais macroscópicas. O coeficiente de expansão térmica, o módulo de elasticidade e a difusividade efetiva do material apresentaram influência semelhante sobre a tensão residual. O efeito da adição de partículas cristalinas de quartzo, alumina e zirconita sobre as propriedades mecânicas de materiais cerâmicos mostrou que as melhores propriedades mecânicas foram obtidas com a matriz pura. Esse foi o material que apresentou uma microestrutura com menor tamanho de defeito e maior tenacidade à fratura, fatores intimamente relacionados com a resistência mecânica à flexão. A resistência mecânica à flexão da matriz pura (~111 MPa) apresentou valores muito superiores a resistência mecânica geralmente encontrada em materiais porcelânicos (50 a 60 MPa). A adição de cristais de alumina à matriz não influenciou a resistência mecânica à flexão. Em contrapartida, a adição de cristais de quartzo e zirconita à matriz reduziu a resistência mecânica à flexão. Tanto a fração volumétrica quanto o tamanho das partículas de quartzo e zirconita influenciaram a resistência mecânica. De acordo com as micrografias dos materiais com quartzo e zirconita, evidenciou-se que quanto maior o tamanho da partícula de quartzo, maior foi o tamanho das trincas periféricas e/ou dentro das partículas cristalinas.

Trabalhos recentes (De Noni Jr. et al, 2022) propõem uma abordagem para formulação e otimização de composições de porcelanato quanto à microestrutura e mineralogia das matérias-primas, aplicando-se a metanálise para construir modelos de formação de mulita, temperatura de queima e deformação pirolástica, onde caulinita, ilita/moscovita, talco, quartzo e feldspato foram usados como regressores. A microestrutura robusta é formada por cristais de mulita interconectados.

5.2 Procedimento Experimental

5.2.1 Materiais e método

Os corpos de prova, de dimensões 80 mm x 20 mm x 5 mm, obtidos a partir das massas de porcelanato esmaltado (G) foram sinterizados entre 1155 °C e 1245 °C e de porcelanato não esmaltado (U) entre 1175 °C e 1235 °C, ambos em forno a rolo laboratorial marca Concept Dallo num ciclo de 40 minutos. Para cada condição de temperatura utilizou-se 2 corpos de prova apoiados lateralmente sobre uma placa refratária de acordo com a Figura 5.1.



Fonte: CONSERVA ET AL, 2016

Figura 5.1: Representação do comportamento do corpo de prova antes (a) e após a queima (b)

A tendência a deformar por piroplasticidade foi avaliada calculando-se o índice de piroplasticidade (IP) pela equação:

$$IP = \frac{4 \cdot h^2 \cdot s}{3 \cdot L^4}$$

Onde: h = espessura da amostra; s = flecha de deformação; e L = distância entre os apoios

Para o ensaio de resistência mecânica à flexão pós queima foram utilizados 5 corpos de prova 80 mm x 20 mm x 5 mm. Foi utilizado o método de flexão em três pontos (equipamento EMIC DL 10000, célula de carga Trd23, extensômetro Trd6). Esta técnica consiste em submeter à superfície do corpo de prova a um estado de tração provocando consequentemente seu rompimento.

Foi utilizada a difração de raios X (DRX) para identificar as fases cristalinas dos corpos de prova que atingiram os valores de absorção de água $\leq 0,5\%$ e $\leq 0,1\%$ das massas industriais de porcelanato esmaltado (G) e não esmaltado (U), respectivamente. O equipamento utilizado no ensaio foi um Difratorômetro Bruker – D8 com goniômetro theta – theta. A radiação é Ka em tubo de cobre nas condições de 40kV e 40mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro são de 4 segundos para $0,02^\circ$ do goniômetro de 2° a 72° 2 theta, respectivamente. Foi utilizado o método da

razão de intensidade de referência (RIR). Fluorita foi adicionada em teor de 10% em massa como padrão interno para quantificação do teor de fase vítrea.

5.3 Resultados e Discussão

Nas Figuras 5.2a e 5.2b, está representado o comportamento expansível e não expansível para as amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b). Em geral as massas expansíveis apresentaram tendência a maiores valores de índice de piroplasticidade.

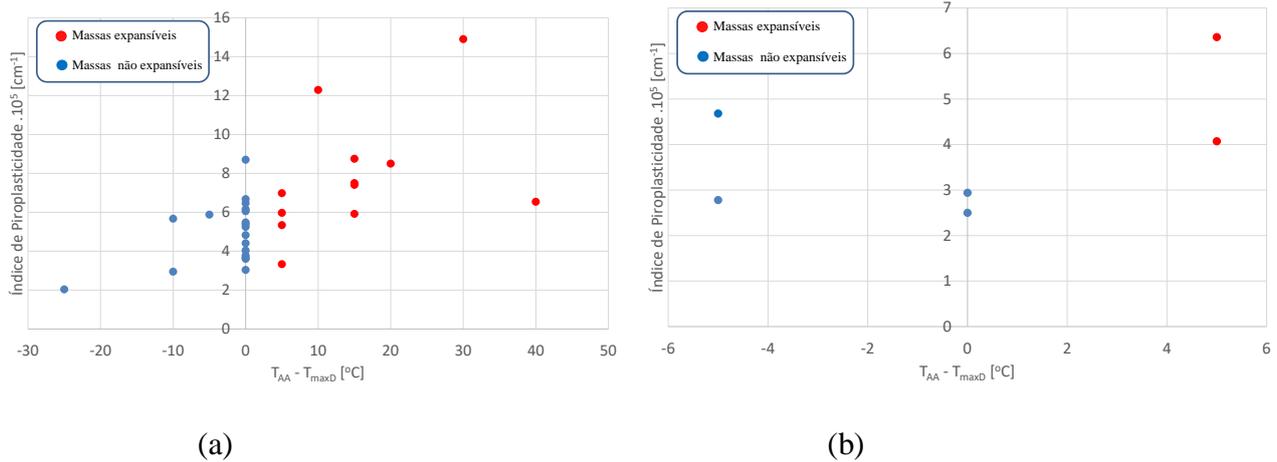


Figura 5.2: Variação das temperaturas de atingimento da absorção de água ($G \leq 0,5\%$ e $U5\%$ e $U \leq 0,1\%$) e temperatura de máxima densidade pós queima ($T_{AA} - T_{maxD}$) *versus* índice de piroplasticidade (IP) para amostras das massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).

Fonte: Autor, (2023)

Em relação ao patamar de queima, os menores valores de índice de piroplasticidade (IP) foram observados nas amostras com maiores patamares de queima (PQ), conforme Figuras 5.3a e 5.3b. As amostras não expansíveis apresentaram maiores patamares de queima, devido ao menor teor do agrupamento [Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita].

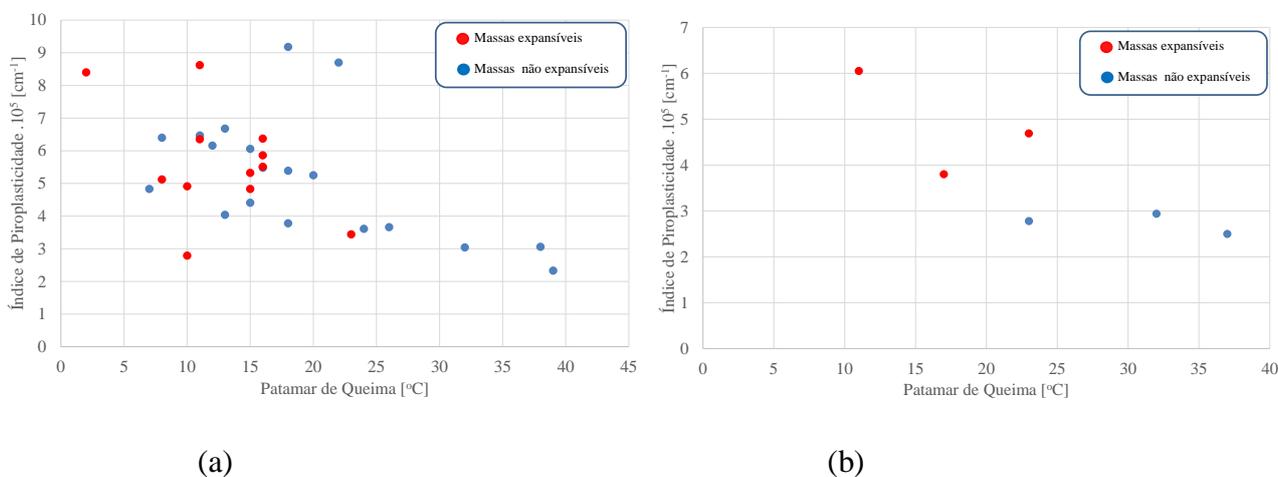


Figura 5.3: Índice de piroplasticidade (IP) *versus* Patamar de queima (PQ) para amostras das massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).

Fonte: Autor, (2023)

Em função da quantidade de diagramas gerados pelo estudo, foi priorizado a discussão dos resultados de duas amostras de massas expansíveis e duas não expansíveis para porcelanato esmaltado (G) e não esmaltado (U). Os demais diagramas estão nos anexos.

5.3.1 Variação do índice de piroplasticidade com a absorção de água

A Figura 5.4 representa a variação do índice de piroplasticidade (IP) conforme reduz o valor de absorção de água para amostras de massa de porcelanato esmaltado (G). Pode-se observar que as massas com comportamento expansível (GB3 e GB16), mesmo com valor de absorção de água acima de 0,5% apresentam índice de piroplasticidade maior que os das massas não expansíveis (GB13 e GI4). Conforme o valor da absorção de água é reduzido, o índice de piroplasticidade aumenta consideravelmente para as amostras de massas expansíveis. Este comportamento está relacionado com a composição das formulações, que apresentam elevados teores do agrupamento [Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita] e baixo teor de caulinita. As amostras GB13 e GI4 praticamente mantiveram o comportamento do índice de piroplasticidade conforme reduziu o valor de absorção de água. Estas amostras, consideradas não expansíveis, apresentam teores de caulinita acima de 22%.

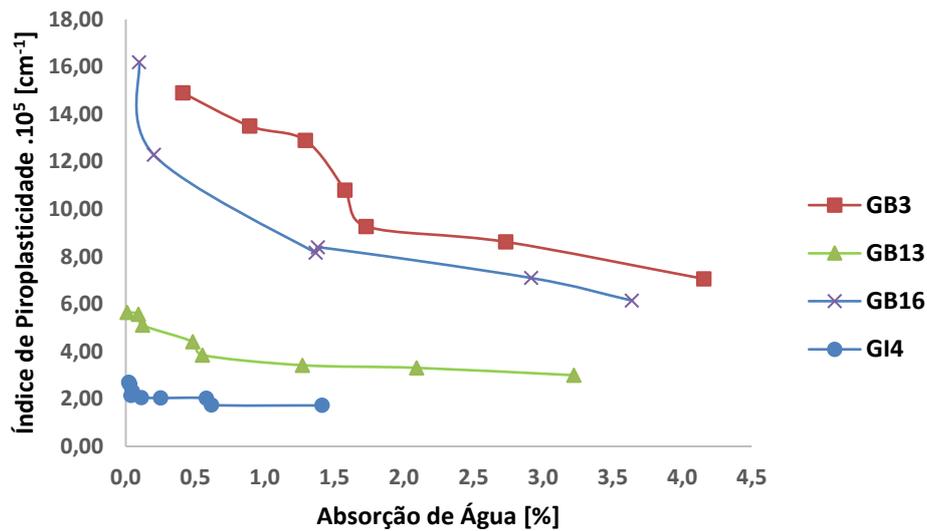


Figura 5.4: Variação do IP com a absorção de água para as amostras das massas industriais de porcelanato esmaltado GB3, GB13, GB16 e GI4.
 Fonte: Autor, (2023)

Na Figura 5.5 pode-se observar o resultado de IP conforme reduz a absorção de água das amostras de massas de porcelanato não esmaltado. As amostras UB1 e UB3 apresentaram comportamento expansível, que ao atingirem a absorção de água $\leq 0,1\%$ aumentaram seus valores de IP. As amostras UB2 e UI2, consideradas não expansíveis, apresentaram valores baixos de IP e pouco influenciados pela redução do valor da absorção de água.

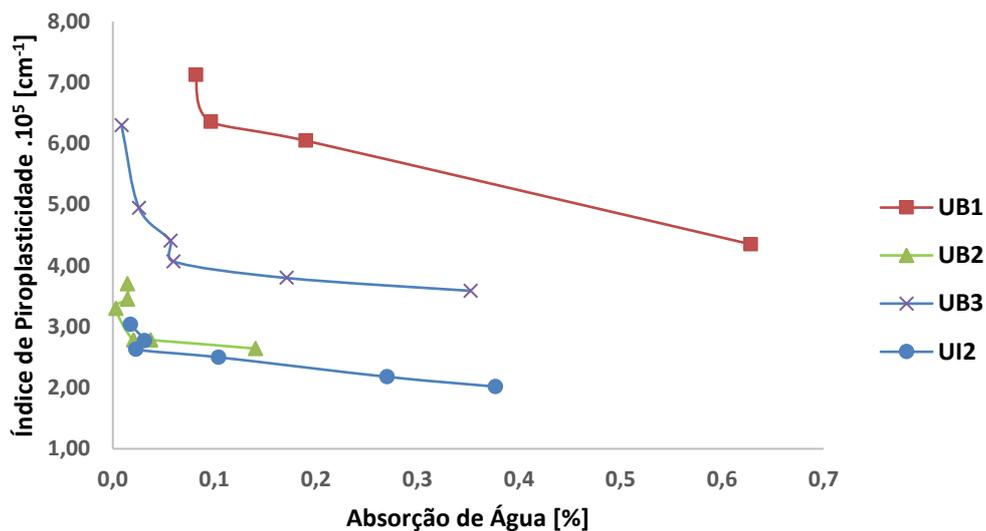


Figura 5.5: Variação do IP com a absorção de água para as amostras das massas industriais de porcelanato não esmaltado UB1, UB2, UB3 e UI2.
 Fonte: Autor, (2023)

5.3.2 Matriz de correlações

Pode-se observar na Tabela 5.1 a matriz de correlação da composição química e mineralógica com o índice de piroplasticidade para massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b). Correlações fortes e positivas com a ilita, quartzo, dolomita e calcita. Todos os componentes reduzem o rendimento da formação estequiométrica da mulita e potencialmente contribuem para o aumento do índice de piroplasticidade. Apesar da fraca correlação apresentada no resultado das amostras de massas de porcelanato esmaltado, as variáveis Na_2O e fase albita indicaram efeito de redução quando são majoritárias nas composições.

Tabela 5.1: Matriz de correlação da composição química e mineralógica com a deformação pirolástica para massas industriais de porcelanato esmaltado (a) e não esmaltado (b).

	IP .10 ⁵ [cm ⁻¹]	RMFQ [MPa]		IP .10 ⁵ [cm ⁻¹]	RMFQ [MPa]
Esmeclitas	↑	-	Esmeclitas	↑	↑↑
Illita	-	↑	Illita	↑↑↑↑	↓↓↓↓
Muscovita	↓	↑	Muscovita	-	-
Caulinita	↓	-	Caulinita	↓	↑↑
Quartzo	↑	↓	Quartzo	↑↑↑↑	↑
Microclínio	↑↑	↓↓↓	Microclínio	↑↑	↓
Anortita	↑	↓	Anortita	↓	↑
Albita	↓	↑	Albita	↓↓↓	↓
Talco	↑	↓	Talco	↓	↑
Dolomita	↑	↓	Silicato Zircônio	↓	↑
Calcita	↓	↑	Dolomita	↑↑↑↑	↓↓↓
Hematita	↑	↓	Calcita	↑↑↑↑	↓↓↓↓
Anatásio	↓	↑	Hematita	↓	↑
SiO ₂	↑	↓	Anatásio	↓↓↓	-
Al ₂ O ₃	↓↓	↑	SiO ₂	↑↑↑	-
Fe ₂ O ₃	↑	↓	Al ₂ O ₃	↓↓↓	↑
CaO	↑	-	Fe ₂ O ₃	↑	↑
MgO	↑↑	↓	CaO	↑↑	↓
Na ₂ O	↓	↑	MgO	↑	↓
K ₂ O	↑	↓↓	Na ₂ O	↓↓↓	↓
TiO ₂	↓	↑	K ₂ O	↑↑↑	↓
PF	↑	-	TiO ₂	↓↓↓	-
Finos	↓↓↓	↑↑	ZrO ₂	↓	↑
Médios	↓↓↓	↑↑	PF	↑↑↑↑	↓↓↓
Grossos	↑↑↑	↓↓↓	Finos	↓↓↓	↑↑↑↑
[Fe ₂ O ₃ +K ₂ O+CaO+MgO]	↑	↓	Médios	↓	↑↑↑↑
Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita	↑	↓↓	Grossos	↑↑↑	↓↓↓↓↓
			[Fe ₂ O ₃ +K ₂ O+CaO+MgO]	↑↑	↓
			Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita	↑↑↑	↓

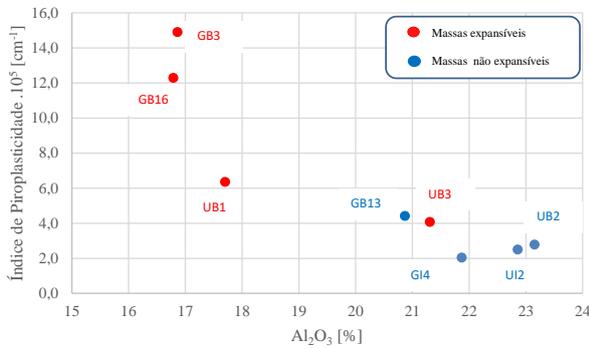
(a)

(b)

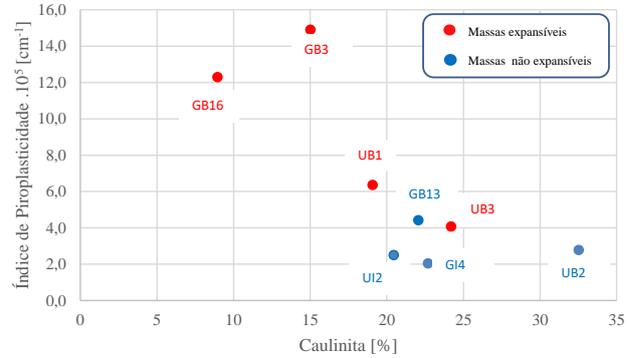
Fonte: Autor, (2023)

As Figuras 5.6a e 5.6b representam o efeito do teor de Al₂O₃ e caulinita, respectivamente, no resultado de deformação pirolástica para as amostras das massas analisadas pelos diagramas de gresificação. Para valores acima de 20% de Al₂O₃ e caulinita encontram-se os menores valores de IP. Embora a caulinita e o quartzo sejam fases refratárias, somente a caulinita reduz a deformação. Este comportamento fica mais evidente quando a caulinita substitui o quartzo nas composições (A.V.Milak,2007). A caulinita é uma fonte de mulita, seu tamanho fino leva facilmente à percolação através das partículas grossas, conforme discutido anteriormente, em relação à microestrutura. A

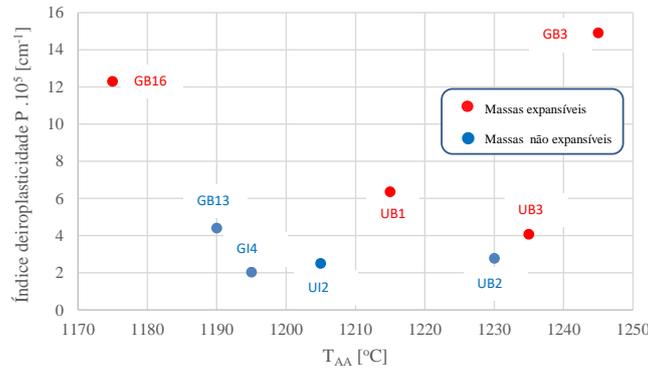
Figura 5.6c apresenta o gráfico correlacionando a temperatura de atingimento da absorção de água (T_{AA}) com o índice de piroplasticidade (IP), confirmando que não há correlação linear, reforçando que a temperatura não é variável determinante no desempenho da deformação piropoplástica.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.6: Variação do IP em função do teor de Al₂O₃ (a), caulinita (b) e T_{AA} (c) das amostras GB3, GB13, GB16, GI4, UB1, UB2, UB3 e UI2.

Fonte: Autor, (2023)

Os diagramas triaxial da Figura 5.7 apresentam o efeito dos teores de Albite, Agrupamento [Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita] e Caulinita no resultado do índice de piroplasticidade. Nos três diagramas (Figuras 5.7a, 5.7b e 5.7c), observa-se que a fase caulinita contribui para a obtenção de menores valores de índice de piroplasticidade. Em contrapartida, o efeito do agrupamento [Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita] proporciona aumento no índice de piroplasticidade. De Noni Jr. et al, 2022, observaram que o talco apresenta o efeito mais forte na redução da temperatura de queima e aumento da deformação piropoplástica devido à mistura eutética com feldspato e alta inibição na cristalização da mulita. Todos os componentes minerais afetam a fração mulita, a temperatura de queima e a deformação piropoplástica por diferentes mecanismos. Este é um comportamento importante porque aumenta a probabilidade de cumprir todas as restrições em uma composição robusta.

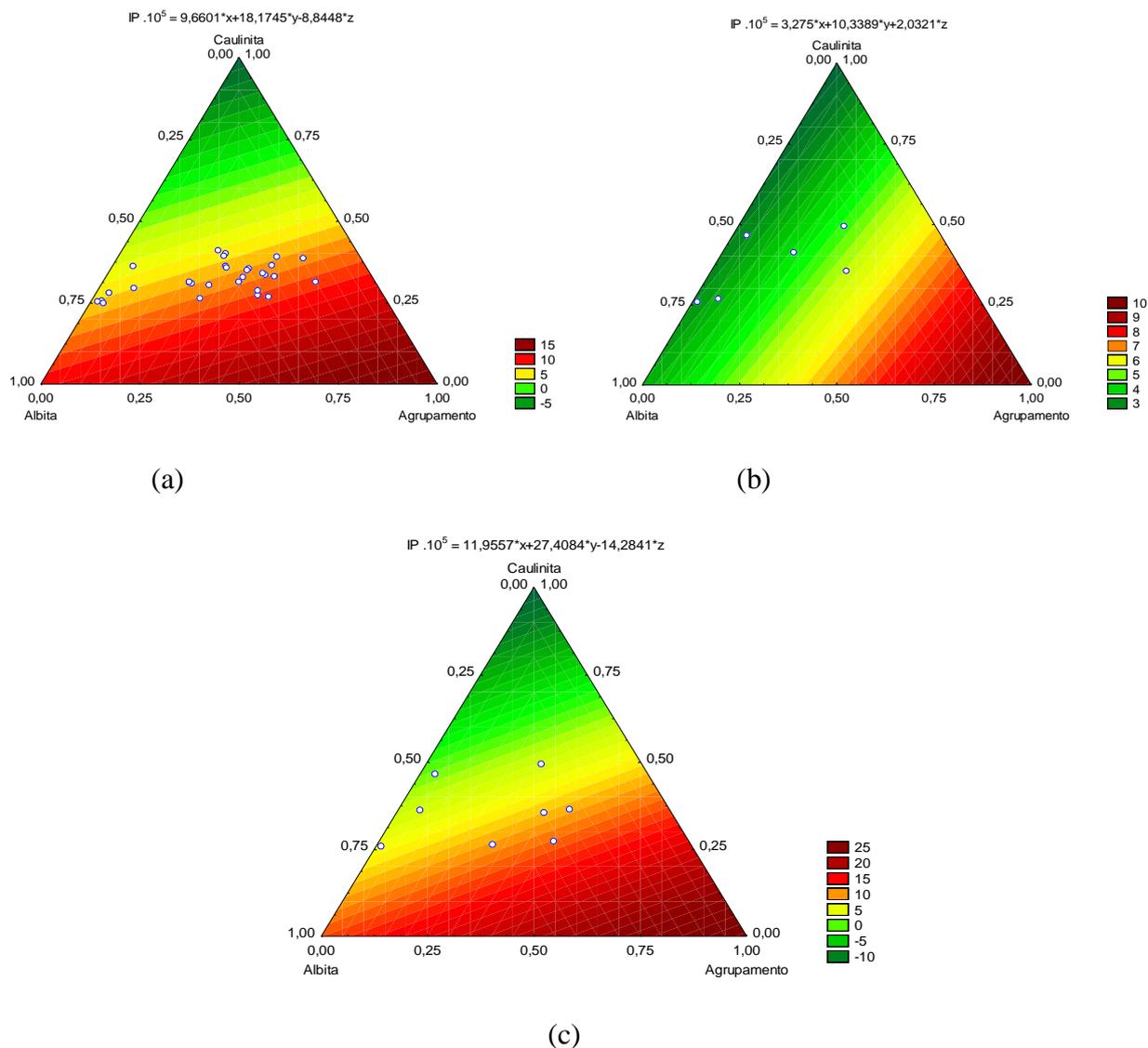


Figura 5.7: Diagrama triaxial do IP em função do teor de albita, agrupamento e caulinita das amostras de porcelanato esmaltado (a), não esmaltado (U) e GB3, GB13, GB16, GI4, UB1, UB2, UB3, UI2 (c).

Fonte: Autor, (2023)

A Figura 5.8 apresenta os resultados de resistência mecânica a flexão de queima (RMFQ) em função do incremento do teor de caulinita para as amostras expansíveis (GB3, GB16, UB1 e UB3) e não expansíveis (GB13, GI4, UB2, e UI2). Os marcadores em vermelho correspondem as amostras com caráter expansível e os marcadores azuis indicam as amostras não expansíveis. O resultado da RMFQ foi menor para as massas que apresentaram menor quantidade de caulinita em sua composição mineralógica, demonstrando que a caulinita atua como reforço, melhorando a resistência mecânica.

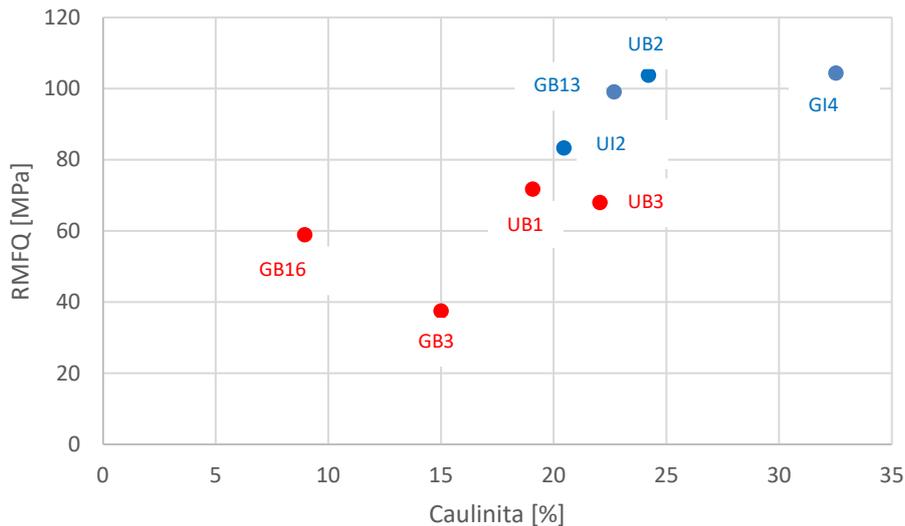


Figura 5.8: Variação do RMFQ em função do teor de caulinita das amostras expansíveis (GB3, GB16, UB1 e UB3) e não expansíveis (GB13, GI4, UB2, e UI2).
Fonte: Autor, (2023)

5.3.3 Análise das Microestruturas Formadas

As duas micrografias mostradas na Figura 5.9 são representativas das amostras de massas industriais GB16 e GI4. Essas duas amostras, dentro das estudadas, apresentaram a maior diferença entre as características físico-químicas estudadas. Estas microestruturas são típicas de um porcelanato, ou seja, matriz vítrea, partículas dispersas na matriz e poros.

Na Figura 5.9a amostra GB16, pode-se observar partículas remanescentes de albita (A), quartzo (Q), talco (T), hematita (H), poros (P) e mulita (M) dispersos na matriz. O tamanho das partículas de quartzo, albita e hematita indica que a amostra da massa apresenta uma distribuição de partículas com maior predominância das frações grossas (27,54%). A presença de partícula de talco remanescente indica que não foi totalmente consumido durante a formação da matriz vítrea, possivelmente em função de seu tamanho. Na micrografia observa-se que o tamanho da partícula de quartzo $\sim 50 \mu\text{m}$. Outra observação importante é a quantidade de partícula de quartzo dispersa, indício de alto teor de quartzo na composição mineralógica (32,2%).

A micrografia da Figura 5.9b, amostra de massa GI4, apresenta partículas remanescentes de quartzo (Q), porosidade (P) e mulita (M) dispersos na matriz vítrea. O tamanho das partículas de quartzo indicam que a distribuição de tamanho de partículas apresenta fração de grossos, menor que a amostra GB16 comentada no parágrafo anterior, neste caso 2,77% e tamanho inferior a $25 \mu\text{m}$. Muitos trabalhos sobre porcelanas triaxiais (Kobayashi, 1992; Carty, 1998; Stathis, 2004; Bragança, 2006;) indicam que as partículas de quartzo de tamanho compreendido entre 20 e $30 \mu\text{m}$ são aquelas que produzem os máximos valores de resistência mecânica por seguir conectadas à matriz, sem dissolver-se demasiadamente durante a queima. Este intervalo de tamanho é muito comum em composições de porcelanato industrial (De Noni Jr. *et al*, 2009).

Pode-se observar nas duas micrografias que existem trincas no entorno das partículas de quartzo, potencialmente maiores na amostra GB16 (Figura 5.9a). O quartzo, por sua vez, apresenta-se disperso pelo material e pode ser identificado, principalmente, devido à presença de fissuras periféricas ao redor das partículas, tanto de partículas rompidas quanto inteiras. Na interface das partículas de quartzo encontram-se tanto fase vítrea quanto mulita (De Noni Jr. *et al*, 2010).

Os defeitos microestruturais em porcelanato são predominantemente gerados após a temperatura de transição vítrea da matriz. Apesar das partículas cristalinas limitarem o crescimento do tamanho do defeito natural, as partículas de quartzo se desprendem da matriz e podem causar o efeito contrário, principalmente partículas maiores que aproximadamente 50 µm (Bragança *et al*, 2003; Gilabert *et al.*, 2012)).

É possível observar na microestrutura GI4 maior nível de interconexão dos *cluster* de mulita primária em comparação à microestrutura de GB16, o que corrobora com os resultados de deformação pirolástica e resistência mecânica. O caráter mais expansível da composição GB16 não pode ser claramente diferenciado através da análise qualitativa da microestrutura. Em ambos os casos os poros aparecem coalescidos, aparentemente em maior número em GB16 do que em GI4.

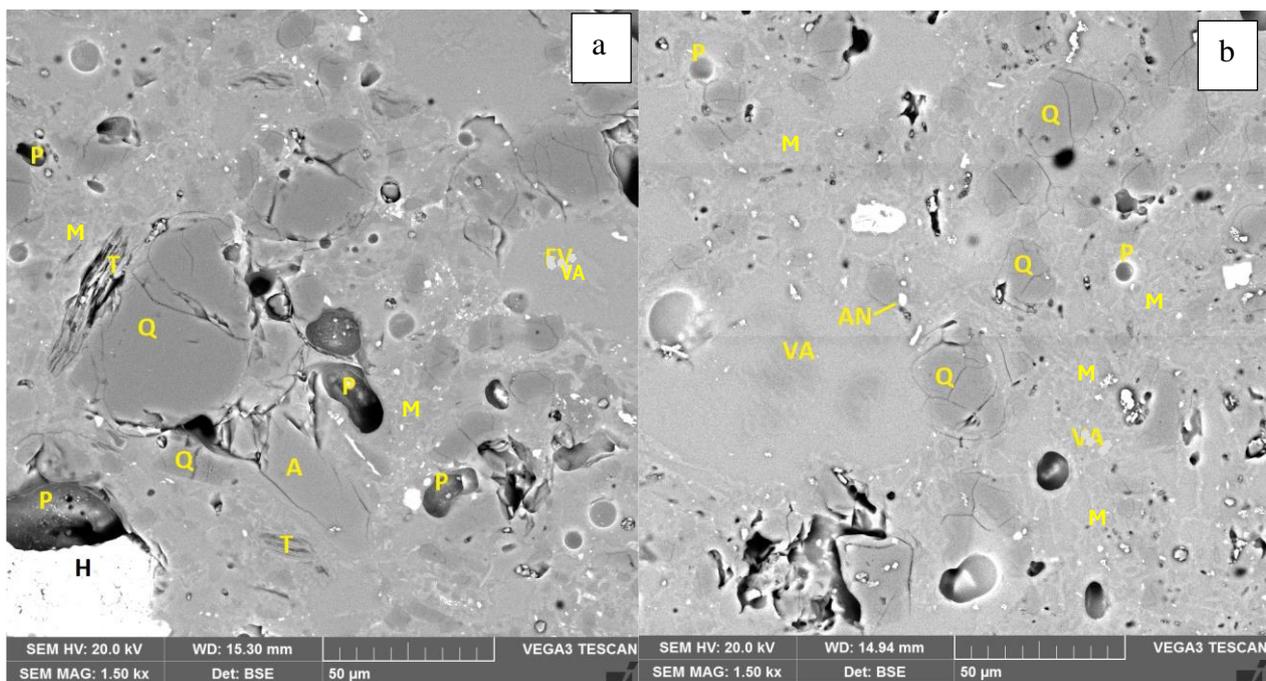


Figura 5.9: Micrografia das amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado GB16 (a) e GI4 (b).

Fonte: Autor, (2023)

Os difratogramas da massa GB16 podem ser vistos na Figura 5.10, onde observa-se as fases cristalinas características do porcelanato: quartzo, mulita, albíta não fundida e vidro de albíta.

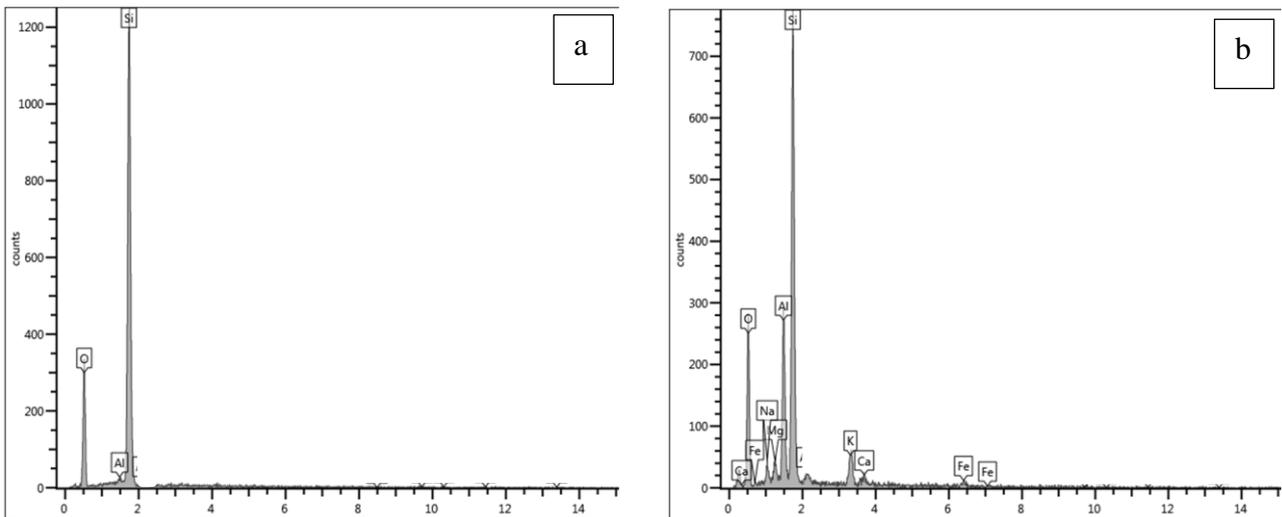


Figura 5.10: Análise química por EDX de regiões da microestrutura: (a) partículas de quartzo (Q); (b) vidro de albíta (VA) da amostra de massa industrial de porcelanato esmaltado GB16.

Fonte: Autor, (2023)

Os difratogramas da massa GI4 podem ser vistos na Figura 5.11, onde observa-se as fases cristalinas características do porcelanato: quartzo, mulita, albíta não fundida e vidro de albíta.

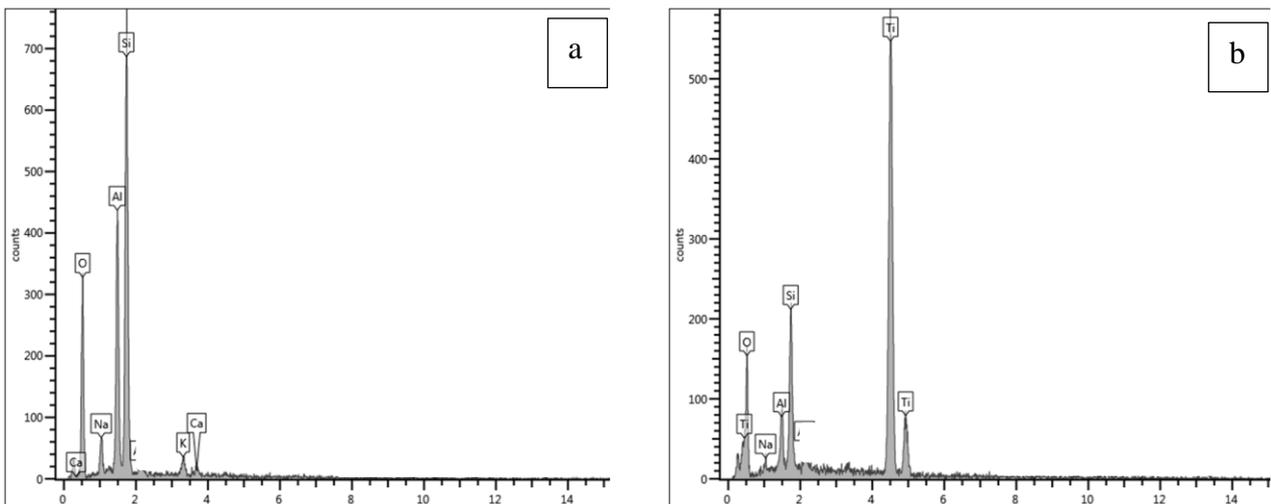


Figura 5.11: Análise química por EDX de regiões da microestrutura: (a) vidro de albíta (VA); (b) partículas remanescentes de anatásio (AN) da amostra de massa industrial de porcelanato esmaltado GI4.

Fonte: Autor, (2023)

5.3.4 Composição de Fases Formadas

A Tabela 5.2 mostra a matriz de correlação qualitativa, obtida a partir da matriz de correlação quantitativa, entre a composição das fases inicial (i) e a composição final (f). A composição final foi determinada para os corpos-de-prova submetidos à queima na temperatura de máxima densificação. Observa-se algumas correlações importantes como o teor de quartzo final (residual) que foi pouco consumido durante a queima, sendo diretamente dependente do teor inicial. O teor de fase mulita é fortemente dependente da presença de fase caulinita, principalmente. As composições de massa que apresentaram maior teor de fase albita inicialmente, demonstraram maior tendência na formação da fase mulita, mas não por efeito direto da albita e sim porque nestas composições houve maior incorporação de caulinita. As massas com maior presença de fase hematita pós queima apresentavam ortoclásio e calcita como fases iniciais, possivelmente oriundo do processo de beneficiamento destes minérios. A fase hematita também pode estar associada aos argilominerais presentes nas composições de massa com o objetivo de agregar plasticidade, em especial aquelas com maior teor de ilita.

Tabela 5.2: Matriz de correlação da composição de fases inicial (i) e final (f) para massas industriais de porcelanato esmaltado e não esmaltado.

		Composição de Fases Inicial - Geral													
		Esmectitas i	Illita i	Muscovita i	Caulinita i	Quartzo i	Microclínio i	Anortita i	Albita i	Talco i	Silicato Zircônio i	Dolomita i	Calcita i	Hematita i	Anatásio i
Quartzo f		↑↑	↑	↑	↓	↑↑↑↑	↑↑	-	↓	↑	↓↓↓	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑
Mulita		↓	↓	↑	↑↑↑↑	↓↓	↑	↑	↑↑↑	↓	↑	↓↓	↓↓	↓	-
Albita f		↓	↑↑	-	-	↓	↓	↑↑	↑	↑	↑↑↑	↑↑	↑	-	↑
Ortoclásio f		↑	↑	↑↑	-	↑↑	↑↑	↑	↓	↑↑	-	↑↑	↑↑↑↑	↑↑↑	↑↑
Hematita f		↑	↑	↑↑	↑	↑↑	↑↑↑	↑↑	↓	↑↑	↓	↑	↑↑↑	↑↑↑↑	↑↑
Zirconita f		↑	↓	↓	↑↑	↑	↓	↓	-	↓	-	↑	↓	↓	↓

As correlações entre as principais propriedades tecnológicas estudadas e as fases formadas na temperatura de máxima densificação podem ser observadas na Tabela 5.3. A fase mulita apresenta forte correlação com a densidade aparente de queima, índice de piroplasticidade, resistência mecânica a flexão e patamar de queima. As composições de massa que obtiveram maior formação de fase mulita apresentaram os maiores valores de densidade aparente de queima, resistência mecânica a flexão e patamares de queima, bem como os menores índices de deformação piropelástica. Os cristais de mulita interconectados contribuem para a obtenção de microestruturas robustas e por consequência na melhoria na performance das formulações.

A presença de quartzo residual nas formulações industriais resultou em tendência de piora nos indicadores que a presença de mulita melhorou, exceto quanto à densidade aparente queimado. Além disso, pela natureza refratária e maior tamanho de partícula, o quartzo está associado ao aumento nos

valores de absorção de água, na condição de máxima densificação, que compromete a estabilidade do processo.

Tabela 5.3: Matriz de correlação das propriedades físicas com as fases formadas na temperatura de máxima densificação para massas industriais de porcelanato esmaltado e não esmaltado.

	$T_{\max D}$ [°C]	$AA_{\max D}$ [%]	$RL_{\max D}$ [%]	$DAPQ_{\max D}$ [g/cm ³]	$IP \cdot 10^5_{\max D}$ [cm ⁻¹]	$RMFQ_{\max D}$ [MPa]	$PQ_{\max D}$ [°C]	$T_{AA} - T_{\max D}$ [°C]
Quartzo f	↓	↑↑↑	↑	↑↑↑	↑↑↑	↓↓↓	↓↓↓	↑↑↑
Mulita	↑↑↑	↑	↑	↑↑↑↑	↓↓↓↓	↑↑↑↑	↑↑↑↑	↓↓↓
Albita f	↑	↓↓↓	↑	↑↑↑	↑	↑↑↑	↑↑	↓
Ortoclasio f	↓	↑	↑↑	↓	↑↑↑	↑	↓	↑
Hematita f	↓↓↓	↑↑	↑↑↑	-	↑↑	↑	↓	↑↑
Zircônia f	↑	↓	↑	↑	↓	↑↑	↑	↓

A Figura 5.12 mostra a relação entre teor de fase inicial (eixo X) *versus* teor de fase final (eixo Y) para (a) quartzo e (b) hematita das amostras de massa industrial de porcelanato esmaltado e não esmaltado. A linha vermelha corresponde à bissetriz, quanto mais afastado os pontos estão da bissetriz, significa que houve solubilização da fase e a consequente migração dos constituintes para a fase líquida.

É possível observar que no caso do quartzo, o nível de solubilização foi baixo, sendo maior à medida que aumenta o seu teor na composição devido ao aumento na temperatura de queima. No caso da Hematita, observa-se grande nível de solubilização também diretamente proporcional ao seu teor inicial.

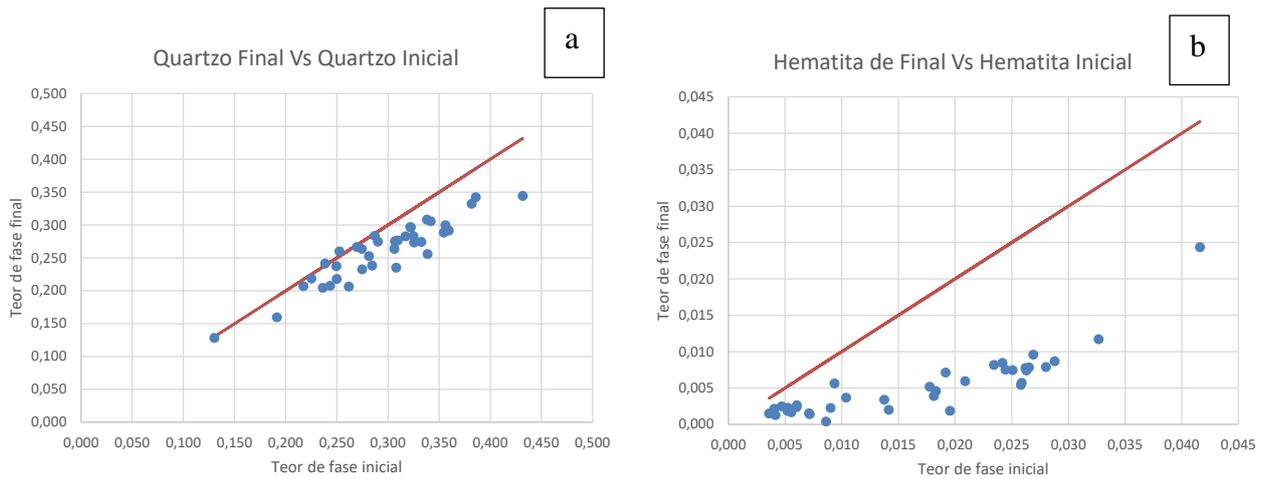


Figura 5.12: Teor de fase inicial (eixo X) vs teor de fase final (eixo Y) para (a) quartzo e (b) hematita das amostras de massa industrial de porcelanato esmaltado e não esmaltado.
Fonte: Autor, (2023)

A Figura 5.13 mostra a relação entre teor de fase inicial (eixo X) *versus* teor de fase final (eixo Y) para (a) mulita e metacaulinita e (b) feldspatos das amostras de massa industrial de porcelanato esmaltado e não esmaltado. Para o caso da mulita e metacaulinita, os pontos incidentes sobre a bissetriz sugerem uma conversão total do potencial de formação de mulita, baseado na estequiometria. Valores abaixo da bissetriz indicam que esta conversão não foi total. É possível observar que em geral não há conversão total à mulita. Tal comportamento pode ser explicado devido a fatores como o ciclo rápido de queima e a solubilização de parte dos constituintes para a fase vítrea sem necessariamente gerar saturação em alumina, que promove a cristalização de mulita. No caso do feldspato, observa-se que apesar de fundirem para formação direta de fase líquida, a velocidade da queima não permite que a fusão seja completada, resultado em partículas residuais.

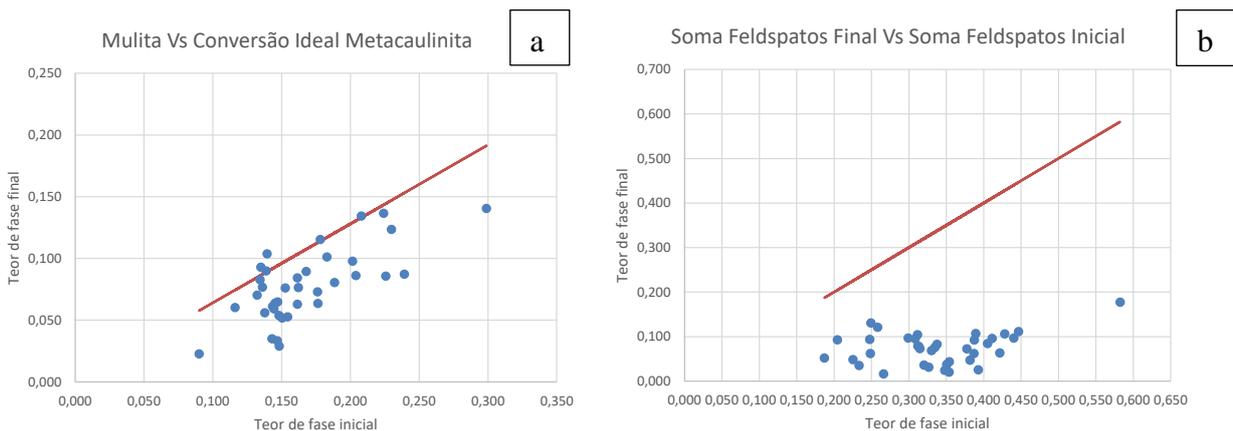


Figura 5.13: Diagrama de cristalização da fase (a) mulita e diagrama de fusão da fase feldspato (b) das amostras de massa industrial de porcelanato esmaltado e não esmaltado.
Fonte: Autor, (2023)

A Tabela 5.4 sintetiza o resultado obtido neste estudo, onde apresenta uma correlação qualitativa indicando o papel dos principais parâmetros de uma formulação de massa (fases presentes, composição química e tamanho de partícula) na melhora (M) e piora (P) das propriedades medidas após a queima. É possível destacar que a presença de albita melhora todas as propriedades. A substituição da albita por outros formadores de fase líquida, em geral trouxe como consequência uma piora nas propriedades. A caulinita, melhora algumas propriedades, porém traz um efeito negativo sobre a retração linear.

A composição química está diretamente associada às fases mineralógicas presentes na composição. A presença de caulinita é o fator que traz maior sensibilidade quanto à variação no teor de alumina. A presença de quartzo é o fator que traz maior sensibilidade quanto à variação no teor de sílica. A presença de albita é o fator que traz maior sensibilidade quanto à variação no teor de óxido de sódio. Tais características são as que justificam as tendências observadas.

Quando à granulometria, a presença de partículas grossas auxilia no melhor empacotamento durante a conformação, por consequência melhoram a retração de queima. Também se observa associação positiva com e a diferença entre as temperaturas de atingimento da absorção de água e a temperatura de máxima densificação. Por outro lado, todos os demais parâmetros pioram. O principal fator é que as partículas que compõem a fração de grossos são fundamentalmente quartzo e feldspatos. As massas que contêm mais albita em geral são as que contêm mais feldspatos, trazendo benefícios tanto para o empacotamento de partículas quanto para as demais propriedades. No entanto, formulações com menor teor de albita, parte dos feldspatos foram substituídos por outros fundentes finos. Dessa forma, predomina quartzo na fração grossa, gerando piora nas propriedades associadas ao tamanho de partícula.

Tabela 5.4: Matriz de correlação da composição química e mineralógica com propriedades tecnológicas de massas industriais de porcelanato esmaltado e não esmaltado.

		%	RL [%]	AA [%]	DAPQ [g/cm ³]	RMFQ [Mpa]	IP . 10 ⁵ [cm ⁻¹]	PQ [°C]	T _{AA} - T _{maxD} [°C]
Composição Mineralógica	Quartzo				P		P	P	P
	Caulinita		P			M	M		M
	[Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita]		P	P	P	P	P	P	P
	Albita		M	M	M	M	M	M	M
Composição Química	SiO ₂			P	P		P		P
	Al ₂ O ₃		P	M	M	M	M	M	M
	[Fe ₂ O ₃ +K ₂ O+CaO+MgO]		P		P	P	P	P	P
	Na ₂ O		M		M		M	M	M
DTP	Finos		P	M	M	M	M	M	
	Médios		P	M	M	M	M	M	M
	Grossos		M	P	P	P	P	P	M

5.4 Considerações finais do capítulo

O comportamento da deformação pirolástica das amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado e não esmaltado foi estudado a fim avaliar sua correlação com a composição química e mineralógica e como pode ser influenciado pela temperatura máxima de queima. Os resultados variaram de $2,0 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ a $14,9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ para as amostras de porcelanato esmaltado e de $2,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ e $6,4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ para porcelanato não esmaltado.

Constatou-se que as amostras com comportamento expansível, onde o atingimento dos valores desejados de absorção de água foi alcançado após a máxima densidade aparente pós queima, apresentaram valores de índice de piroplasticidade maiores quando comparados as massas sem o comportamento expansível. São massas com composições química e mineralógica que permitem obter pouca estabilidade na queima, exigindo controles mais rigorosos em seus processos produtivos. Por outro lado, valores de $IP < 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ são considerados aceitáveis para suportarem as variáveis do processo produtivo e obter um produto acabado adequado aos fins que se destina.

Os menores valores de índice de piroplasticidade (IP) foram observados nas amostras com maiores patamares de queima (PQ). As amostras não expansíveis apresentaram maiores patamares de queima, devido ao menor teor do agrupamento [Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita]. A redução da porosidade, medida pelo resultado da absorção de água, promoveu aumento no índice de piroplasticidade de forma mais enérgica nas massas com menores teores de caulinita e albita.

A fase albita contribui para a redução dos valores de IP ao longo do gradiente de temperatura. Valores de caulinita acima de 20% contribuíram de forma a reduzir os valores do índice da deformação pirolástica. Os menores resultados de IP estão associados as amostras que reuniram os maiores teores de albita e caulinita e menores do agrupamento [Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita].

A quantidade de caulinita na composição apresentou maior efeito na obtenção de massas com melhores comportamentos na queima, com menor índice de piroplasticidade, maior patamar de queima e comportamento não expansível, do que a composição mineralógica dos agentes fundentes. A cristalização da fase mulita apresentou relação positiva e forte com a fase albita e caulinita para amostras de esmaltado e anortita e talco para porcelanato não esmaltado. Tudo que não aporta alumina, diminuiu a formação de mulita, no caso quartzo, dolomita e calcita.

6 Conclusão

O emprego de análises químicas das amostras, na forma de óxidos e das fórmulas teóricas das fases identificadas, permitiu que a análise racional minimizasse os erros vinculados ao método de Rietveld, resultando em valores de composição mineralógica mais compatíveis com os dados químicos obtidos por FRX. As correlações observadas entre os óxidos na composição química refletiram na mineralogia das amostras. As massas com baixo teor de Al_2O_3 também demonstraram uma menor quantidade de caulinita como fase mineralógica. O estudo revelou a presença de dois clusters principais: composições de massa de porcelanatos (tanto esmaltados quanto não esmaltados) com significativas variações nos teores de Al_2O_3 e Na_2O .

As amostras de porcelanato esmaltado e não esmaltado que apresentaram altos teores de Na_2O indicaram uma quantidade relevante de albita em sua composição mineralógica. Por outro lado, as massas com baixo teor de Na_2O , conseqüentemente, mostraram menor proporção de albita, mas uma maior presença dos óxidos fundentes Fe_2O_3 , K_2O , CaO e MgO , além das fases hematita, microclínio, calcita, dolomita e talco. Isso sugere que o conjunto de óxidos Fe_2O_3 , K_2O , CaO e MgO é utilizado como substituto do Na_2O nas formulações industriais quando matérias-primas que fornecem Na_2O não estão disponíveis por questões técnicas ou econômicas.

Observou-se que o teor de caulinita aumenta conforme o teor de quartzo diminui, evidenciando que há fórmulas de massa que contêm mais matérias-primas caulínicas e outras com maior proporção de quartzo, conforme reforçado pela composição química das massas. Notou-se também a presença de massas com altos teores de albita. Quando isso ocorre, os teores de microclínio e das fases que incluem óxidos alcalinos terrosos (como talco, dolomita e calcita) tendem a ser menores.

A composição química não determina um grau específico de moagem das massas. Isso se deve ao fato de que o tamanho de partícula é majoritariamente influenciado pelo tempo de moagem, um parâmetro que pode ser ajustado livremente no processo. A DAP seco não apresentou correlação significativa com o tamanho das partículas. Em contraste, a DAP seco mostrou uma correlação positiva com o teor de Na_2O , o que implica uma correlação negativa com K_2O , CaO e MgO . O Na_2O provém de rochas, que são naturalmente partículas mais grossas. Já as principais fontes de K_2O , CaO e MgO , especialmente K_2O e MgO , são minerais mais finos. A correlação positiva da DAP seco com o Na_2O está associada ao melhor empacotamento de partículas finas e grossas em composições com mais Na_2O em relação àquelas com mais K_2O , CaO e MgO , embora essa correlação seja considerada de intensidade média, mesmo sendo a maior observada entre a DAP seco e os demais indicadores selecionados.

Identificaram-se dois comportamentos distintos nas amostras das massas: expansíveis e não expansíveis. As massas classificadas como expansíveis apresentaram resultados de absorção de 0,5% e 0,1% para porcelanato esmaltado e não esmaltado, respectivamente, após a máxima densidade aparente pós queima. A utilização do agrupamento de óxidos fundentes [Fe_2O_3 , K_2O , CaO e MgO] em vez do Na_2O nas diferentes amostras analisadas reflete uma prática comum entre os fabricantes de porcelanato. A adição de talco, dolomita e calcita é crucial para obter peças de porcelanato que atendam às normas de absorção de água, mantendo ou reduzindo a temperatura máxima de queima. Os melhores resultados em termos de estabilidade da densidade aparente pós queima e os patamares ideais de queima foram observados nas amostras que apresentaram maiores teores de albita e caulinita.

Verificou-se que as amostras com comportamento expansível, que atingiram os valores almejados de absorção de água após a máxima densidade aparente pós queima, mostraram índices de piroplasticidade superiores em comparação às massas sem esse comportamento. Essas massas têm composições químicas e mineralógicas menos estáveis termicamente, exigindo um controle mais rigoroso em seus processos produtivos. Em contrapartida, valores de índice de piroplasticidade IP inferiores a $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ são considerados aceitáveis para suportar as variáveis do processo produtivo, garantindo um produto final adequado aos seus fins.

A fase albita é benéfica para a redução dos índices de IP ao longo do gradiente de temperatura. Teores de caulinita acima de 20% também contribuíram para a diminuição do índice de deformação piropiástica. Os menores valores de IP foram associados às amostras com os maiores teores de albita e caulinita, e menores concentrações do agrupamento [Microclínio + Dolomita + Calcita + Talco + Hematita]. A quantidade de caulinita na composição teve um impacto mais significativo na obtenção de massas robustas, com menores índices de piroplasticidade, maior patamar de queima e comportamento não expansível, do que a composição mineralógica dos agentes fundentes. A cristalização da fase mulita apresentou uma forte correlação positiva com as fases albita e caulinita para amostras esmaltadas, e com anortita e talco para porcelanatos não esmaltados. Componentes que não fornecem alumina, como quartzo, dolomita e calcita, reduziram a formação de mulita.

Referências

ABNT NBR 13006:2020. **Placas Cerâmicas para Revestimento**. 2020.

Adamo, Ilaria; Diella, Valeria; Pavese, Alessandro; Vignola, Pietro; Francescon, Fernando. **Na-feldspar (F) and kaolinite (K) system at high temperature: Resulting phase composition, microstructural features and mullite-glass Gibbs energy of formation, as a function of F/K ratio and kaolinite crystallinity**. Journal of the European Ceramic Society, 2013, Pages 3387-3395.

Angerer, P.; Fischer, R.X.; Shumacker, M. & H. Schneider. **Alkali gallates with mullite-type structure**. Journal of the European Ceramic Society. v. 28, p. 493–497, 2008.

A.V. Milak, E. Pavan, E.T. Ricardo, L.A. Tertuliano, R.P. Jacinto, R.S. Gastaldon, R. Tassi, M. Cargnin, C.O. Modesto, A. De Noni Jr. **Estudo da Deformação Piropoplástica em Suportes Cerâmicos Obtidos com Diferentes Conteúdos de Caulim e Quartzo**. Cerâm. ind., 12 (2007) 17-21.

Barba, A.; Beltrán, V.; Felú, C.; et al. **Materias primas para la fabricación de suportes de baldosas cerámicas**. 2ª ed. Castellón, España: Instituto de Tecnología Cerámica, 2002, 291p.

Bernardin, A.M; Medeiros, D.S., Riella, H.G. **Pyroplasticity in porcelain tiles**. Original Research Article Materials Science and Engineering: A, Volume 427, Issues 1–2, 15 July 2006, Pages 316-319.

Bragança, S.R.; Bergmann, C.P.; Hübner, H. **Effect of Quartz Particle Size on the Strength of Triaxial Porcelain**. Journal of the European Ceramic Society, v. 26, p. 3761-3768, 2006.

Bragança, S.R.; Bergmann, C.P. **A View of Whitewares Mechanical Strength and Microstructure**. Ceramics International, v. 29, p. 801-806, 2003.

Carty, W.M.; Senapati, U. **Porcelain – Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior**. Journal of the American Ceramic Society, v. 81, n. 1, p. 3-20, 1998.

Coelho, C. **Quantificação de fases mineralógicas de matérias-primas cerâmicas via numérica**. Florianópolis, 2002. Iii, 92 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Coelho, C.; Roqueiro, N.; Hotza, D. **Rational mineralogical analysis of ceramics**. Materials Letters, v. 52, n. 6, p. 394-398, fev. 2002.

Conceição, E. De S. **Influência da distribuição granulométrica no empacotamento de matérias-primas na formulação de porcelânicos**, 2011. Dissertação de Mestrado, São Paulo: Universidade de São Paulo.

Conte, S. et al. **High temperature viscosity of porcelain stoneware bodies**. In: _____ XV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico - QUALICER'18. Castellón: QUALICER, 2018. p. 1-9. Ponencia 16.

Corrêa, Karine Coelho. **Propriedades mecânicas e microestruturais de porcelanatos submetidos a diferentes tempos de sinterizações**. 2007. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.

Darolt, R.D.. **Estudo do efeito da moagem de alta energia no comportamento mecânico de porcelanato**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2018.

Dal Bó, M., Cantavella, V., Sánchez, E., Hotza, D., Boschi, A., 2012. **Mechanical modelling of rapid cooling in porcelain tile-type systems**. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 51(2), 95-102.

Dal Bó, M. et al. **Fracture toughness and temperature dependence of Young's modulus of a sintered albite glass**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 363, p. 70-76, 2013.

Dal Bó, M., Cantavella, V., Sánchez, E., Gilabert, F. A., Boschi, A. O., Hotza, D., 2017. **An estimate of quartz content and particle size in porcelain tiles from Young's modulus measurements**. Ceramics International, 43, 2233-2238.

De Noni Jr, A. **Estudo das Propriedades Mecânicas de Porcelanato através da Avaliação de Tensões Residuais Microscópicas e Macroscópicas Originadas Durante a Etapa de Resfriamento do Ciclo de Queima**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

De Noni Jr, A., Hotza, D., Soler, V. C., Vilches, E. S., 2009. **Effect of quartz particle size on the mechanical behavior of porcelain tile subjected to different cooling rates**. Journal of the European Ceramic Society, 29(6), 1039-1046.

De Noni Jr, A., Hotza, D., Soler, V. C., Vilches, E. S., 2010. **Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing**. Materials Science and Engineering, A527, 1730-1735.

De Noni Jr, A., Hotza, D., Soler, V. C., Vilches, E. S., 2010. **Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part II: Mechanical properties and microscopic residual stress**. Materials Science and Engineering A, 527, 1736-1743.

De Noni Jr, A., Hotza, D., Soler, V. C., & Vilches, E. S., 2011. **Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part III: Effect of the cooling rate of the firing cycle**. Materials Science and Engineering A 528, 3330-3336.

De Noni Jr, A. Henrique P., Canever S., Silva R. **Microstructure-oriented Porcelain Stoneware Tile Composition Design**. Original Research Article Ceramics International, 2022.

Delavi, D. et al. **Estudo do desenvolvimento de tensões residuais macroscópicas e do comportamento à fratura de porcelanatos**. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis, SC, 2016. 128 p.

Dinger, D.R. **Particle calculations for ceramists**. Dinger Ceramic consulting Services, 2001.

Dinger, D.R.; FUNK, J.E. **Particle-packing phenomena and their application in materials processing**. Mrs Bulletin, v. 22, n. 12, p. 19-23, 1997.

Dondi, M., Raimondo, M; Zanelli, C.; Guarini, G., Fabbroni, R., Cortesi, T. **Process of pyroplastic shaping for special-purpose porcelain stoneware tiles**. Original Research Article Ceramics International, Volume 35, Issue 5, July e2009, Pages 1975-1984.

Dondi, M., Cavalcante, P.M., Ercolani, G., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M., Rocha, E. **The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware.** Original Research Article *Ceramics Internacional*, Volume 30, Issue 6, 2004, Pages 953-963.

Escardino, A. et al. **Descomposición de carbonatos en piezas de revestimiento poroso durante la cocción. Influencia de la temperatura.** *Recopilatorio Qualicer 1990-2006*. Castellón. v. 1, p. 27-29. 2000.

Gilabert, F. A., Dal Bo, M., Cantavella, V., Sánchez, E., 2012. **Fracture patterns of quartz particles in glass feldspar matrix.** *Materials Letters*, 72, 148-152.

Henrique, P. Wanderlind, A. De Noni Jr, A. **Curvature Evolution of Porcelain Tile during Firing.** *Materials Science Forum*. V.820, 218-224, 2015.

Henrique, P., De Noni Jr, A., Cargnin, M. **The influence of support, englobe and glaze on the transiente curvatures of porcelain tile compositions during firing.** *Qualicer 2022*.

Kobayashi, Y.; Ohira, O.; Ohashi, Y.; Kato, E. **Effect of Firing Temperature on Bending Strength of Porcelain for Tableware.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 75, n. 7, p. 1801-1806, 1992.

Kingery, W.D. Bowen, H.K. Uhlmann, D.R. **Introduction to Ceramics**, Wiley-Interscience, 2° ed, New York, 1976.

Lengler, H.C.M.; Vicenzi, J.; Bergmann, C.P. **Caracterização Comparativa de Fundentes para Emprego na Indústria Cerâmica.** *Cerâmica Industrial*. v.14, n. 4, p. 14-23, 2009.

Magagnin et al. **Effect of kaolinite, illite and talc on the processing properties and mullite content of porcelain stoneware tiles.** *Materials Science & Engineering*, A618 (2014), p. 533–539.

Marinoni, N. Pagani, A. Aadamio, I. Diella, V. Pavese, A. Francescon, F. **Kinetic study of mullite growth in sanitary- ware production by in HT-XRPD. The influence of the filruchiler/flux ratio.** In: *Journal of the European Ceramic Society*. v.31, p. 273-280, 2011.

Maruchi, S. **Influência do talco nas propriedades de composições tipo porcelanato.** Dissertação de mestrado. Ponta Grossa, PR. 2007.

Menegazzo, A.P.M. Paschoal, J.O.A, Andrade, A.M. **Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito.** *Cerâmica Industrial*, v. 4 n° 1, p. 24-32, 2002.

Montgomery, D. C. e RUNGER, G.,C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros.** 4ªed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

Navarro, J.E.E.; Albaro, J.L.A.; Fuster, M.M. **Tecnología de La Fabricación Cerámica. Secado y Cocción.** In: UNIVERSIDAD DE VALENCIA. *Tecnología Cerámica*. Valencia, 1985. v.4, p. 490-790.

Oliveira, A. P. N. **Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos.** *Cerâmica Industrial*, v. 3, n. 3, p. 34–41, 1998.

Oliveira, I.R.; Studart, A.R.; Pileggi, R.G.; Pandolfelli, V.C. **Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico.** *Fazendo Arte*, São Paulo, 2000.

Pandolfelli, V.C., Oliveira, I.R., Studart, A.R., Pileggi, R.G., **Dispersão e empacotamento de partículas. Princípios e aplicações em processamento cerâmico.** 2000.

Sanchez, E; García-Ten, J; Sanz, V; Moreno, A. **Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution.** Review Article *Ceramics International*, Volume 36, Issue 3, April 2010, Pages 831-845.

Sanchez, E. **Consideraciones Técnicas Sobre el Producto y el Proceso de Fabricación del gres porcelánico.** *Cerámica. Información*, n. 285, p. 73-91, 2002.

Santos, C. **Quantificação de fases argilominerais em matérias-primas cerâmicas pelo método de Rietveld.** Tese de doutorado. Programa Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. 2013.

Santos, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, vol.2, Editora Edgar Blücher Ltda, S. Paulo (1992) p. 506.

Stathis, G.; Ekonomakou, A.; Stournaras, C.J.; Ftikos, C. **Effect of Firing Conditions, Filler Grain Size and Quartz Content on Bending Strength and Physical Properties of Sanitaryware Porcelain.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, p. 2357-2366, 2004.

Thummler, F; OBberacker, R. **Introduction to Powder Metallurgy.** Cambridge [GB]: The Institute of Materials, 1993. 332 p. il.

Warshaw, S.I.; Seider, R.J., **Comparison of Strength of Triaxial Porcelains Containing Alumina and Silica.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 50, p. 337-342. 1967.

Worral, W. E. **Clays: their nature, origin and general properties.** Londres, Inglaterra: Maclaren, 1968, 128 p.

Zanelli, C. et al. **The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering.** *Journal Of Non-crystalline Solids, Italia*, v. 357, p.3251-3260., 2011.

Zanelli, C. **Phyllite as feldspar substitute in porcelani stoneware tiles: effect on sintering behavior and phase composition.** Qualicer 2020.

APENDICE

Anexo A - Tabelas

Resultado de resistência mecânica a flexão seco e Dap. seco para as amostras de porcelanato esmaltado.

Amostra	RMF Seco		Dap. Seco		
	\bar{x} (kgf/cm ²)	<i>s</i> (kgf/cm ²)	\bar{x} (g/cm ³)	<i>s</i> (g/cm ³)	<i>R</i> (g/cm ³)
GA1	58,85	2,51	1,855	0,003	0,01
GB1	35,83	1,47	1,833	0,004	0,02
GB2	48,61	1,70	1,899	0,003	0,01
GB3	34,87	0,97	1,892	0,006	0,02
GB4	44,27	2,17	1,859	0,004	0,02
GB5	53,43	2,11	1,867	0,003	0,01
GB6	60,92	0,88	1,921	0,006	0,02
GB7	31,66	1,10	1,866	0,002	0,01
GB8	41,20	1,03	1,860	0,005	0,02
GB9	53,62	1,54	1,867	0,005	0,02
GB10	51,33	1,28	1,837	0,003	0,01
GB11	39,53	1,96	1,803	0,003	0,01
GB12	69,82	1,66	1,868	0,005	0,02
GB13	62,63	1,74	1,863	0,005	0,02
GB14	41,18	1,91	1,883	0,005	0,02
GB15	37,62	1,84	1,888	0,004	0,02
GB16	38,15	0,68	1,855	0,004	0,01
GB17	43,91	2,08	1,838	0,004	0,01
GB18	56,09	0,93	1,893	0,005	0,02
GB19	38,98	1,95	1,835	0,004	0,01
GB20	50,36	1,54	1,855	0,004	0,01
GB21	63,98	2,15	1,886	0,005	0,02
GB22	42,91	1,99	1,920	0,003	0,01
GB23	37,25	1,68	1,809	0,002	0,01
GI1	30,14	1,35	1,863	0,004	0,01
GI2	29,84	1,52	1,861	0,004	0,02
GI3	34,35	1,66	1,932	0,004	0,02
GI4	42,48	0,97	1,921	0,004	0,02
GS1	42,37	1,79	1,960	0,004	0,02
GS2	44,17	2,05	1,903	0,004	0,01
GS3	41,21	2,07	1,920	0,006	0,02
Máximo	69,82	2,51	1,960	0,006	0,02
Mínimo	29,84	0,68	1,803	0,002	0,01
Média	45,21	1,62	1,875	0,004	0,02

Resultado de resistência mecânica a flexão seco e Dap. seco para as amostras de porcelanato não esmaltado.

Amostra	RMF Seco		Dap. Seco		
	\bar{X} (kgf/cm ²)	S (kgf/cm ²)	\bar{X} (g/cm ³)	s (g/cm ³)	R (g/cm ³)
UB1	39,56	0,75	1,903	0,005	0,02
UB2	74,21	1,63	1,908	0,005	0,02
UB3	42,51	2,04	1,906	0,004	0,02
UB4	52,80	1,00	1,895	0,005	0,02
UI1	37,07	0,54	2,030	0,005	0,02
UI2	60,94	2,17	1,984	0,005	0,02
Máximo	74,21	2,17	2,030	0,005	0,02
Mínimo	37,07	0,54	1,895	0,004	0,02
Média	51,18	1,36	1,937	0,005	0,02

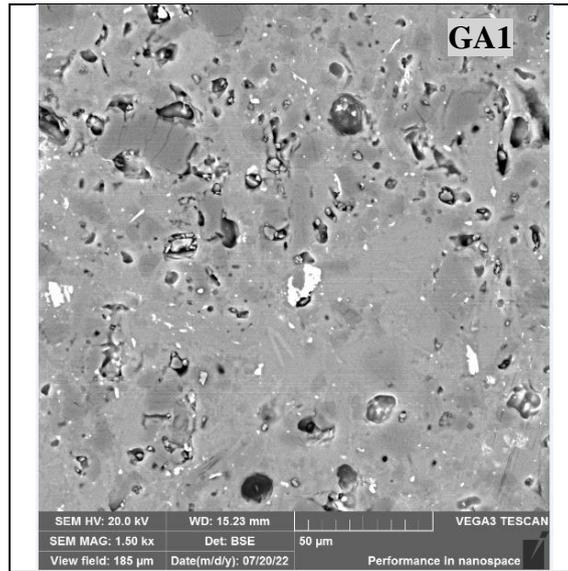
Resultado de finos, médios e grossos para as amostras de porcelanato esmaltado.

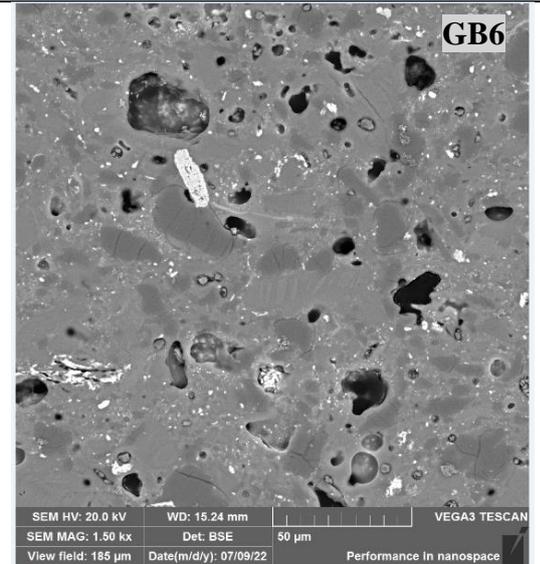
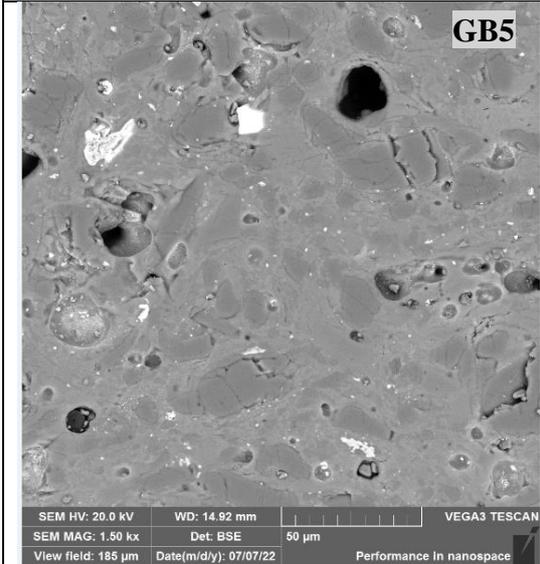
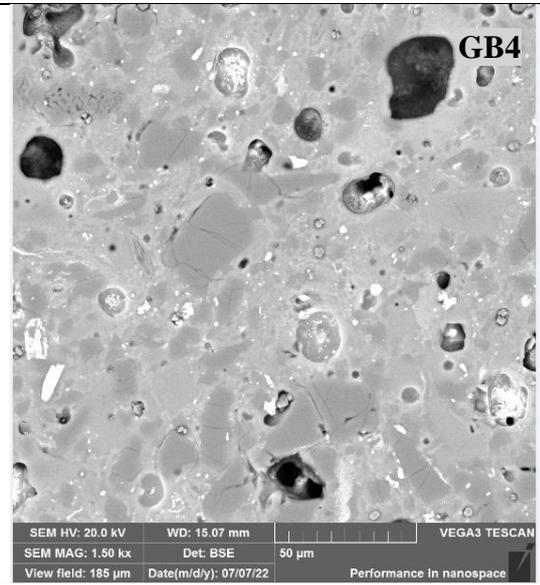
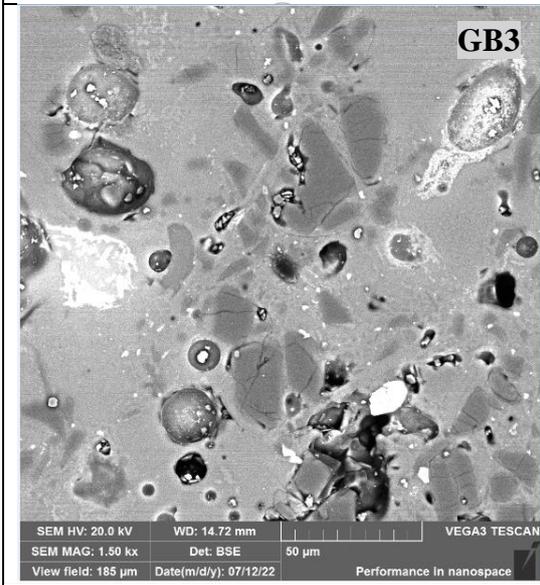
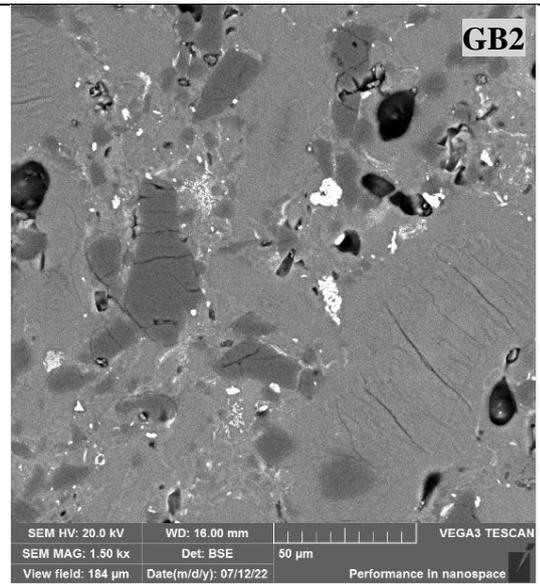
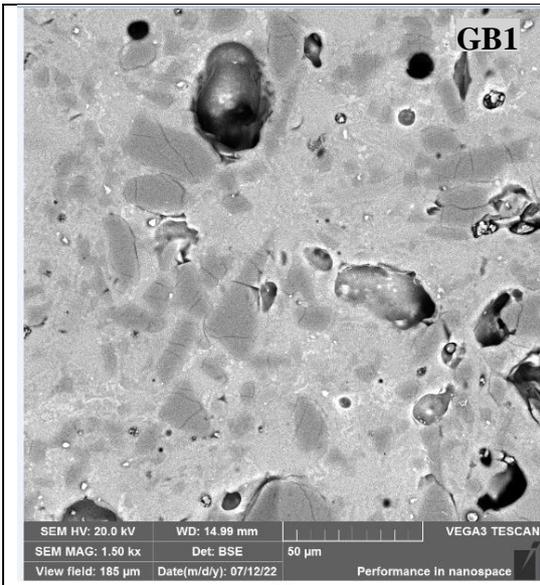
Amostra	Finos	Médios	Grossos	Total
GA1	24,33	68,28	7,39	100,00
GB1	15,92	53,41	30,67	100,00
GB2	18,61	62,90	18,49	100,00
GB3	17,80	53,23	28,97	100,00
GB4	21,23	67,11	11,66	100,00
GB5	19,67	66,00	14,33	100,00
GB6	23,21	66,56	10,23	100,00
GB7	17,30	69,73	12,97	100,00
GB8	20,63	69,56	9,81	100,00
GB9	19,30	72,25	8,45	100,00
GB10	20,32	67,19	12,49	100,00
GB11	21,57	69,67	8,76	100,00
GB12	22,31	63,47	14,22	100,00
GB13	20,95	64,24	14,81	100,00
GB14	21,23	59,76	19,01	100,00
GB15	20,12	60,10	19,78	100,00
GB16	17,46	54,90	27,64	100,00
GB17	21,96	63,00	15,04	100,00
GB18	20,47	62,00	17,53	100,00
GB19	23,46	60,04	16,50	100,00
GB20	20,99	61,07	17,94	100,00
GB21	21,58	63,05	15,37	100,00
GB22	29,31	61,76	8,93	100,00
GB23	23,98	70,23	5,79	100,00
GI1	17,71	63,34	18,95	100,00
GI2	18,08	63,65	18,27	100,00
GI3	20,91	62,12	16,97	100,00
GI4	28,29	68,94	2,77	100,00
GS1	21,25	58,46	20,29	100,00
GS2	22,19	63,94	13,87	100,00
GS3	22,58	62,17	15,25	100,00
Máximo	29,31	72,25	30,67	100,00
Mínimo	15,92	53,23	2,77	100,00
Média	21,12	63,62	15,26	100,00

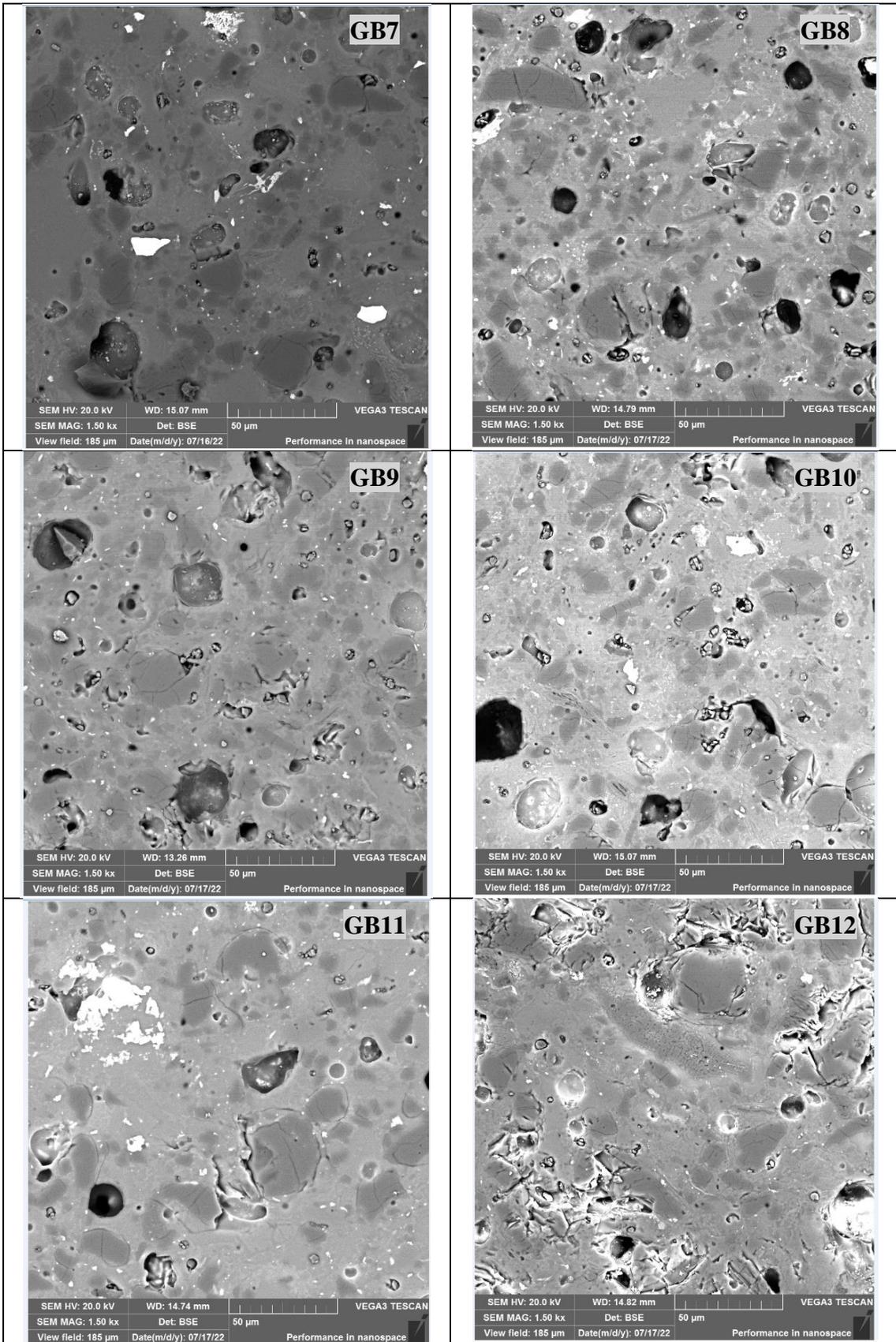
Resultado de finos, médios e grossos para as amostras de porcelanato não esmaltado.

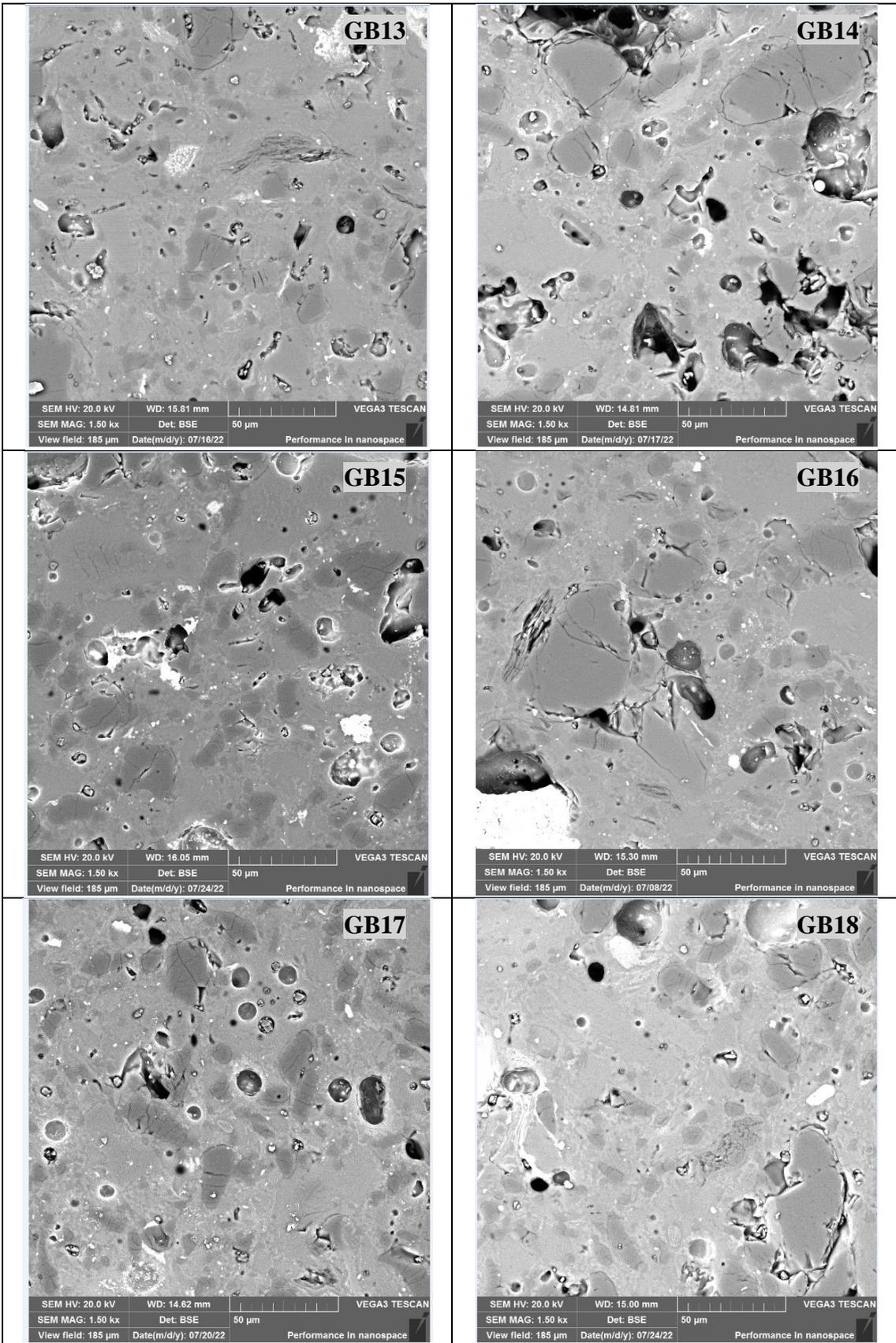
	Finos	Médios	Grossos	Total
UB1	15,92	53,41	30,67	100,00
UB2	23,85	65,90	10,25	100,00
UB3	24,25	69,74	6,01	100,00
UB4	24,53	69,27	6,20	100,00
UI1	29,97	60,12	9,91	100,00
UI2	23,68	61,55	14,77	100,00
Máximo	29,97	69,74	30,67	100,00
Mínimo	15,92	53,41	6,01	100,00
Média	23,70	63,33	12,97	100,00

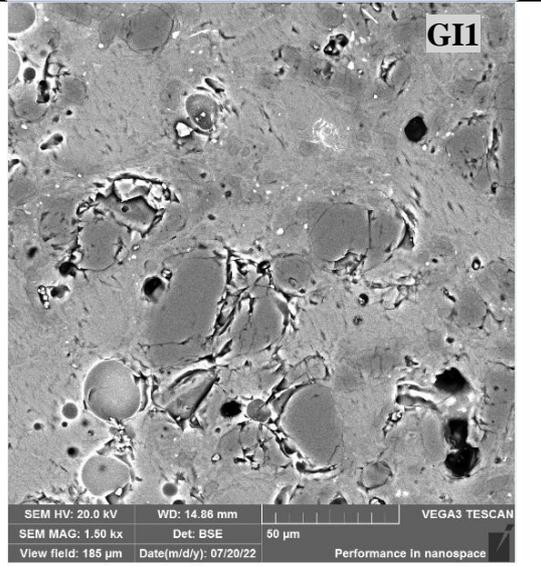
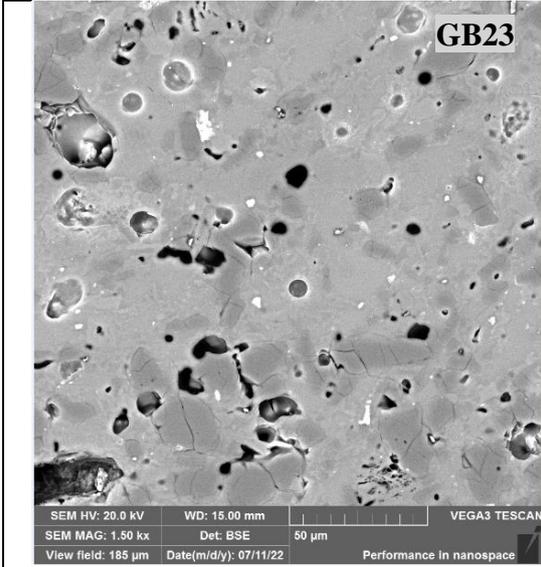
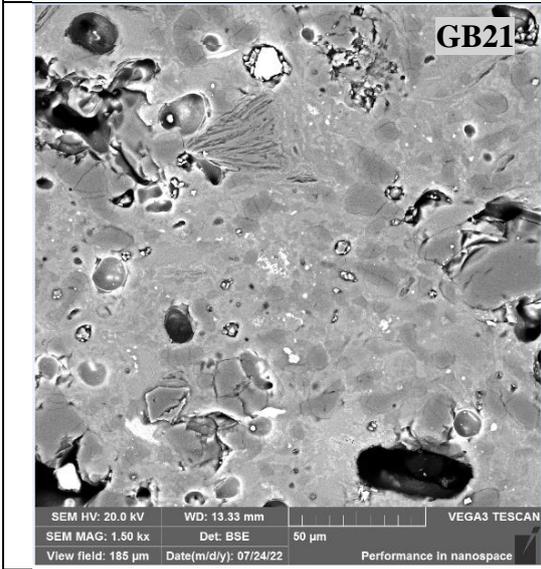
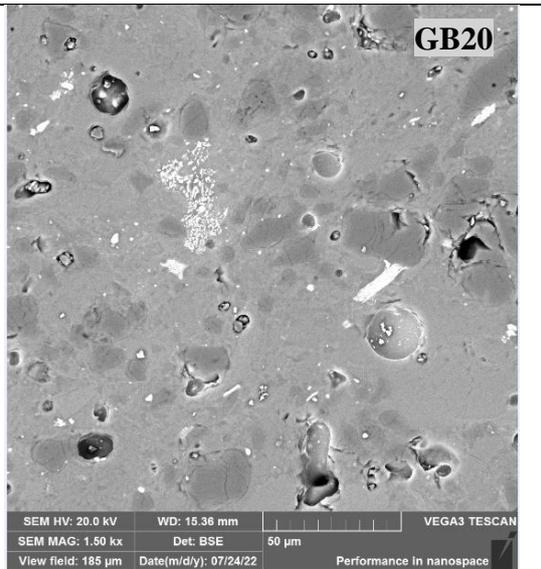
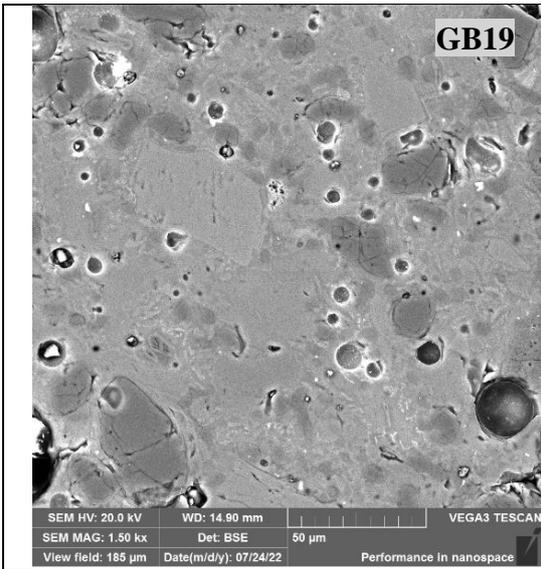
Anexo B – Micrografias das amostras de massas industriais de porcelanato esmaltado

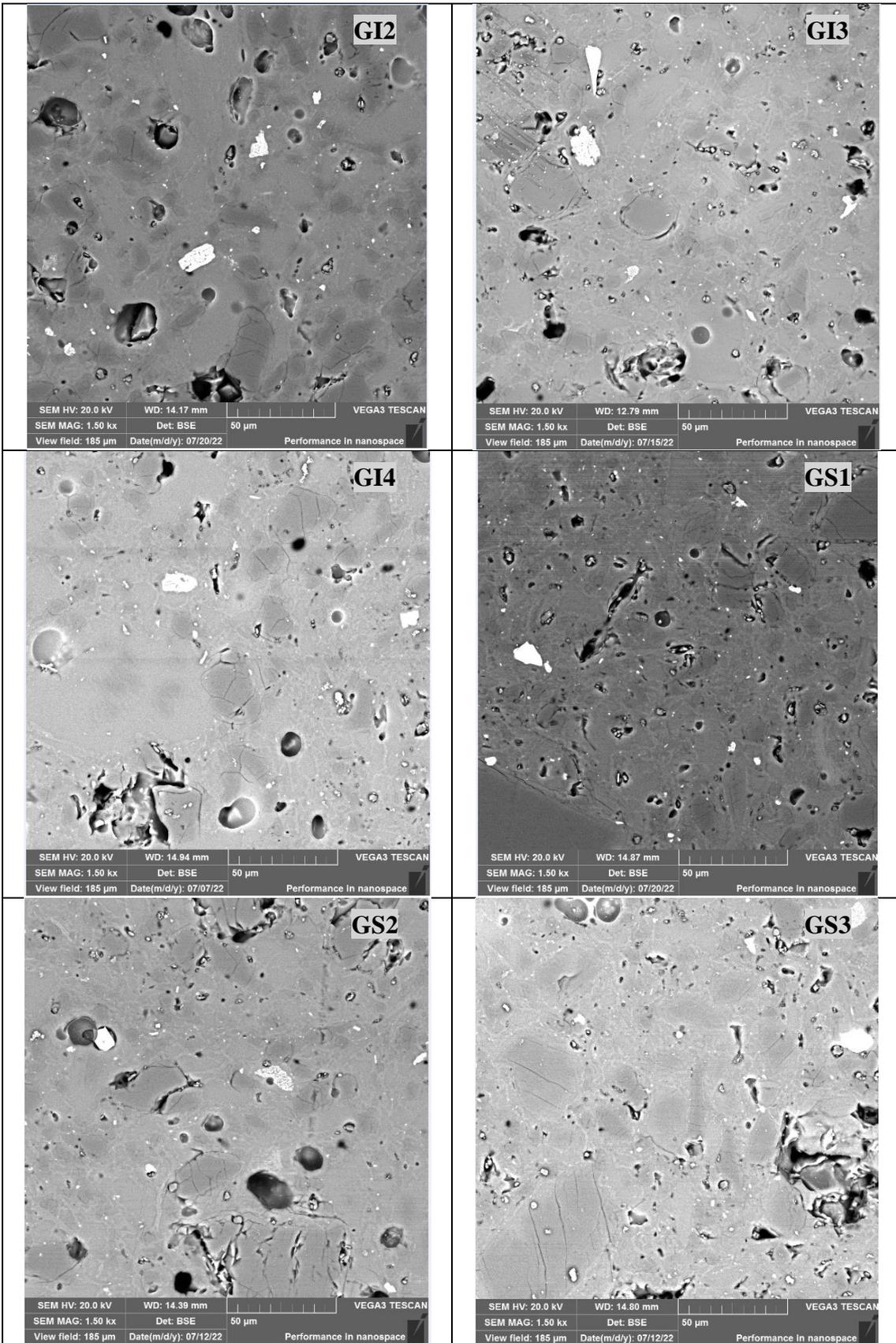


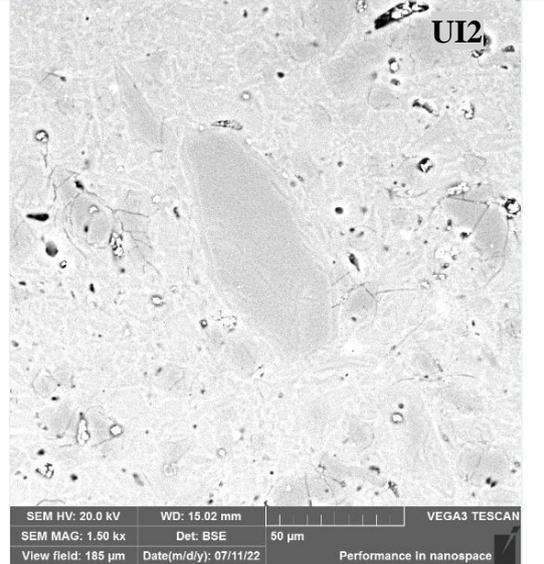
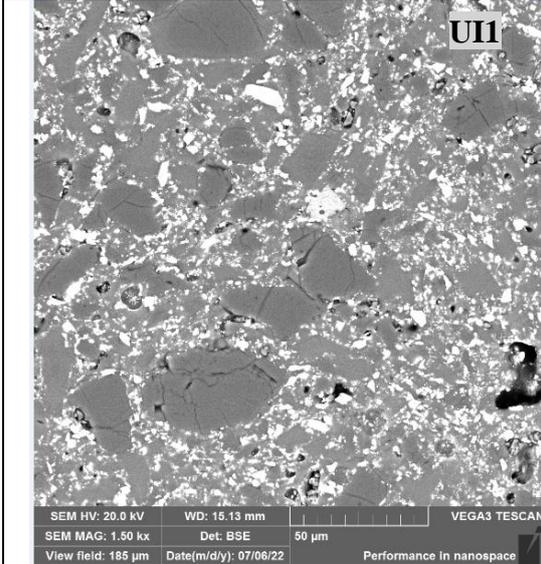
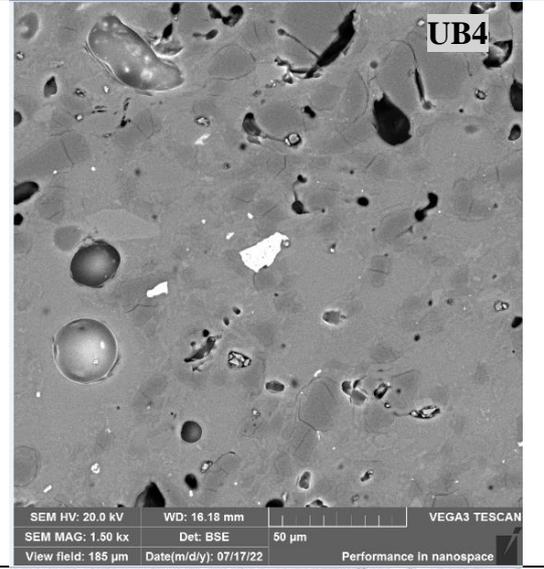
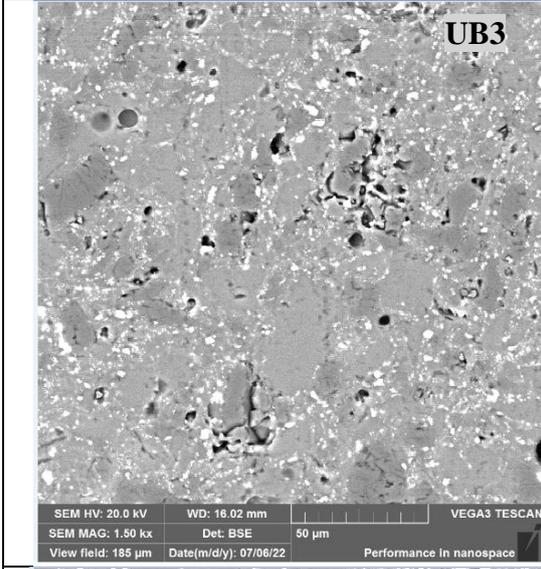
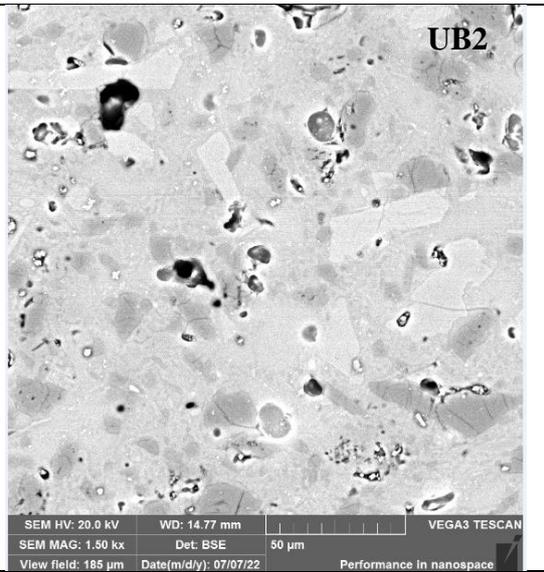
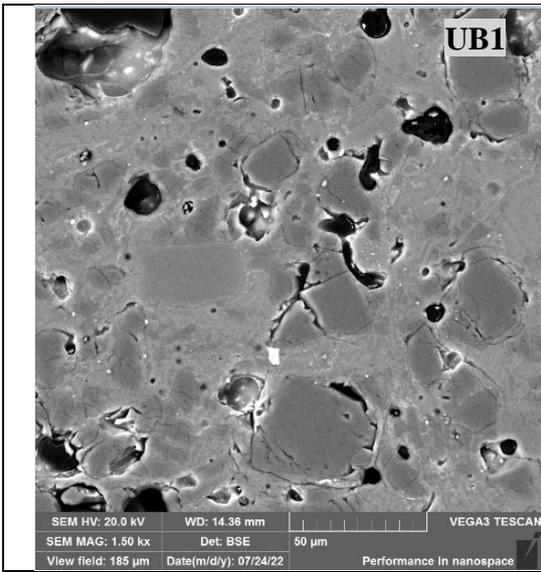




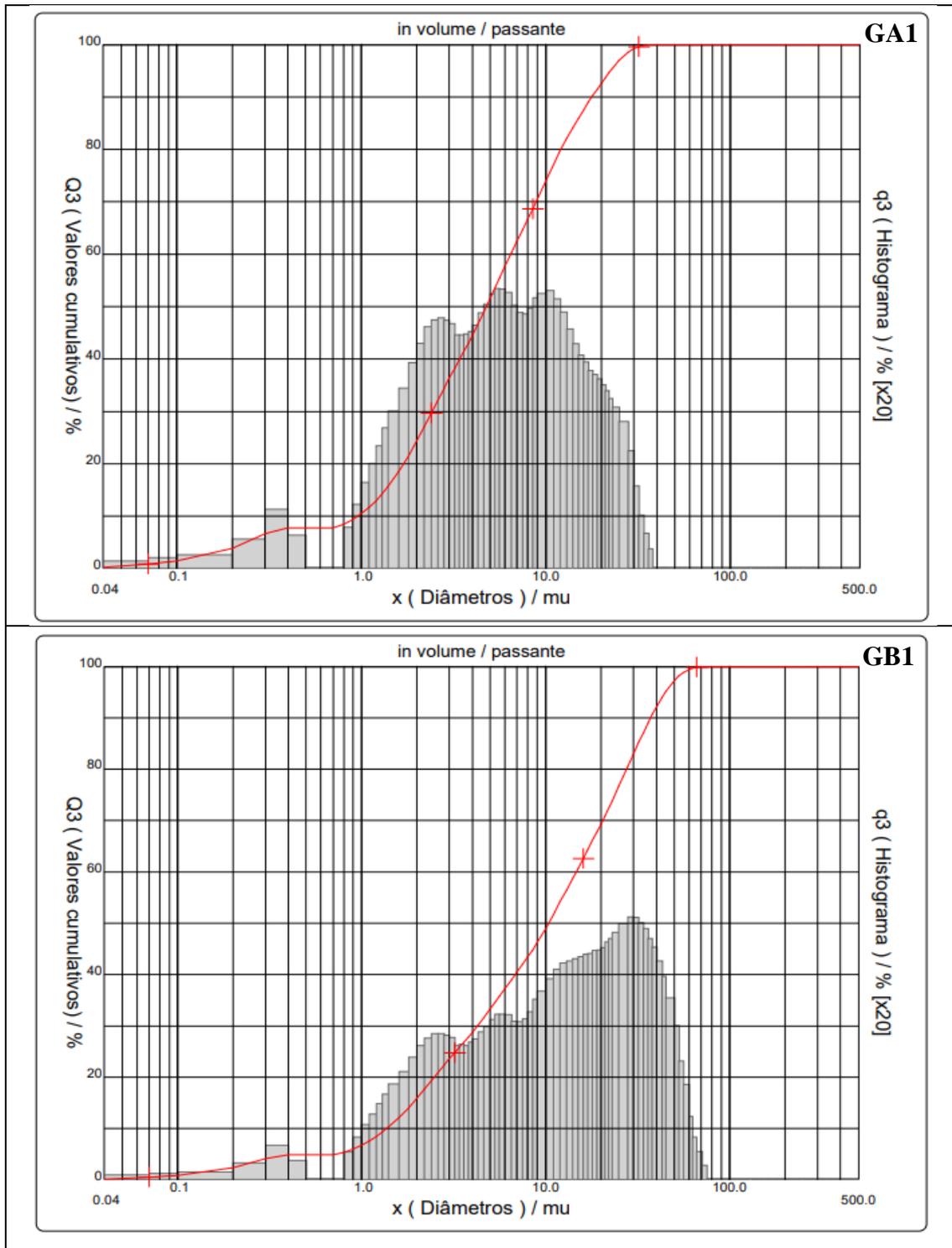


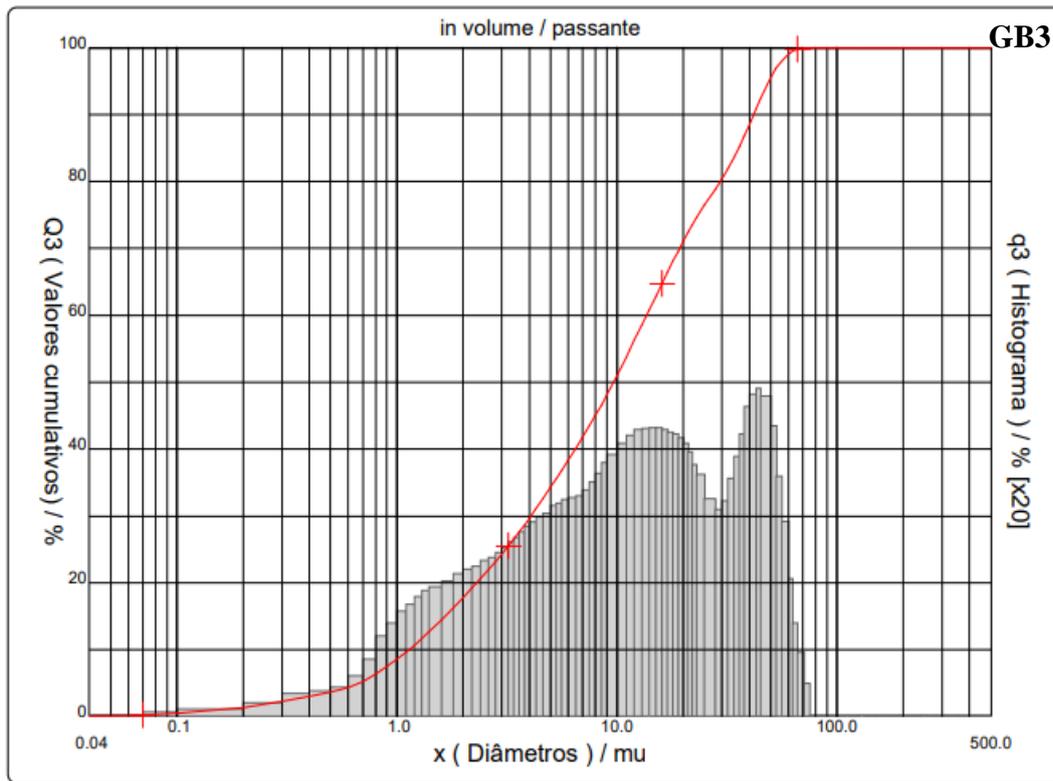
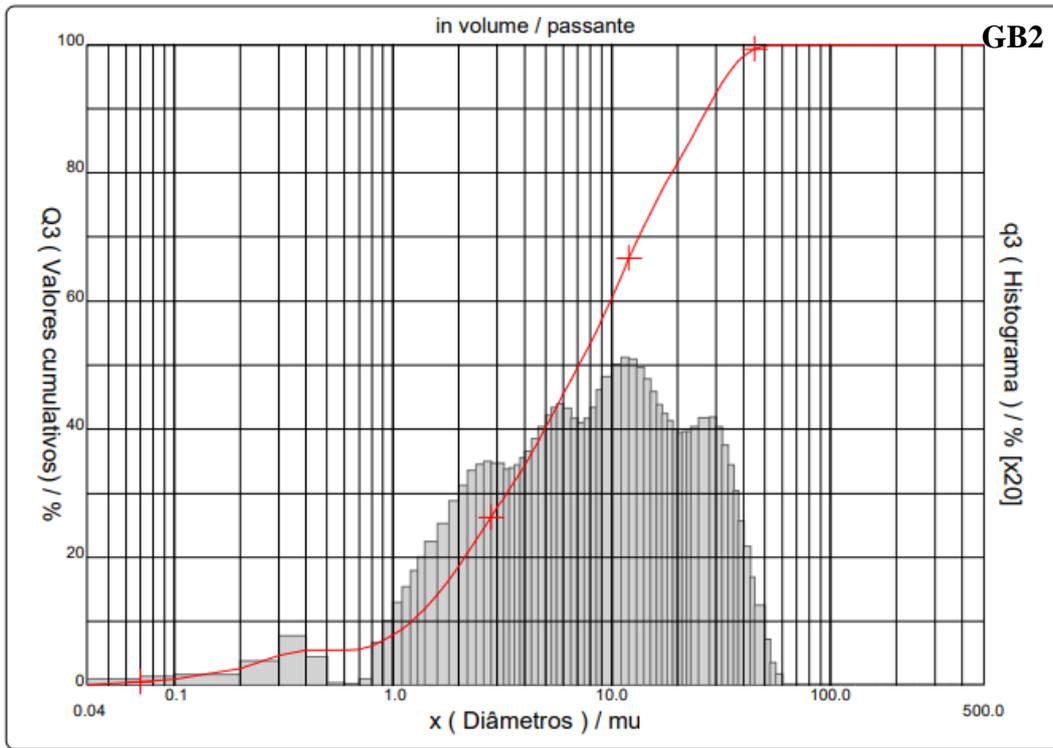


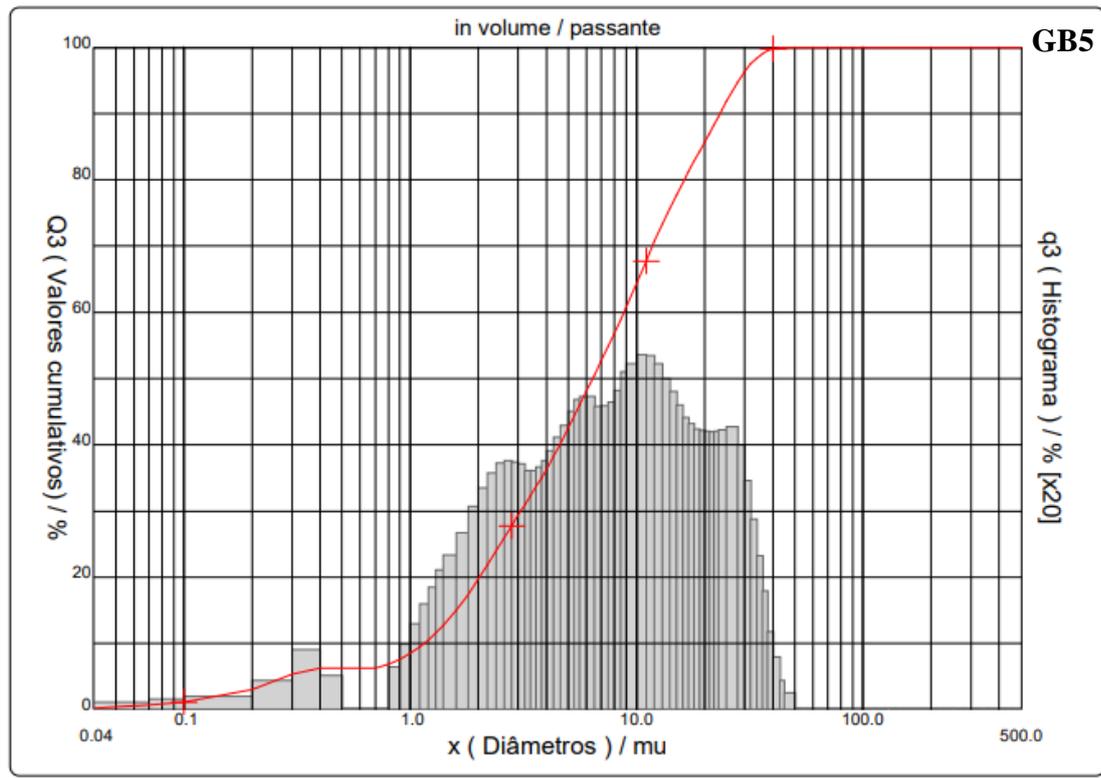
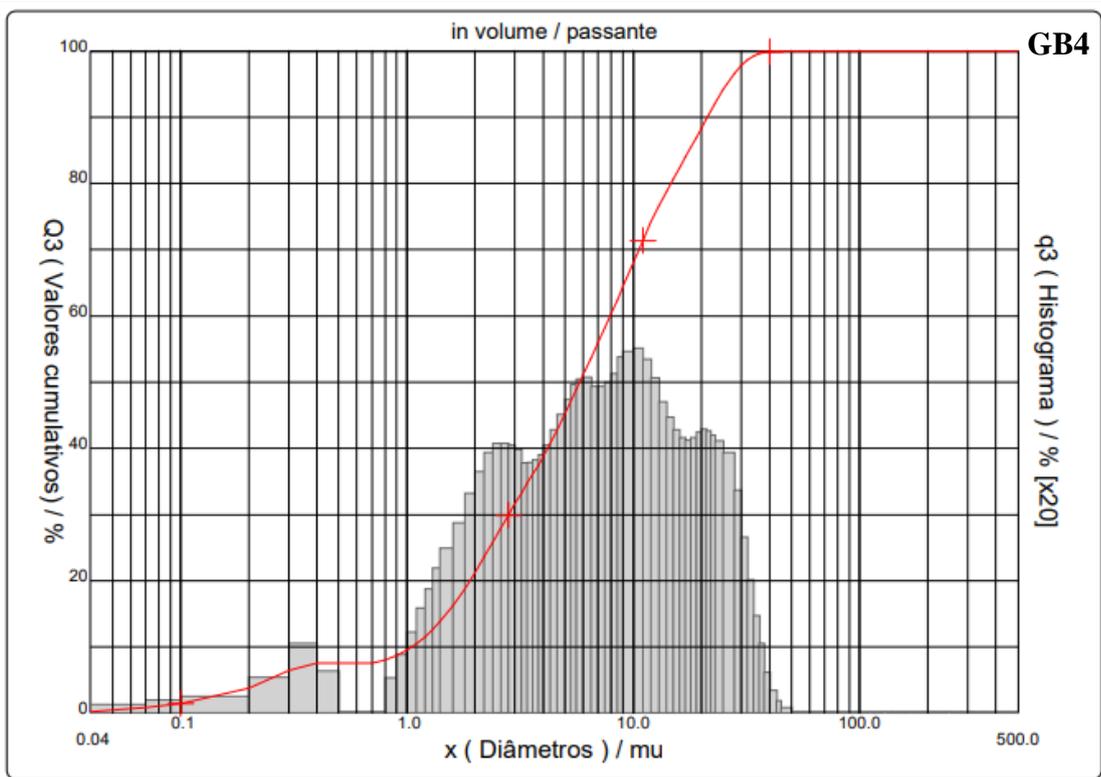


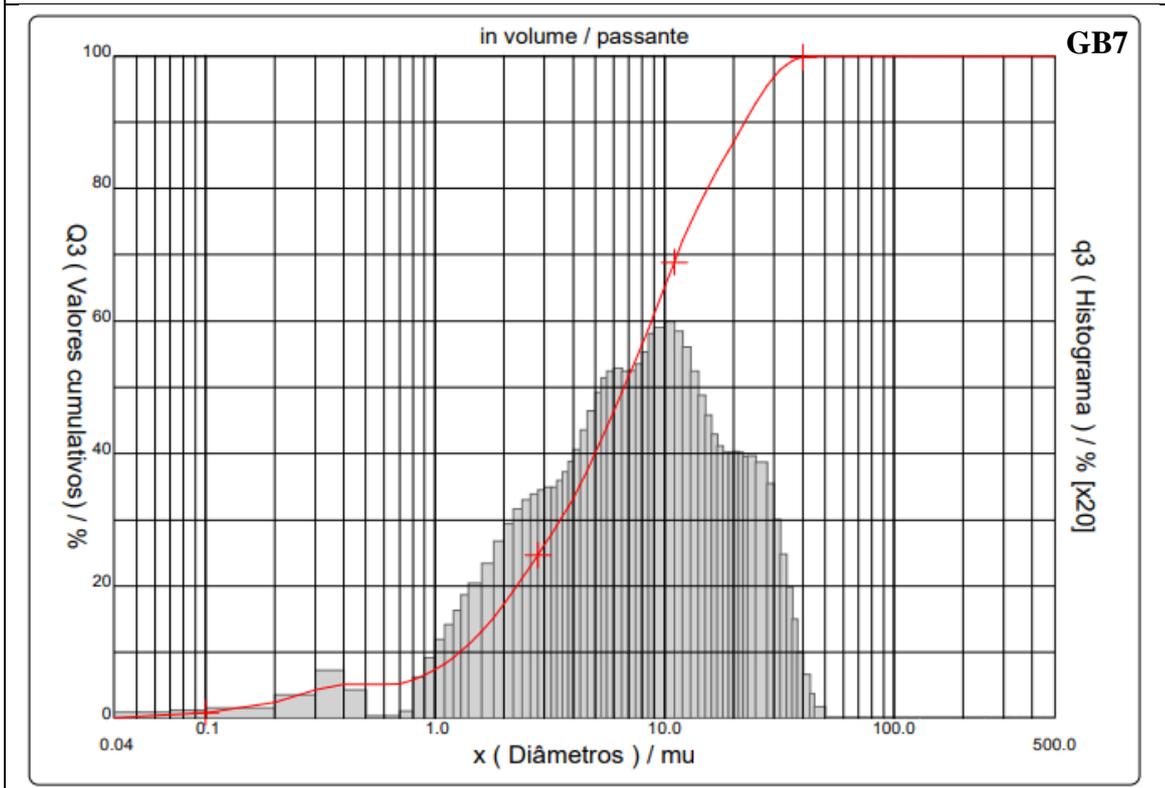
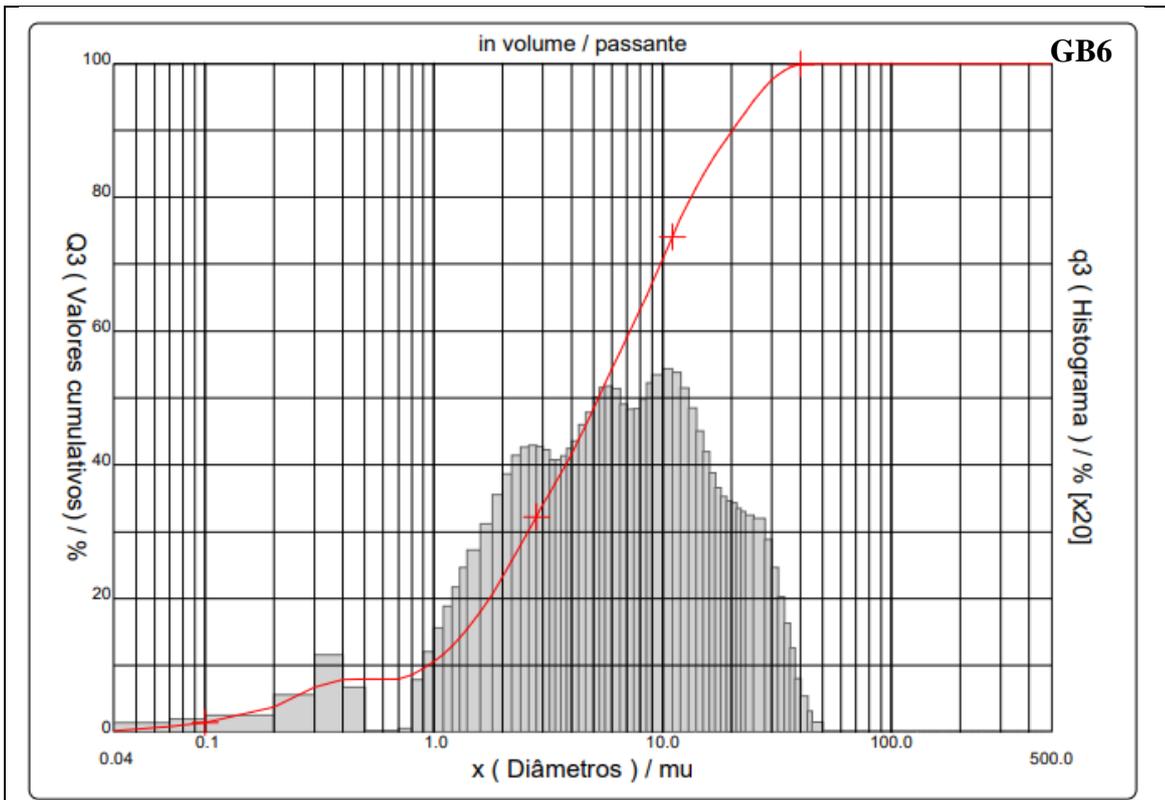


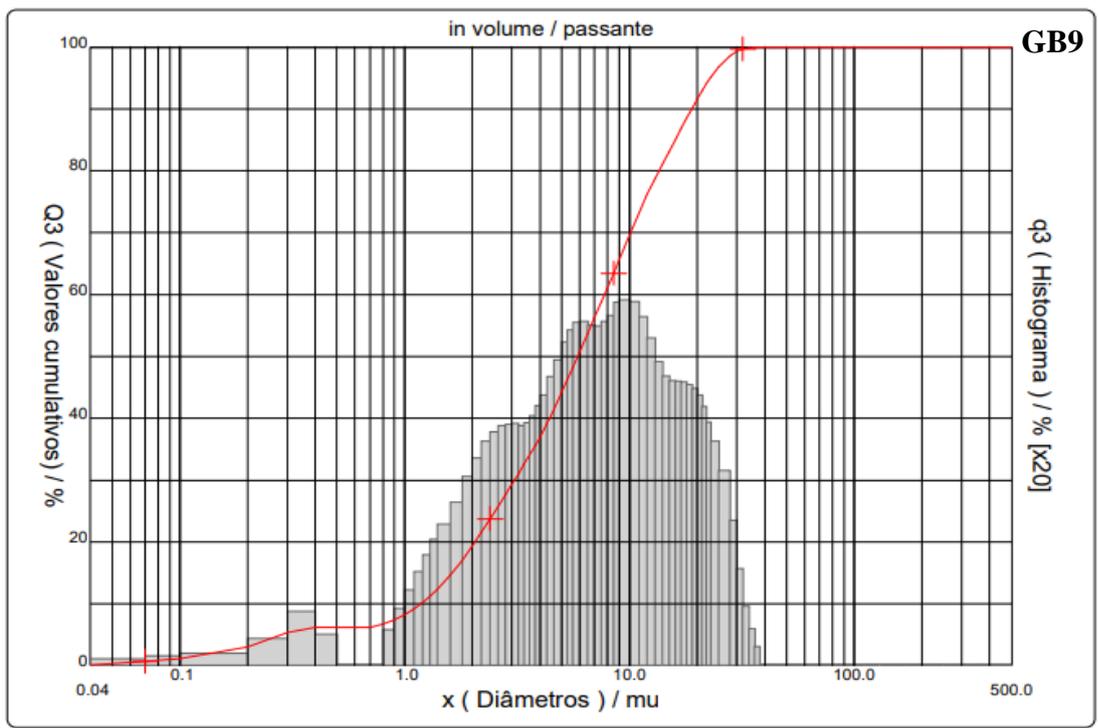
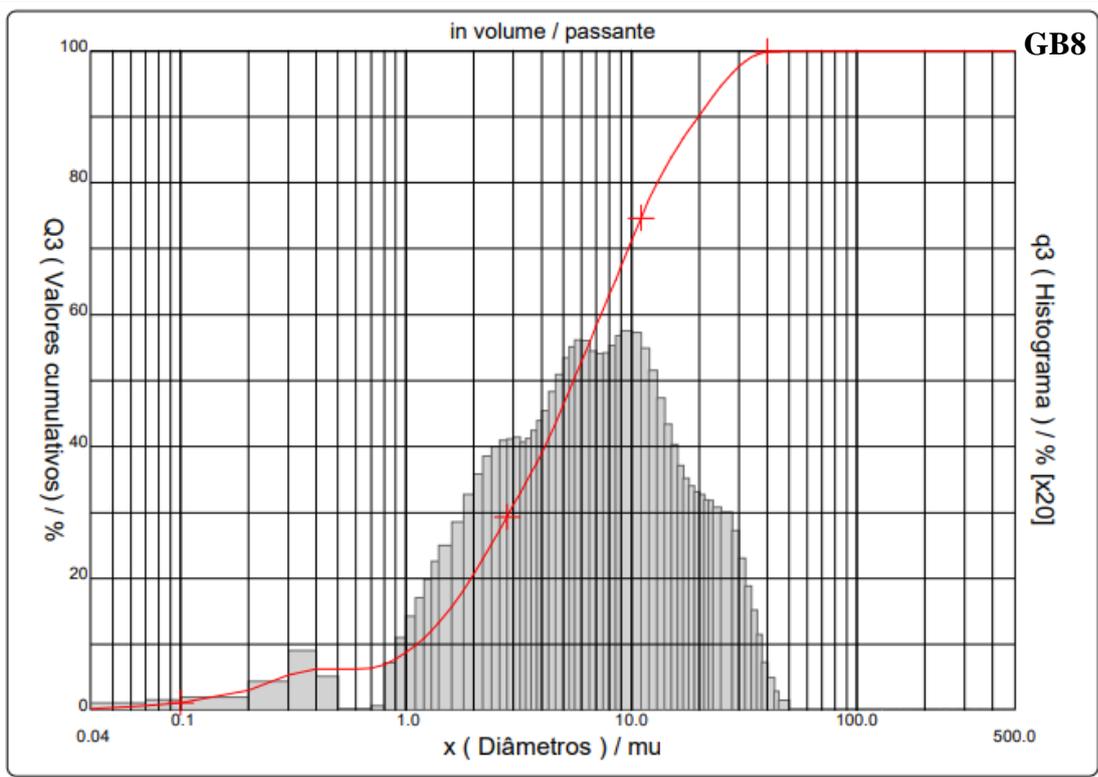
Anexo C – Curvas de distribuição de tamanho de partículas

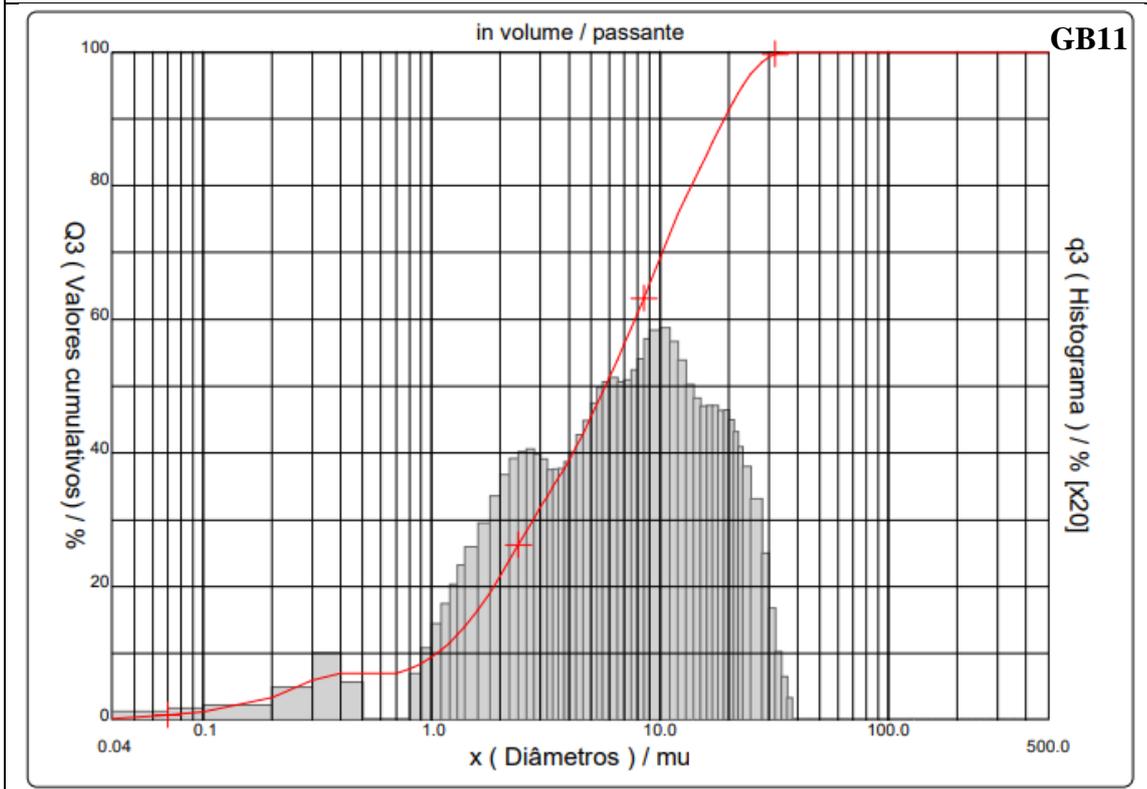
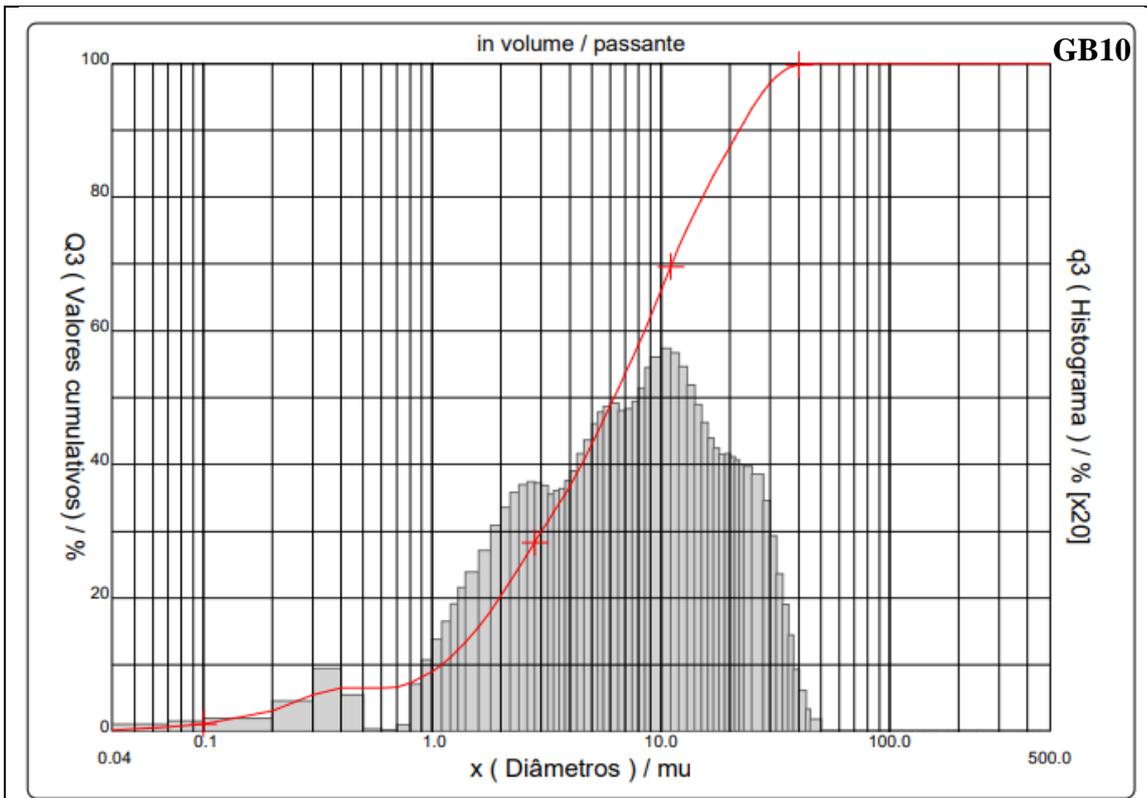


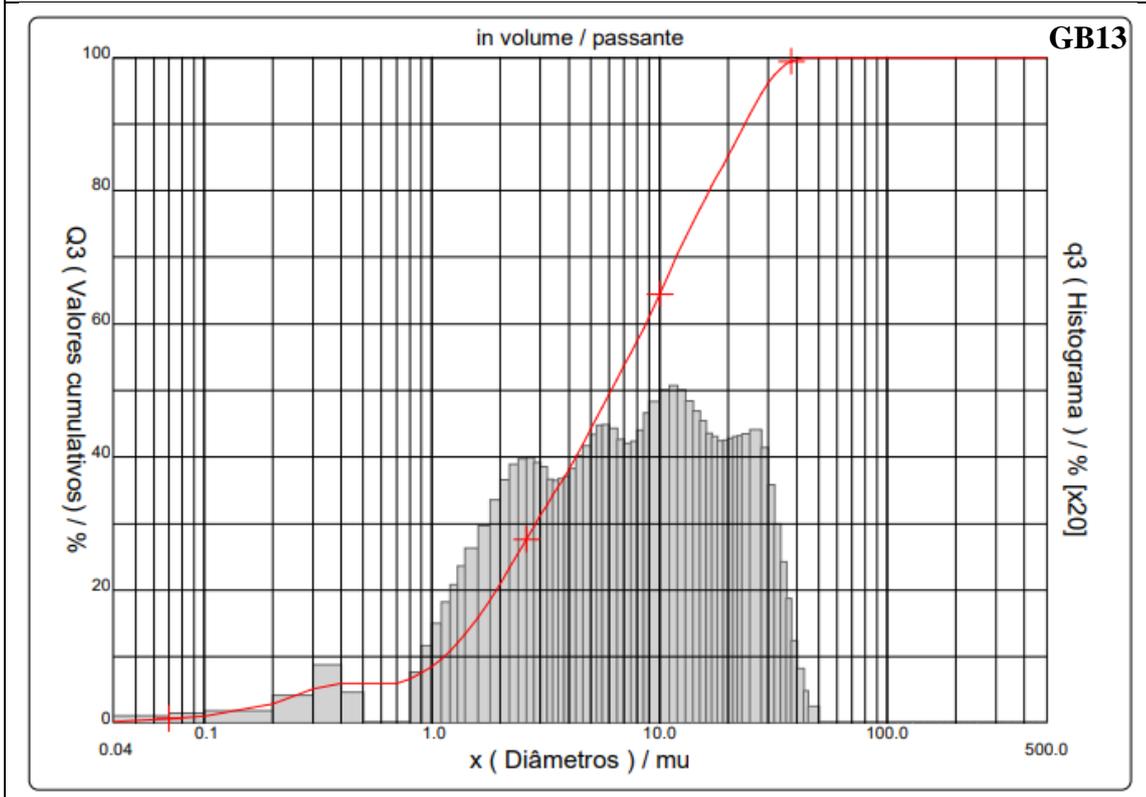
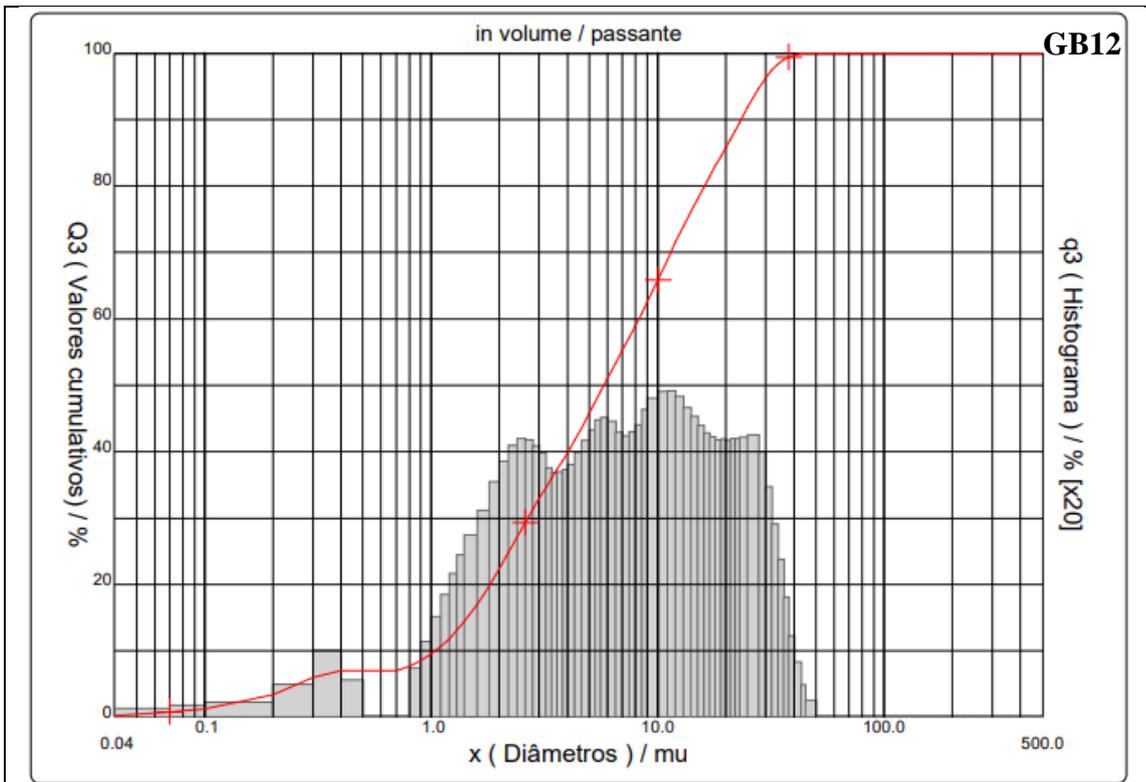


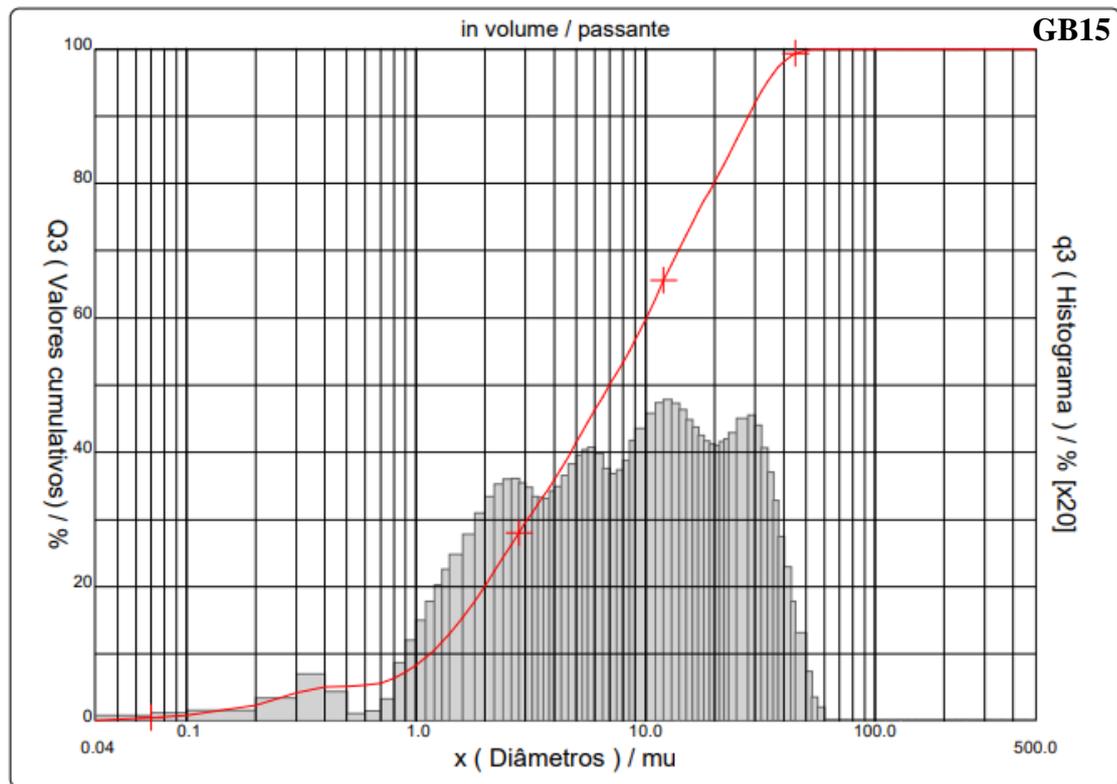
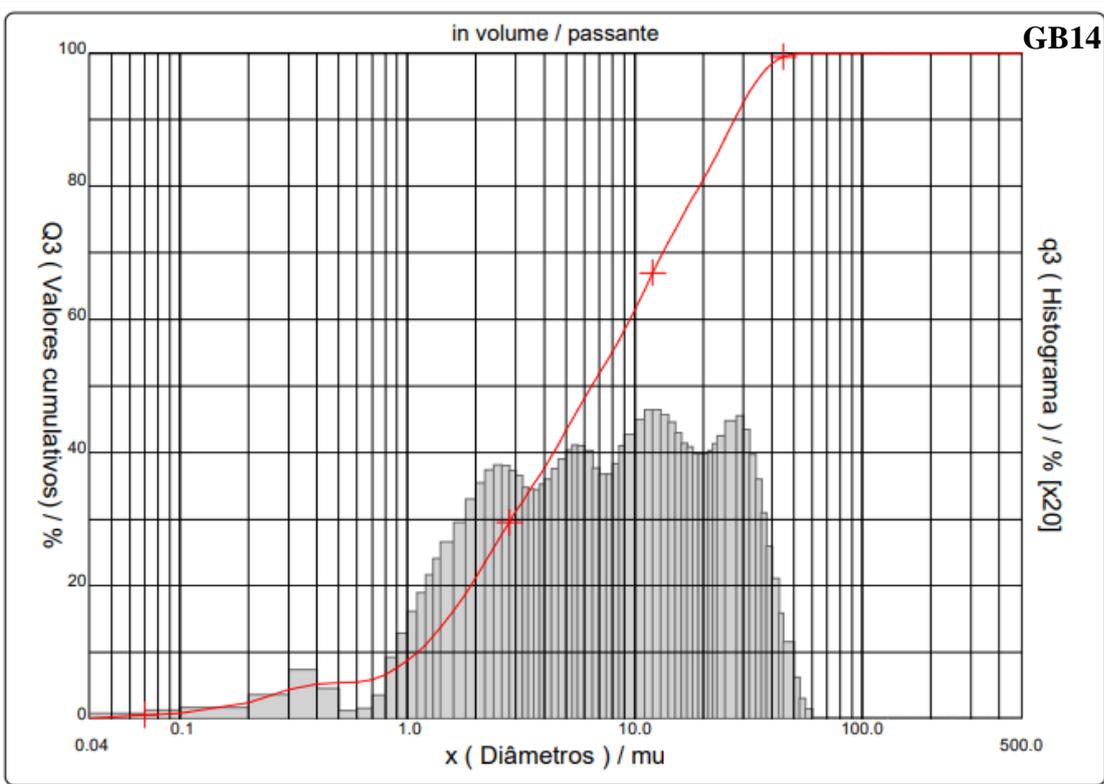


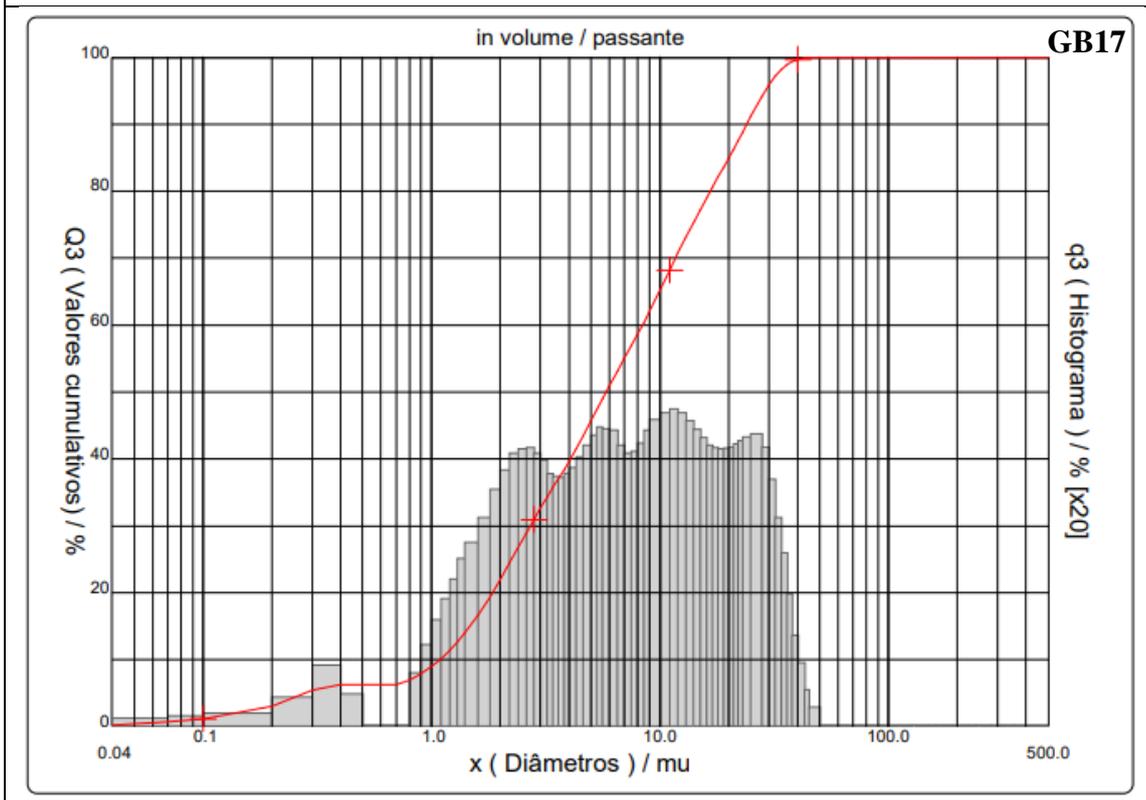
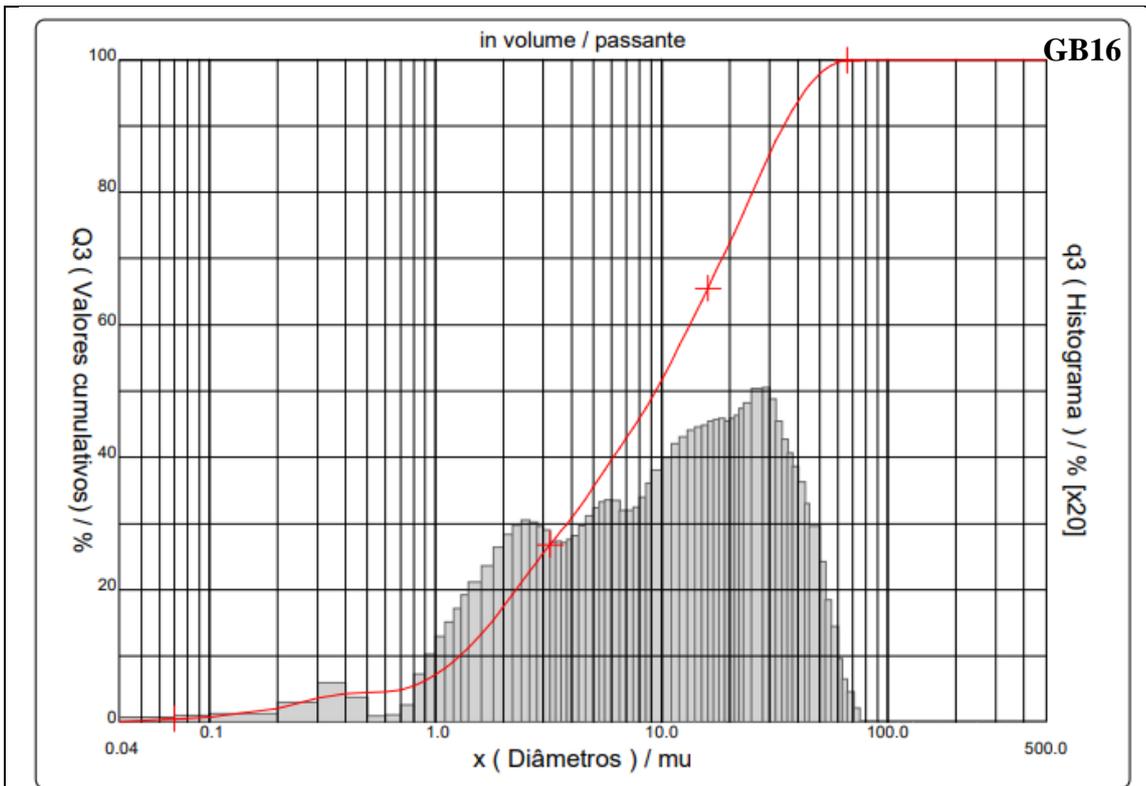


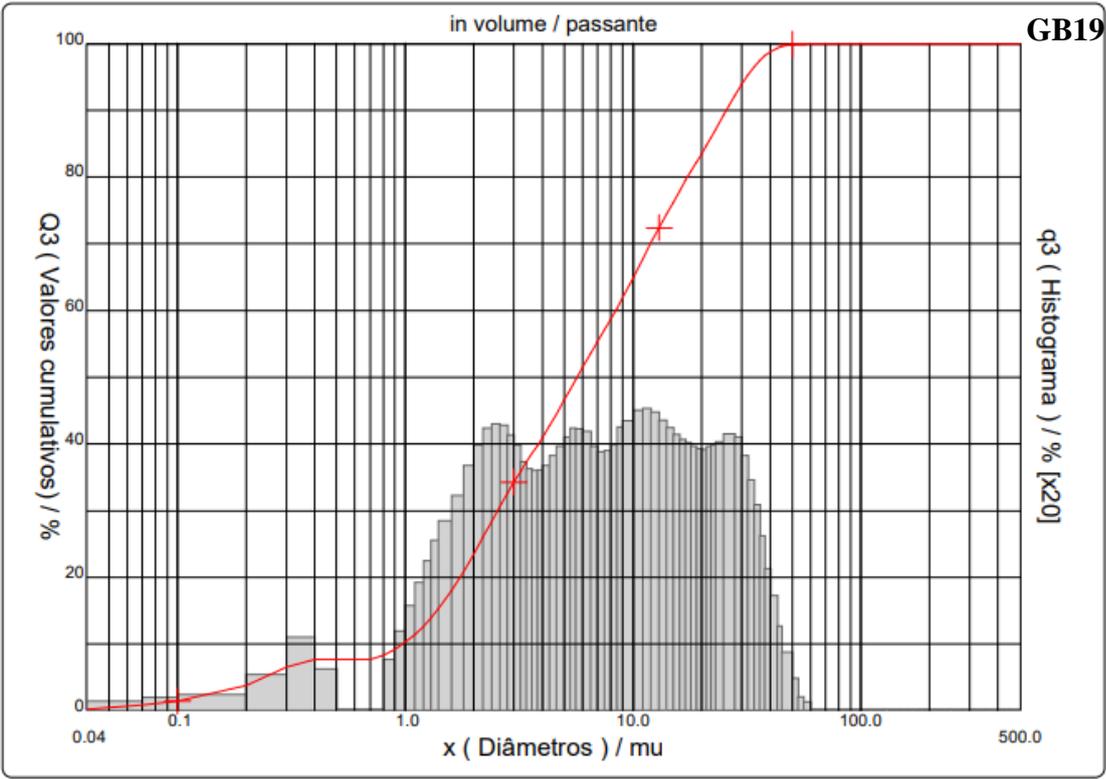
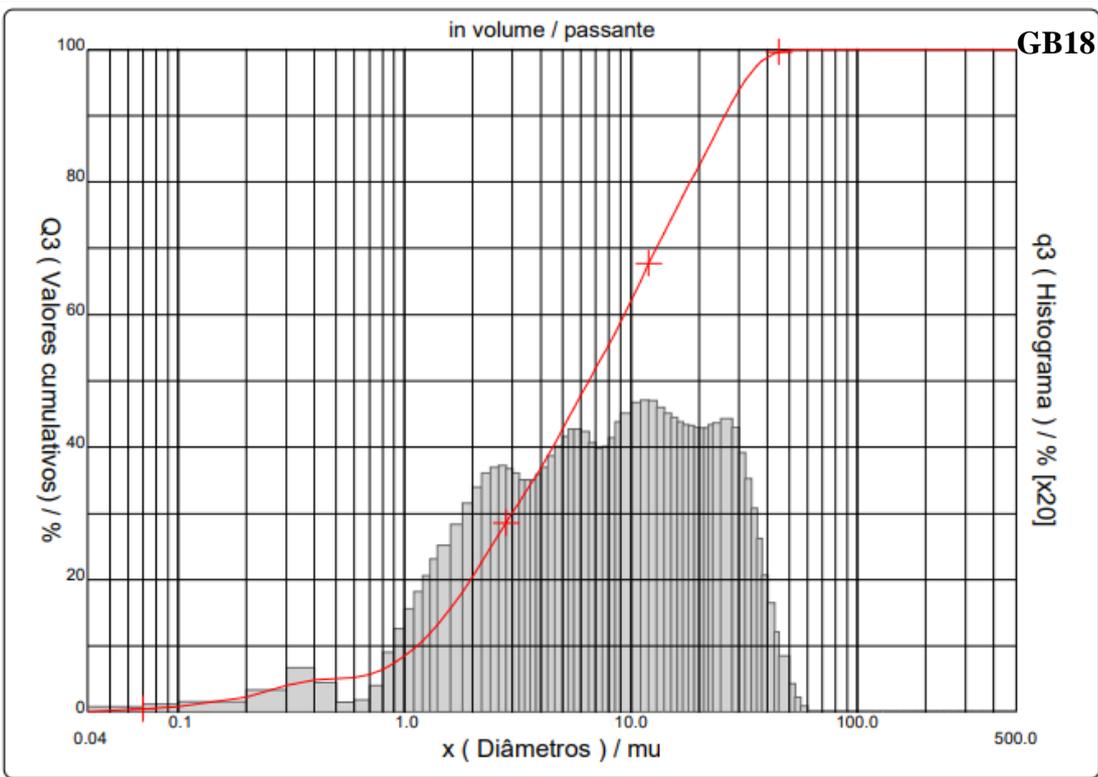


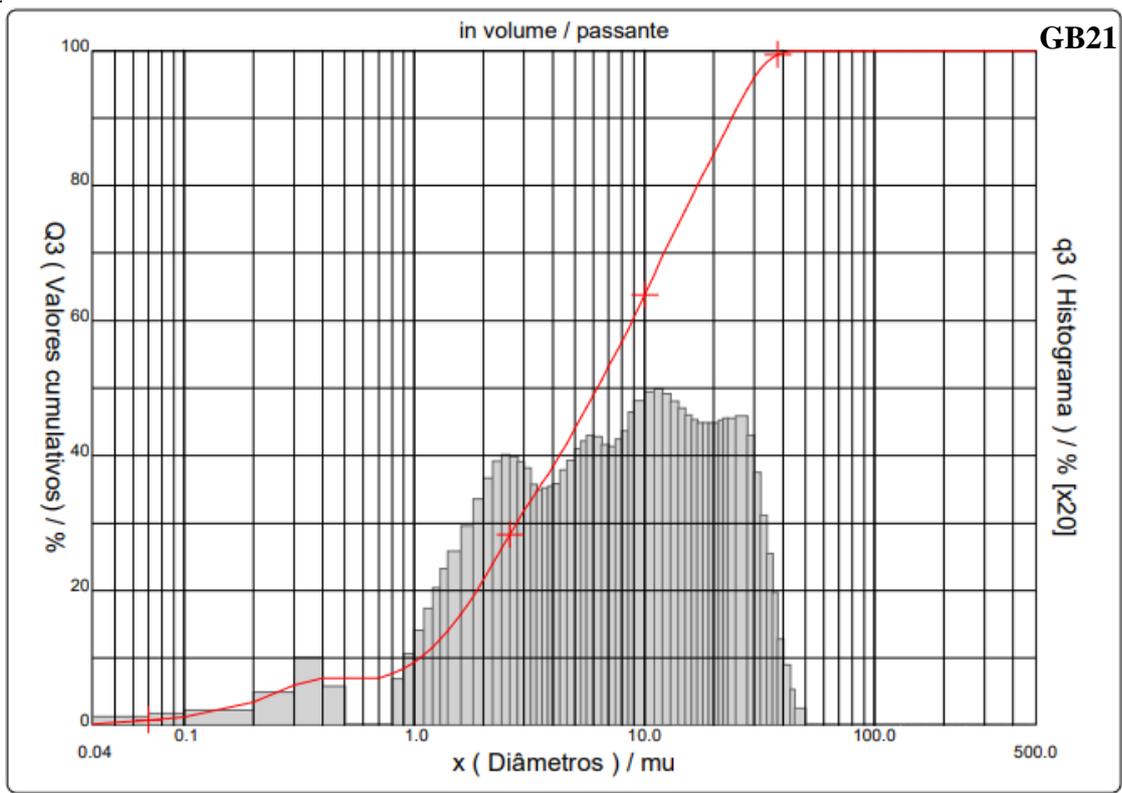
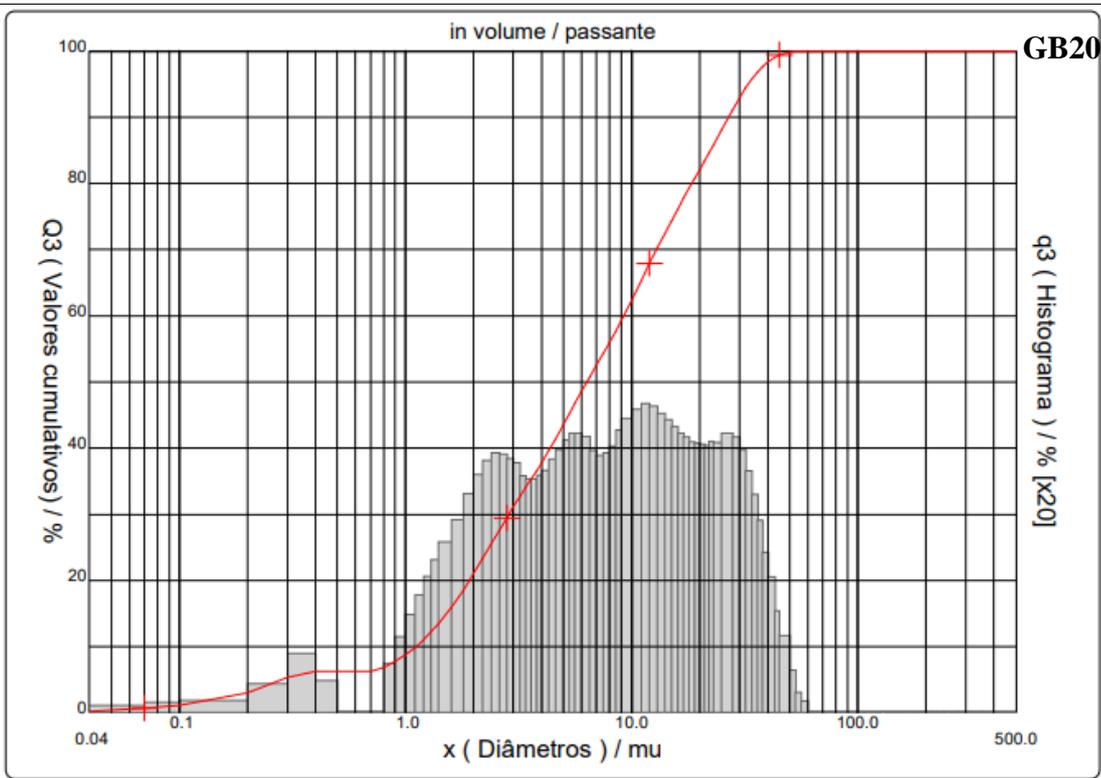


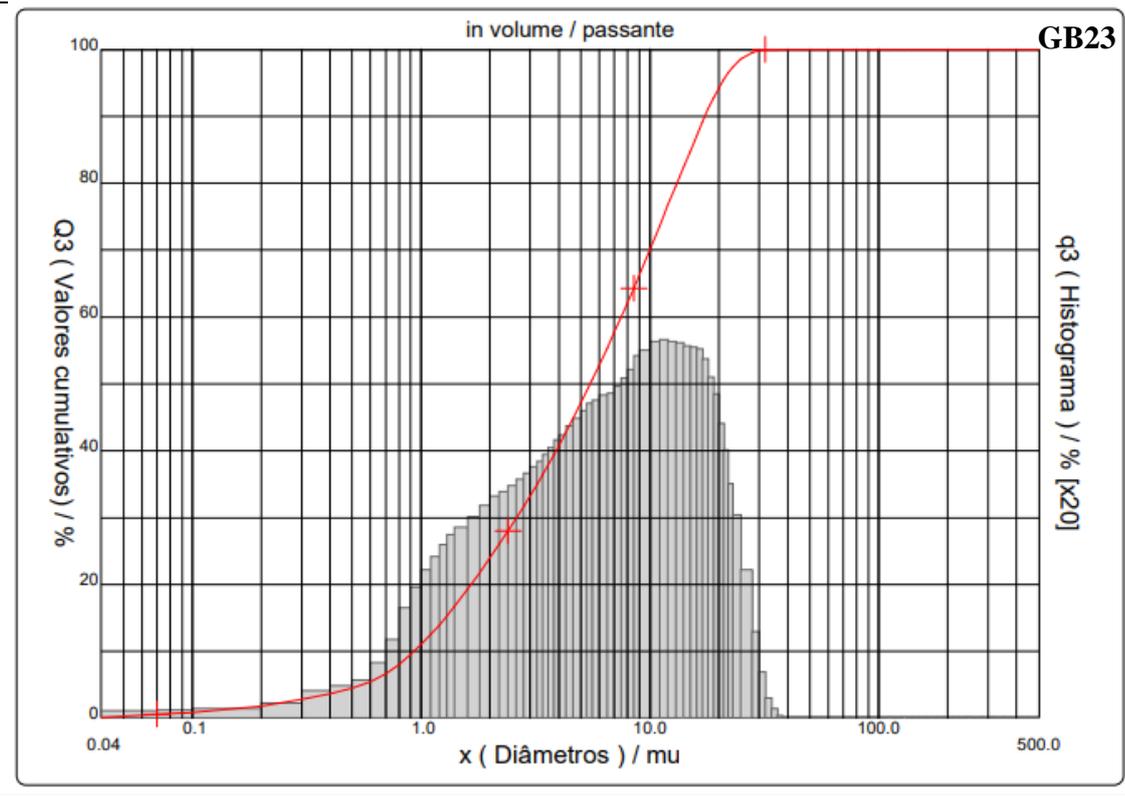
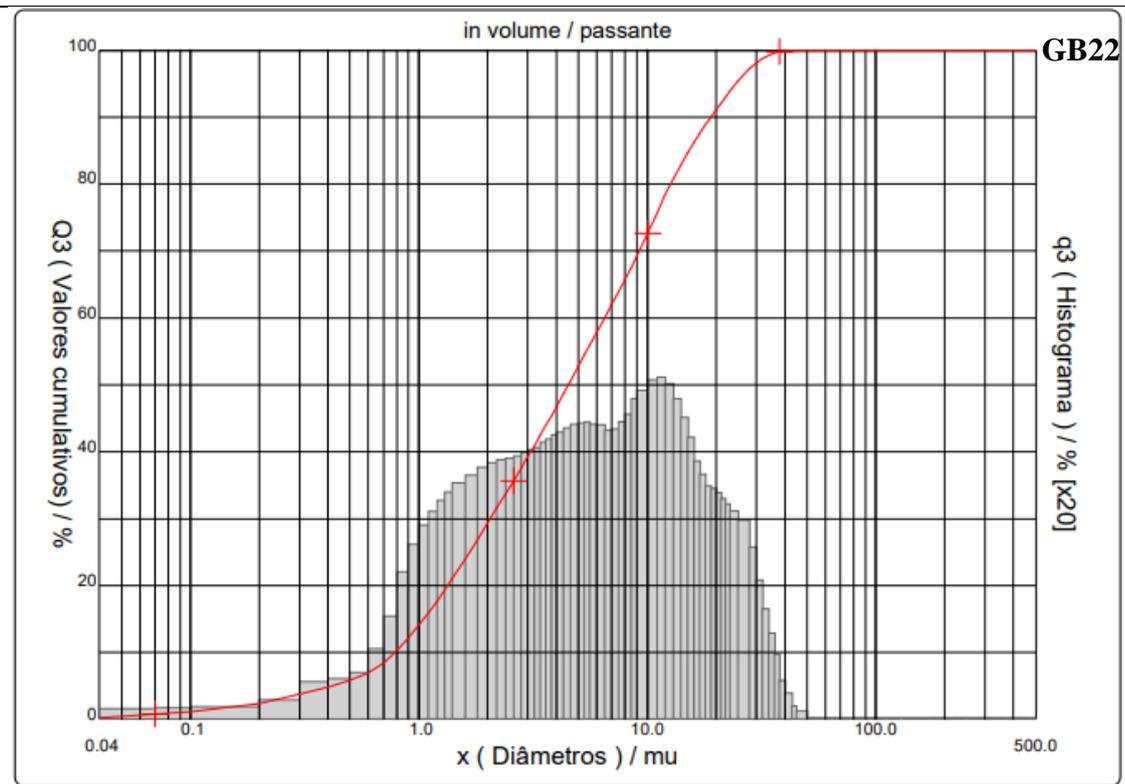


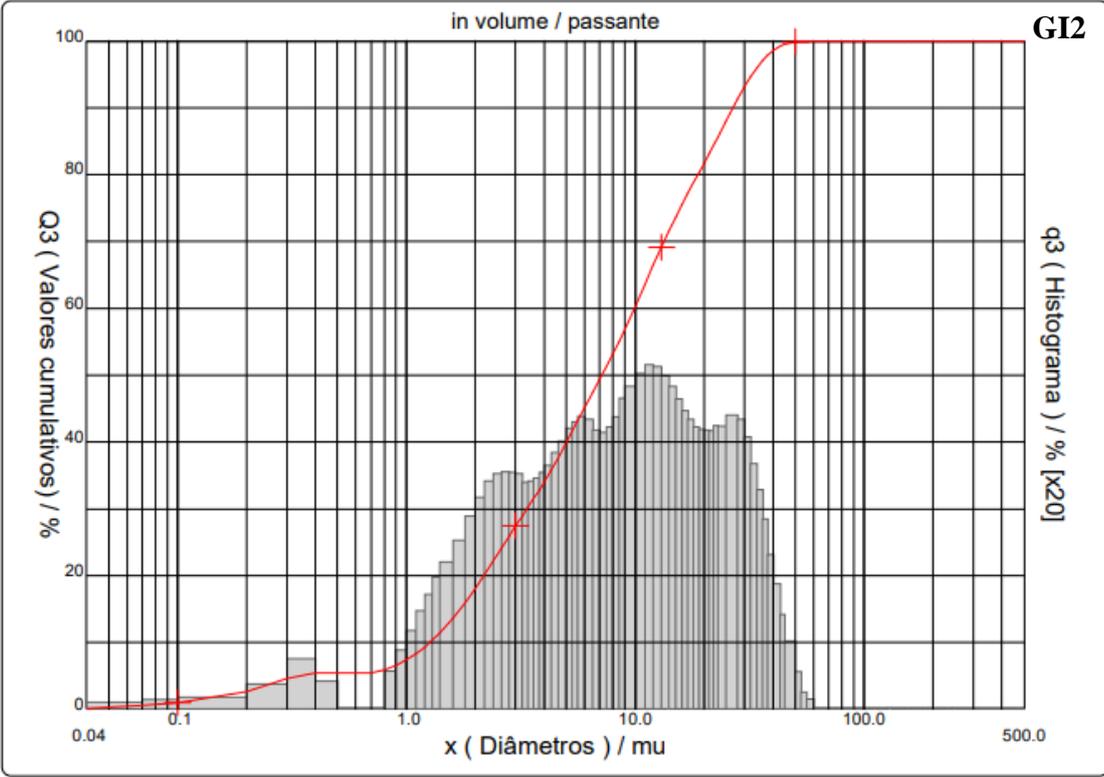
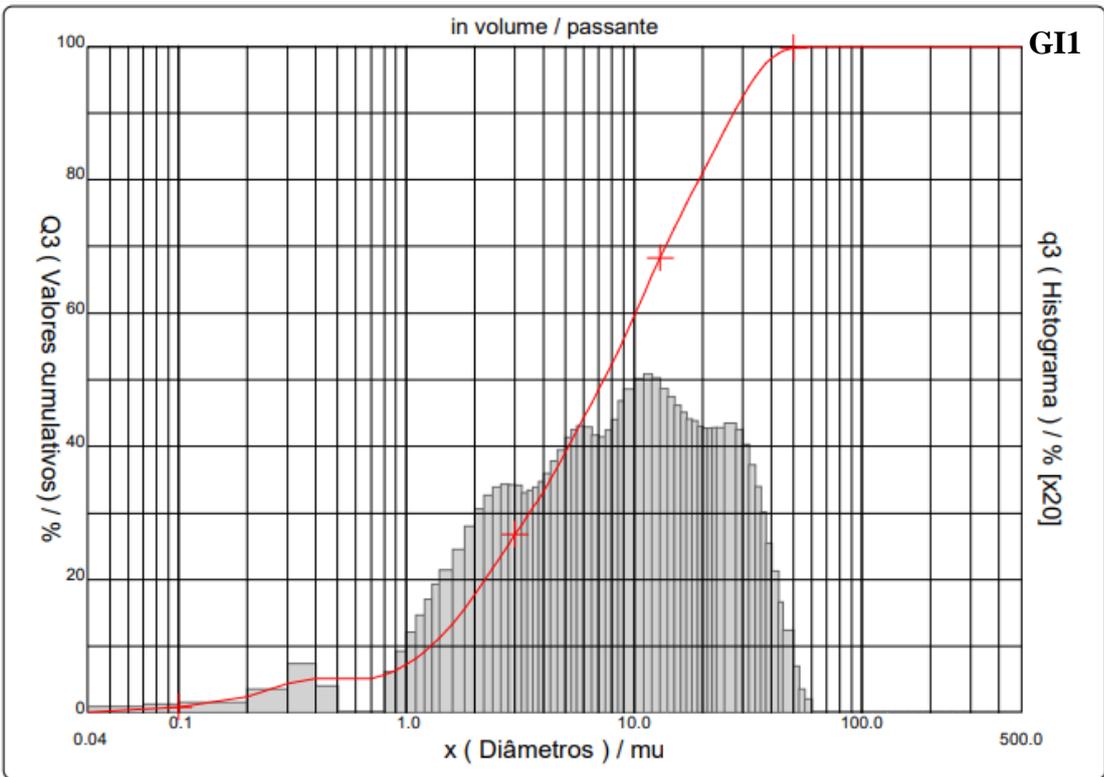


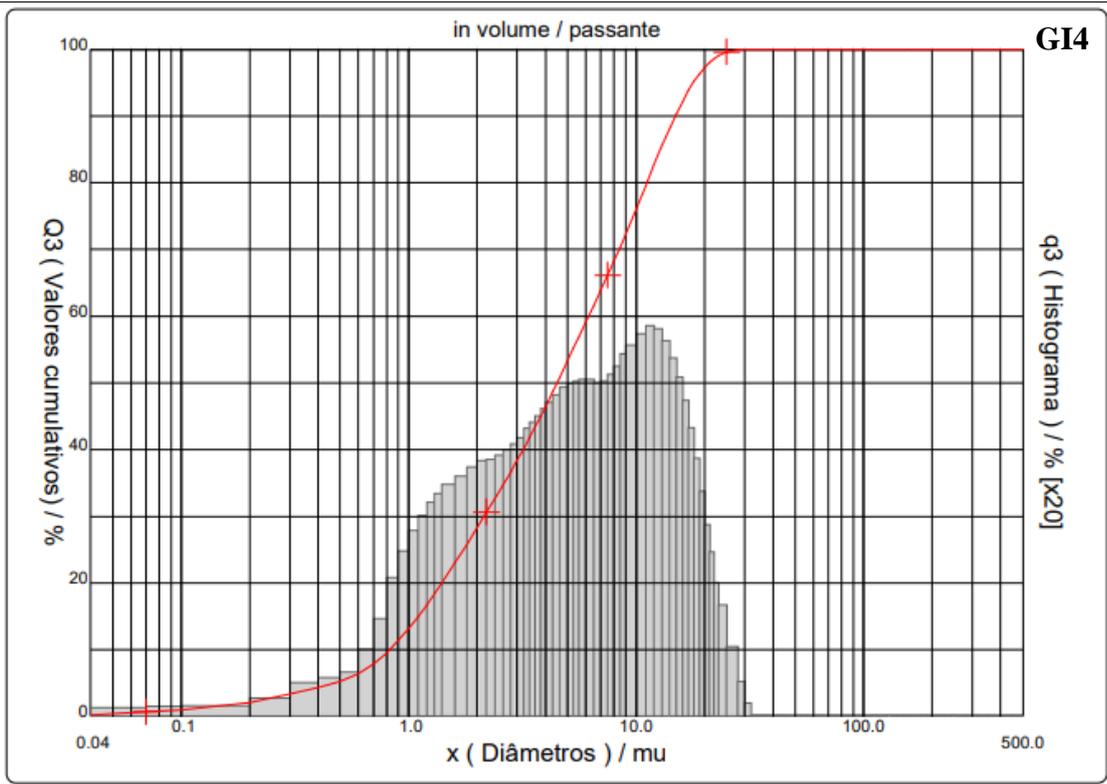
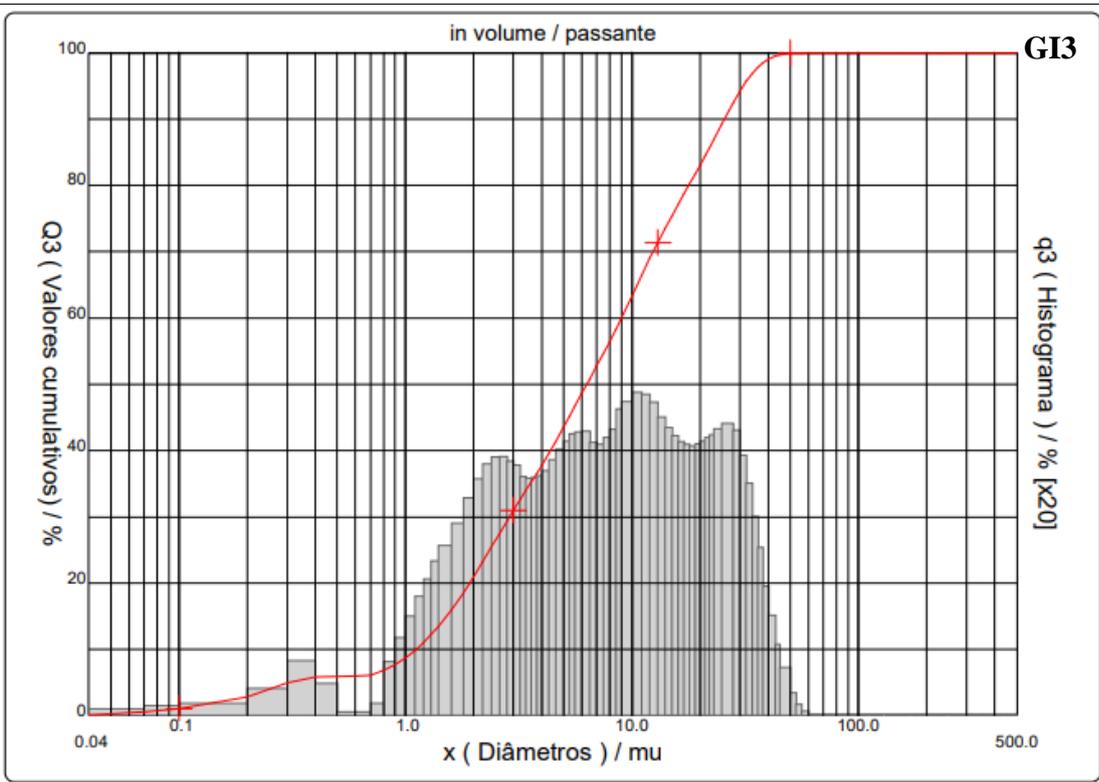


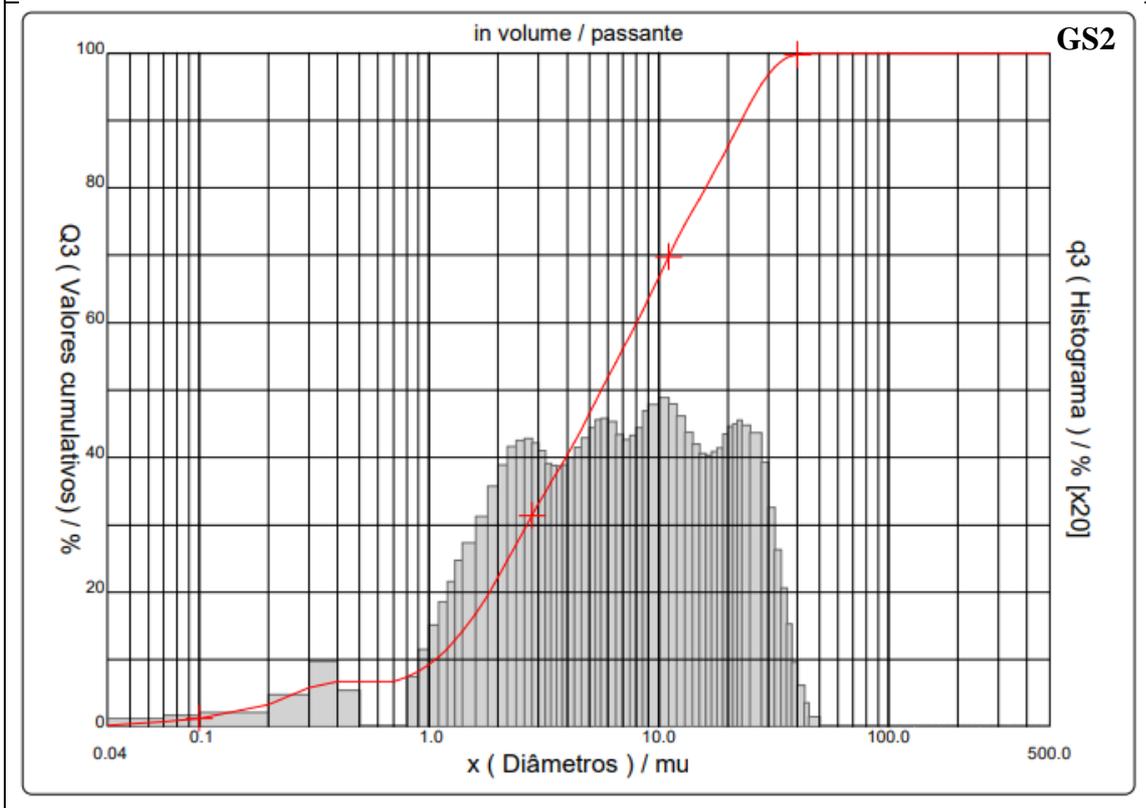
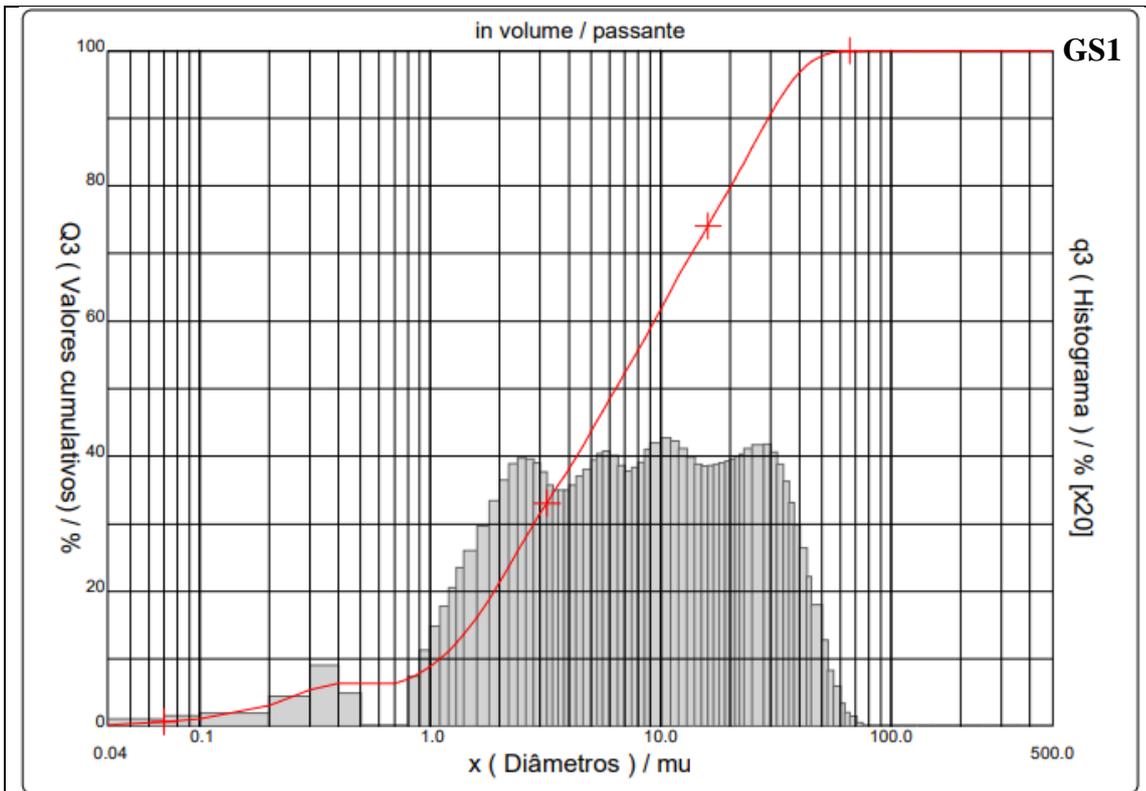


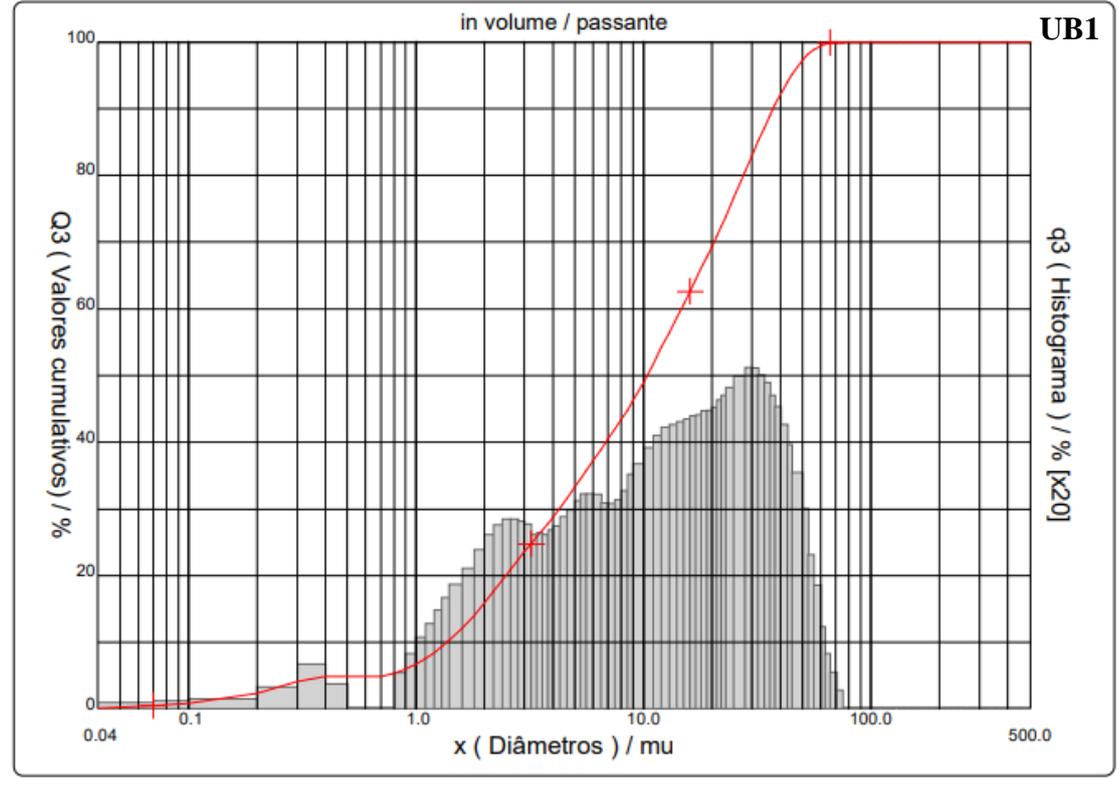
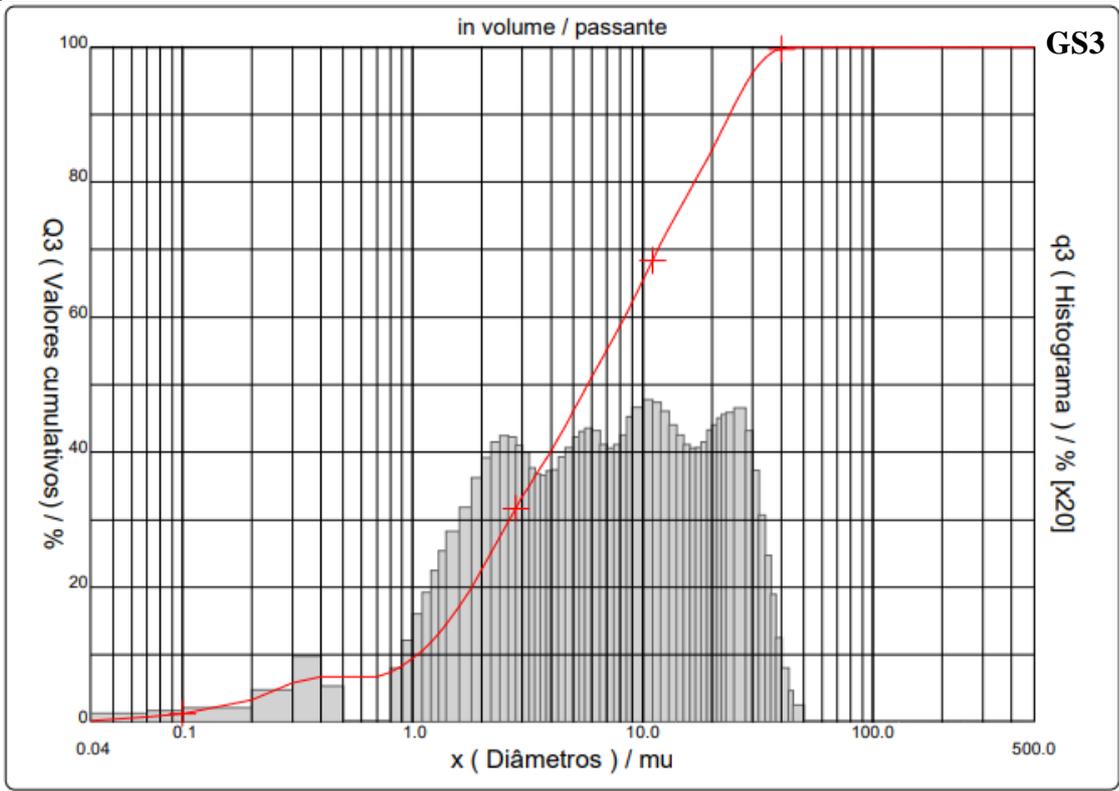


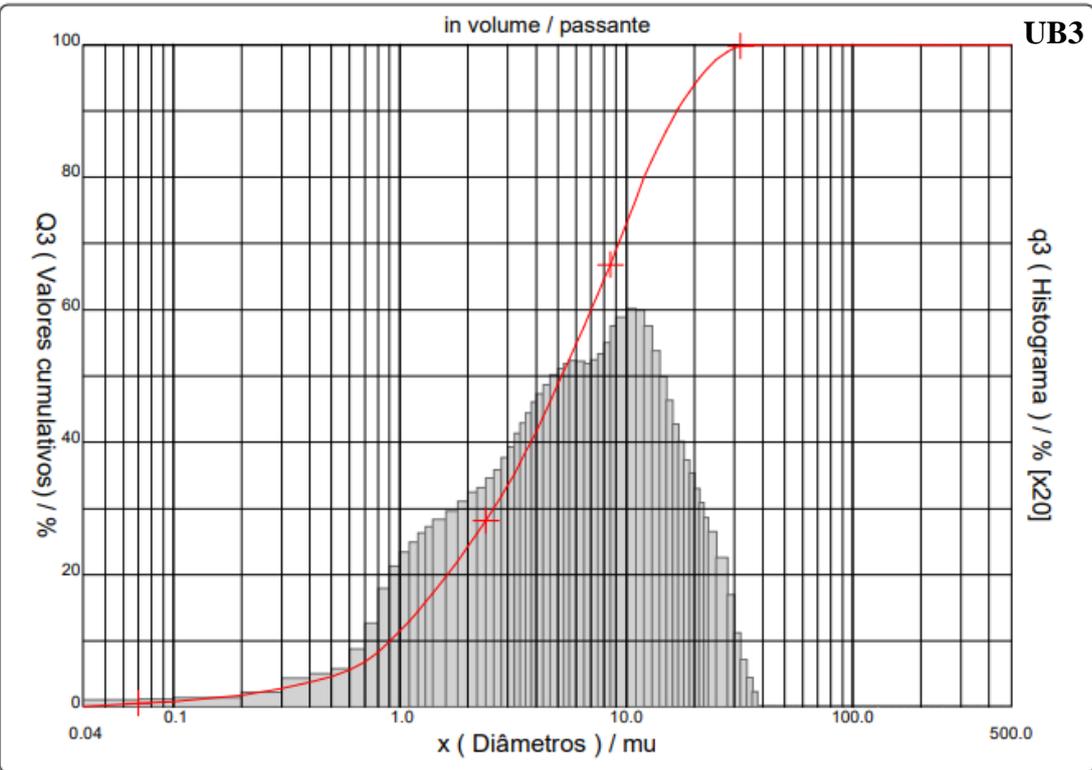
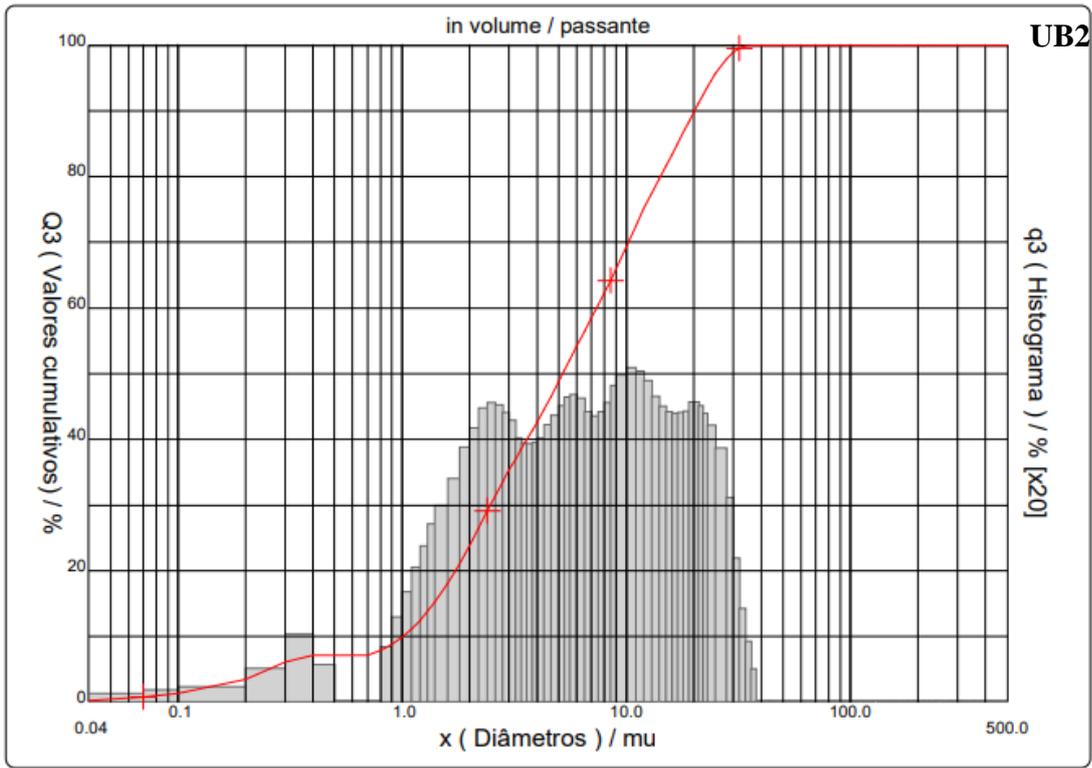


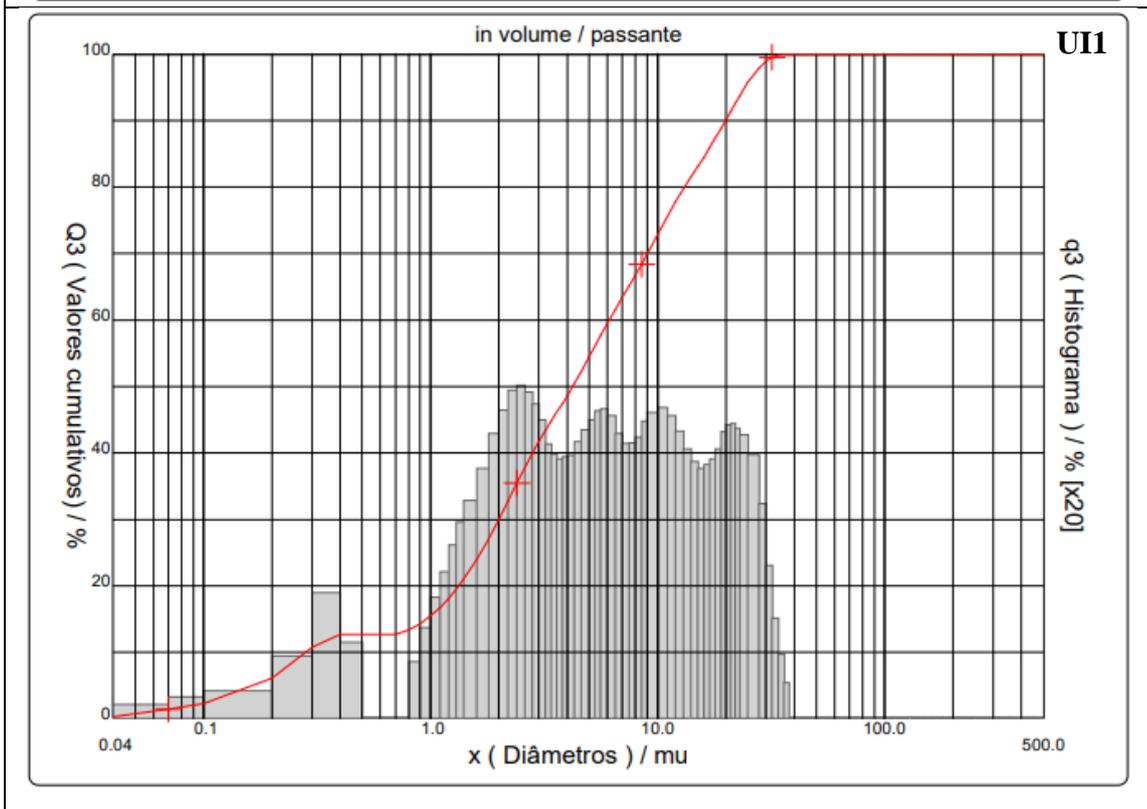
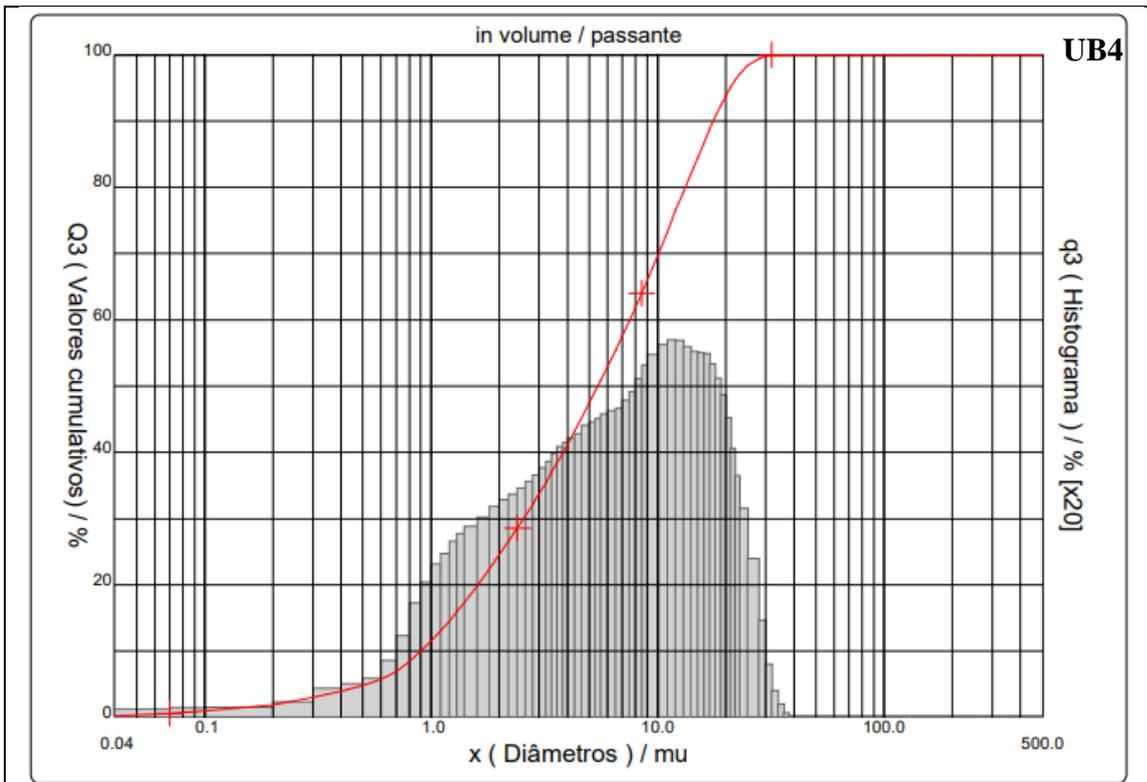


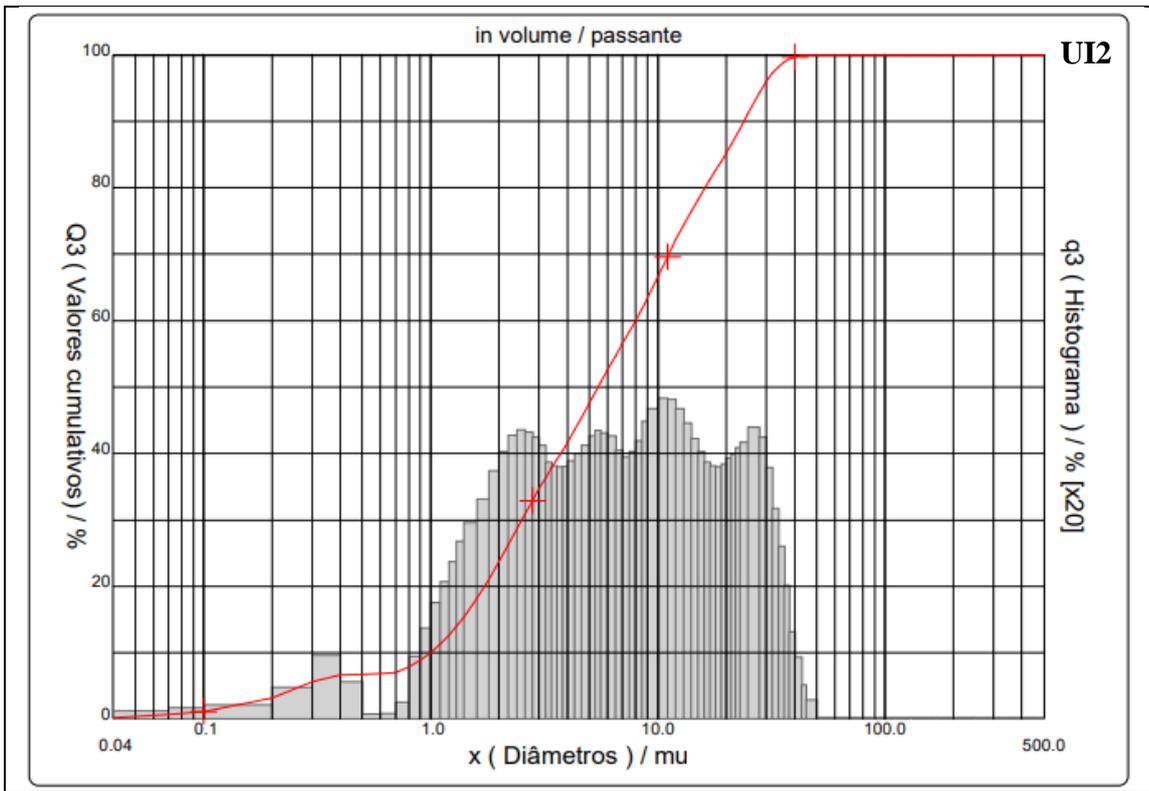




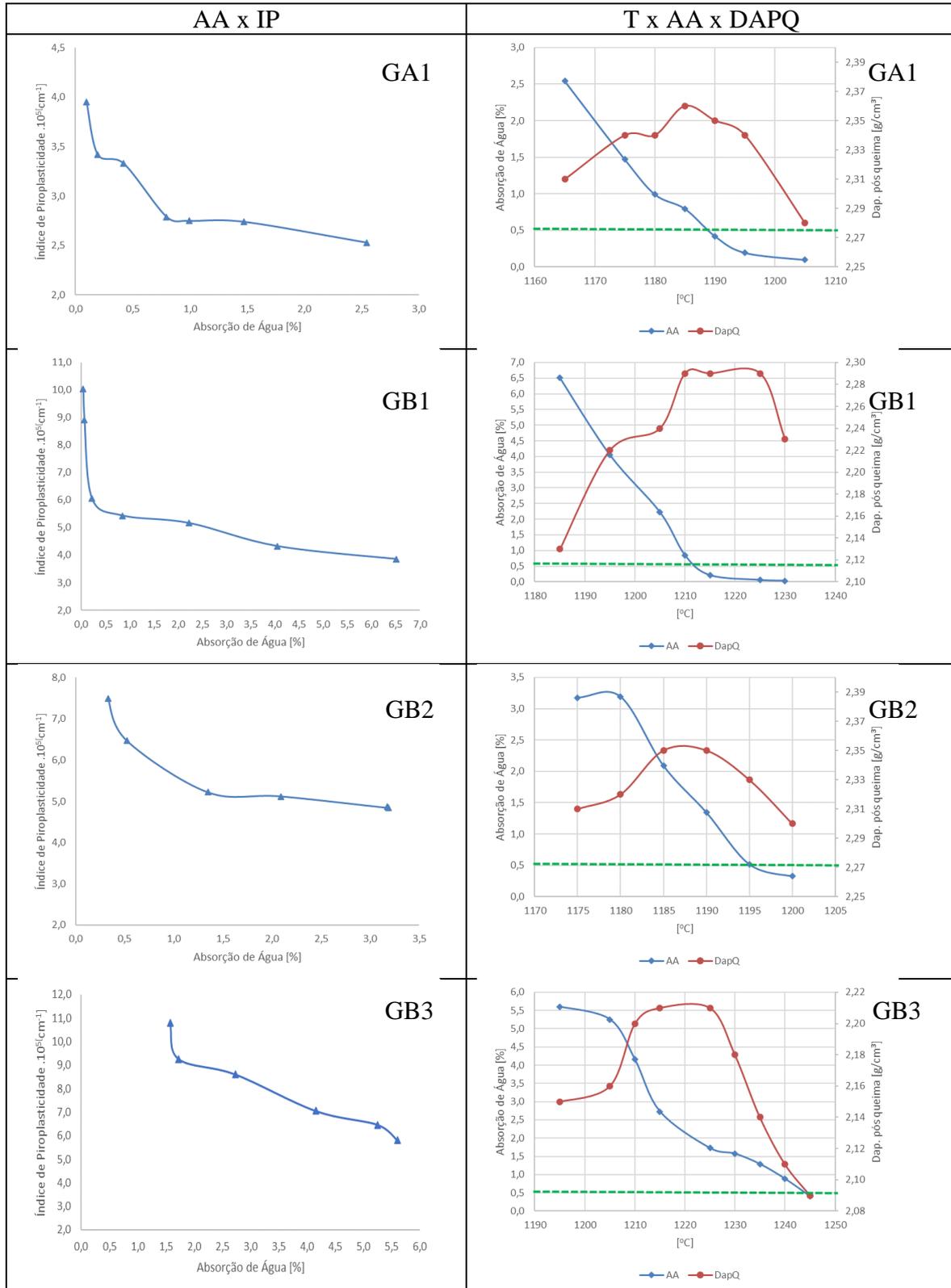


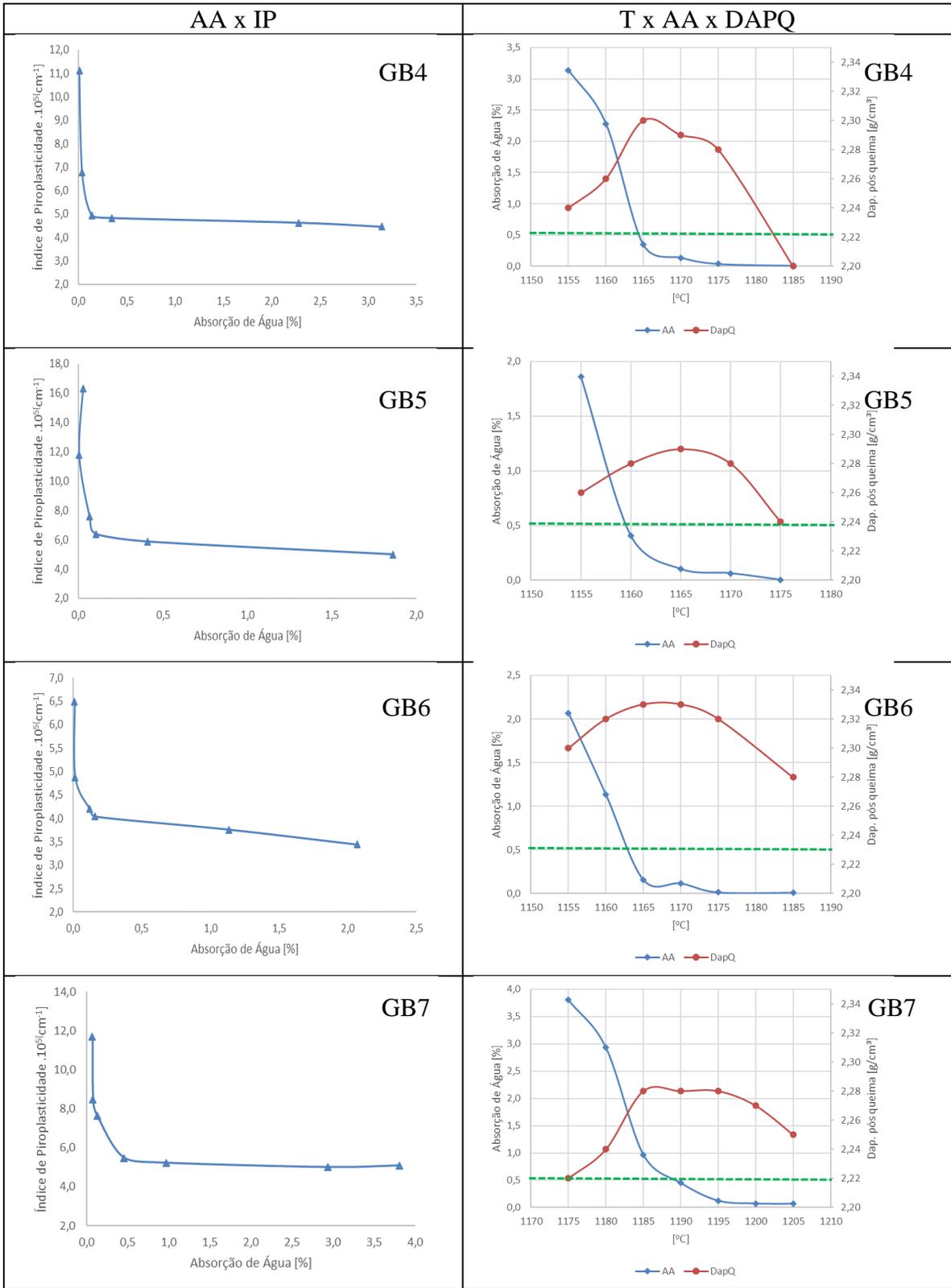


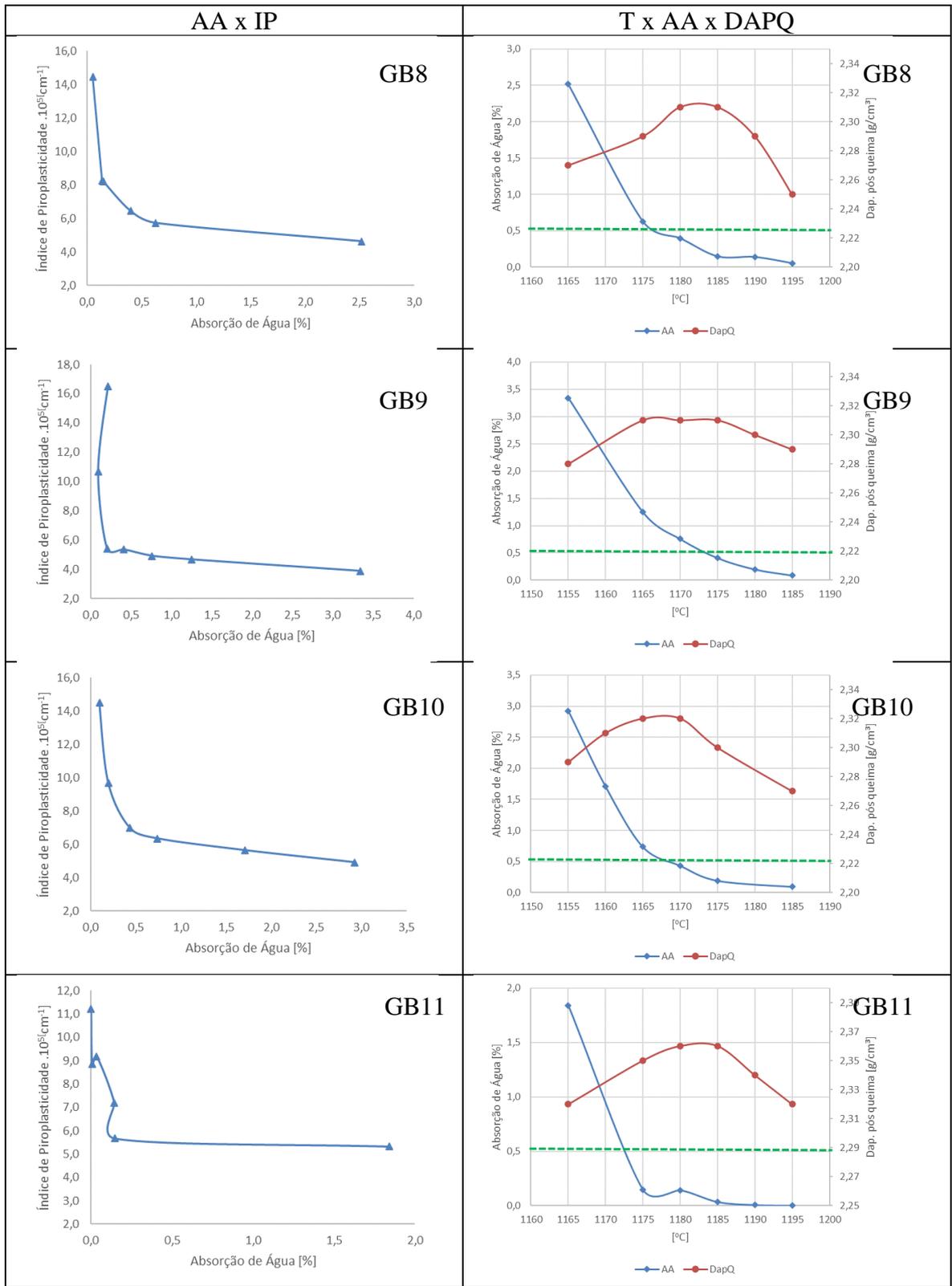


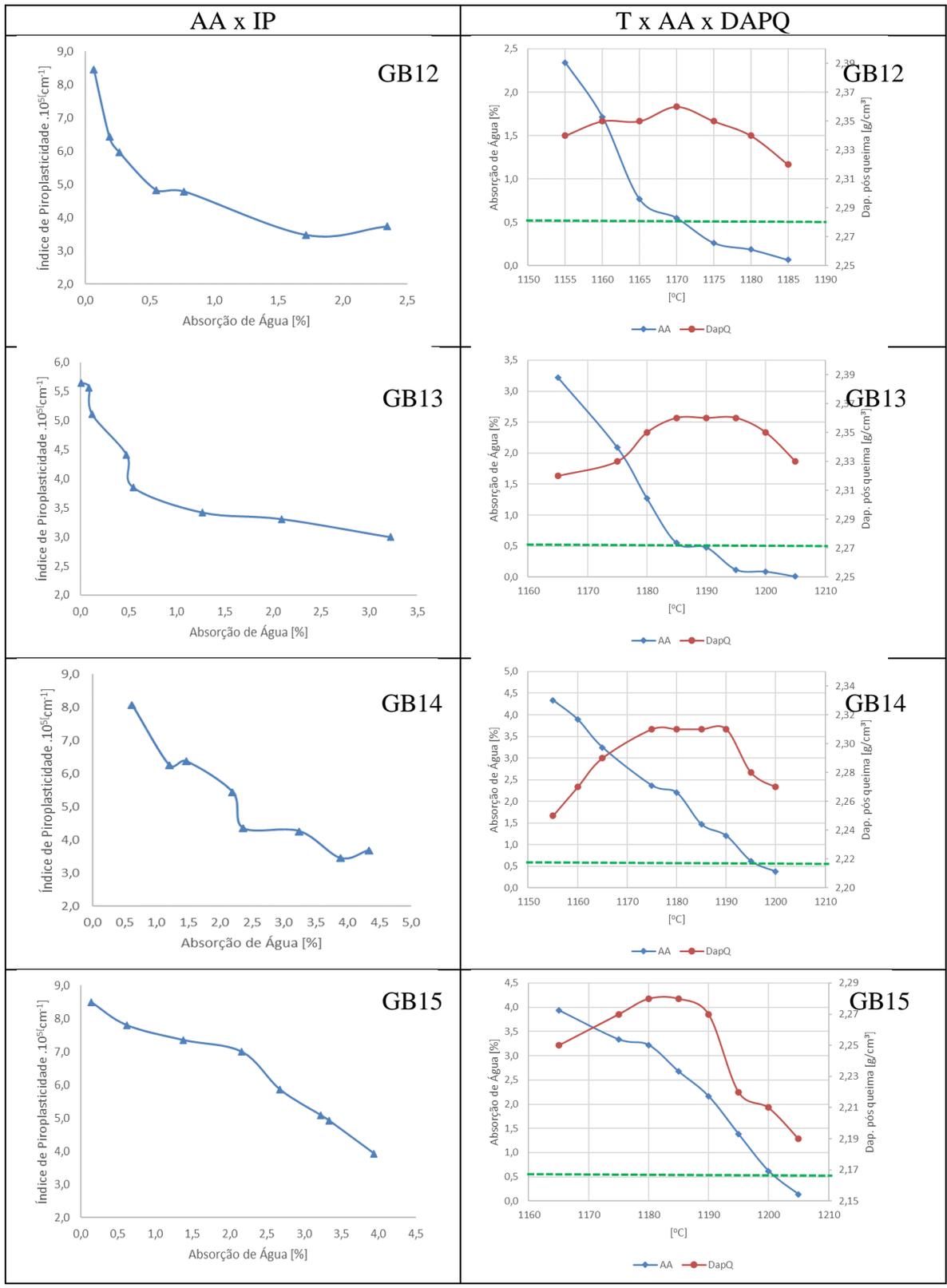


Anexo D – Diagramas de gresificação

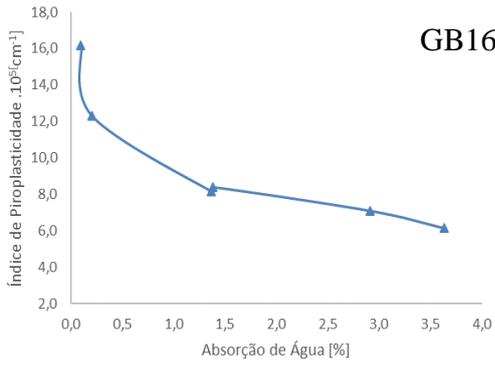






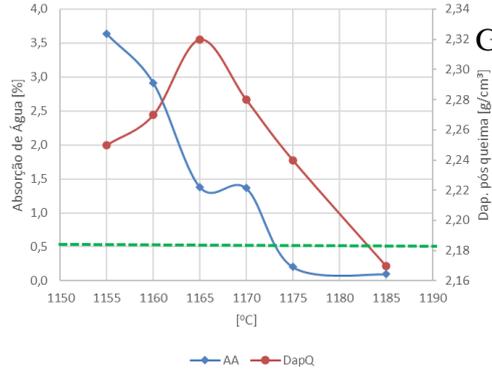


AA x IP

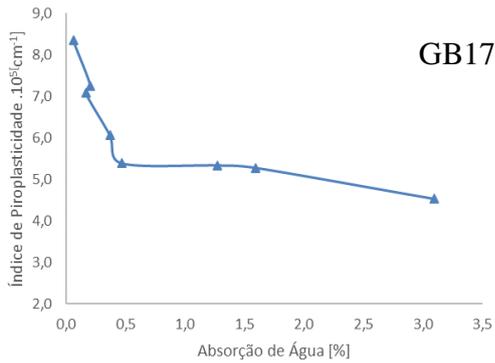


GB16

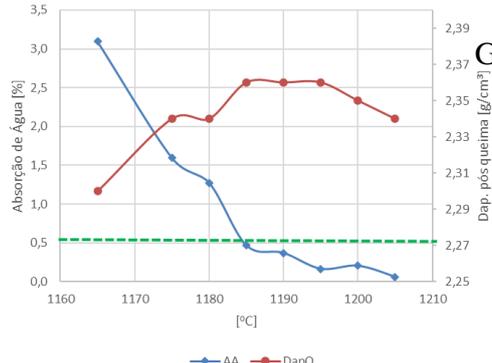
T x AA x DAPQ



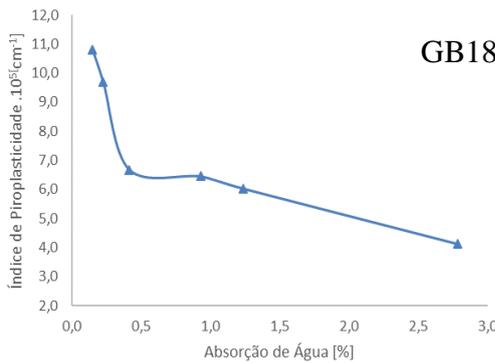
GB16



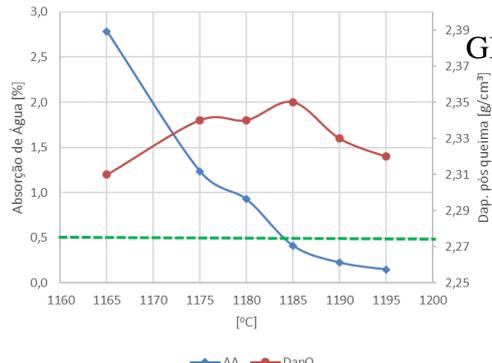
GB17



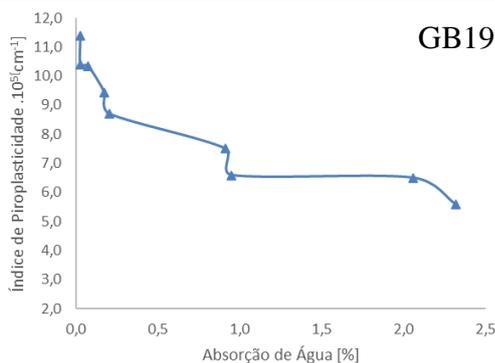
GB17



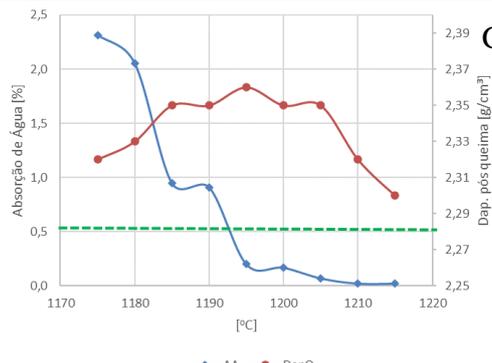
GB18



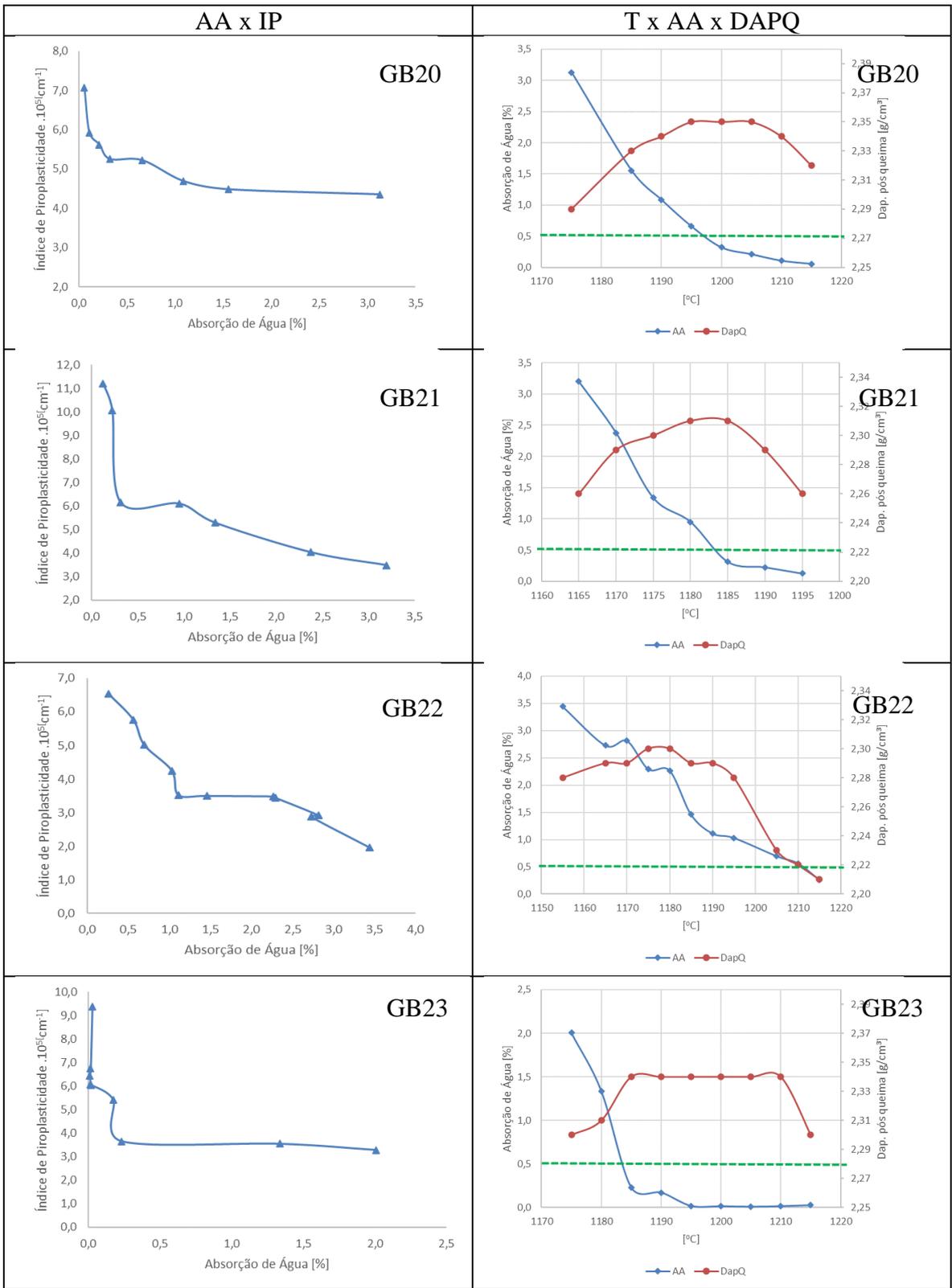
GB18

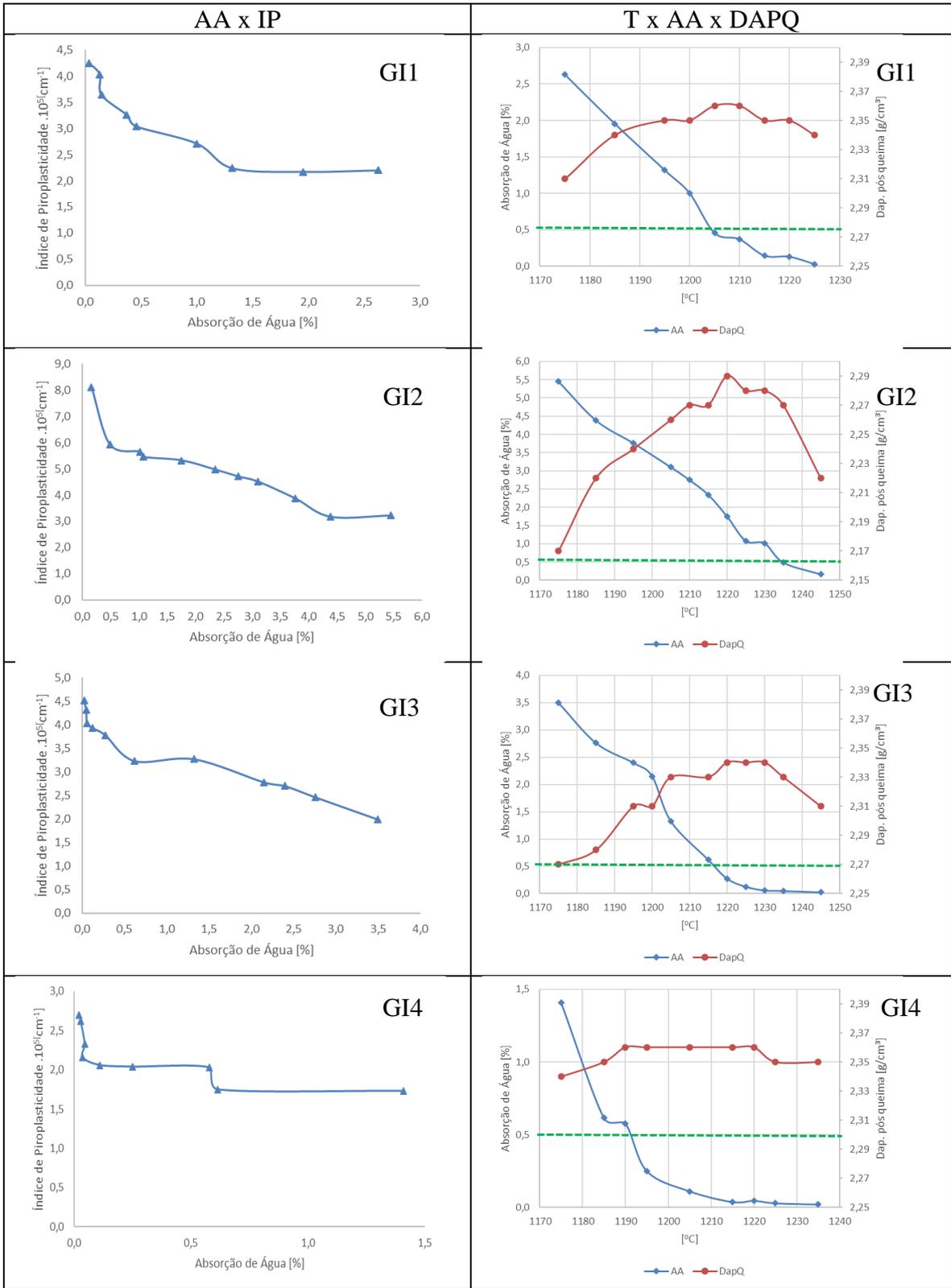


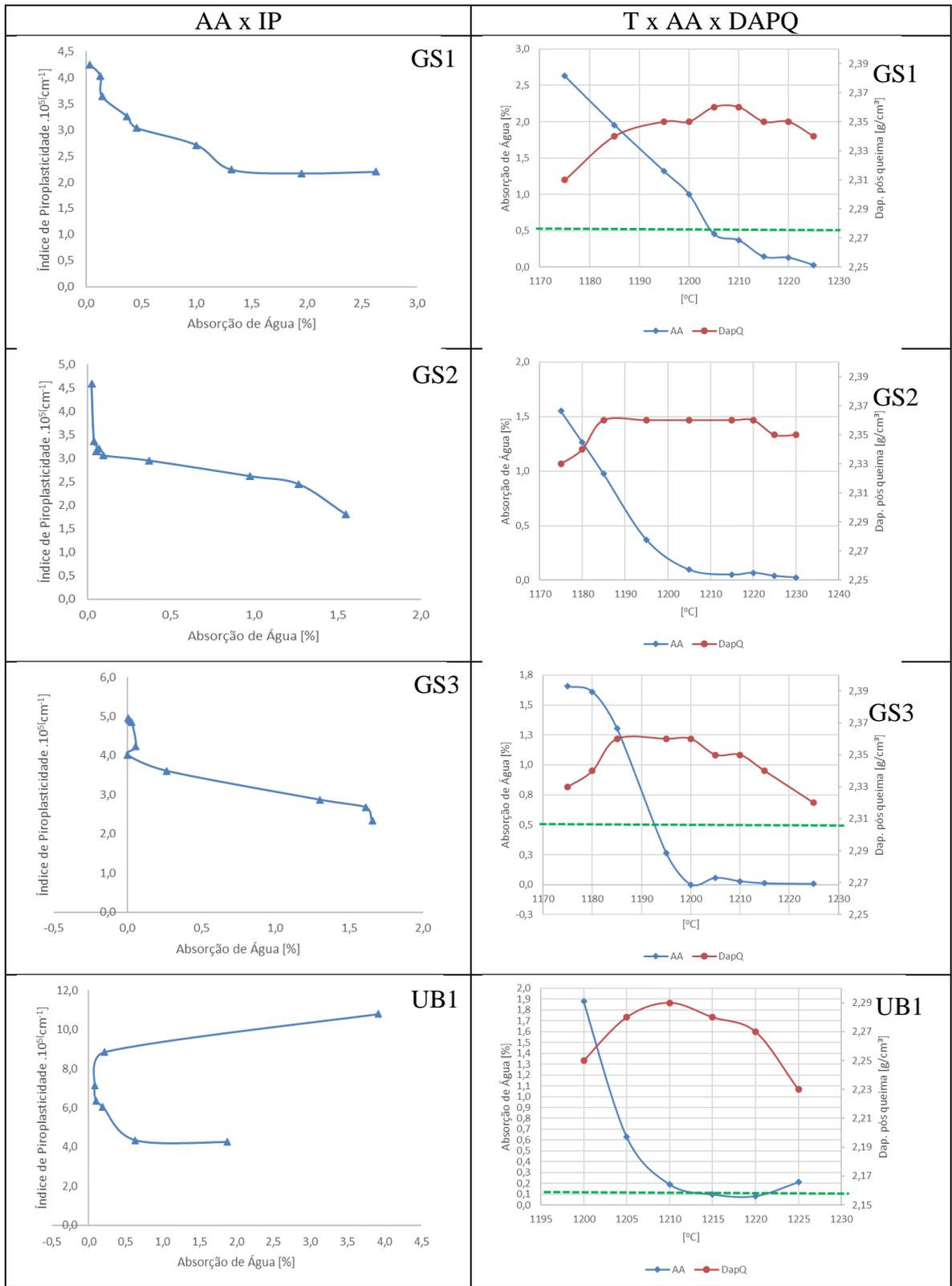
GB19



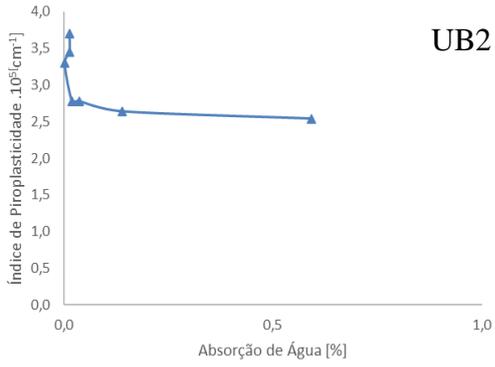
GB19





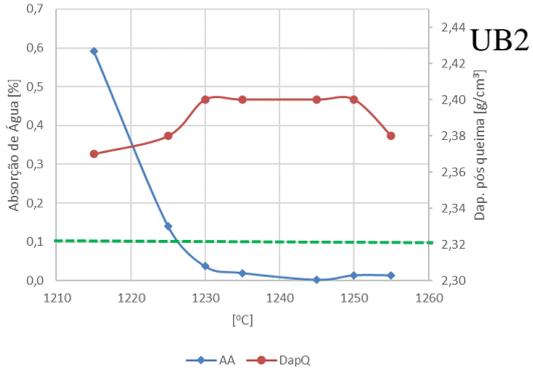


AA x IP

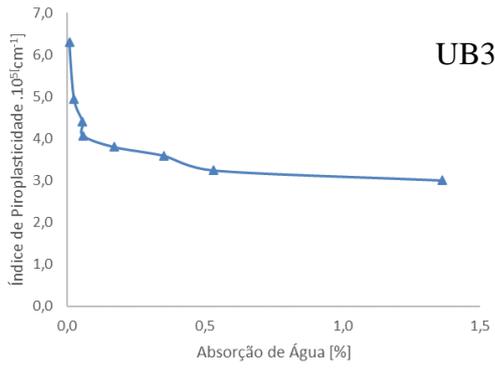


UB2

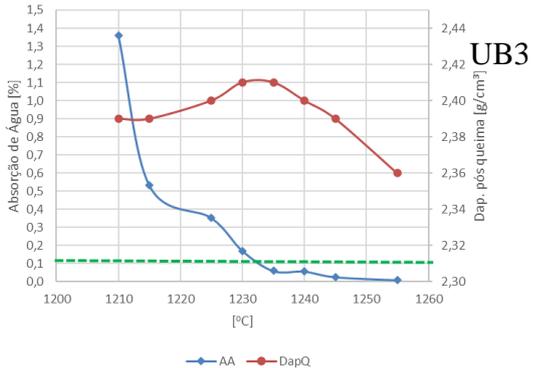
T x AA x DAPQ



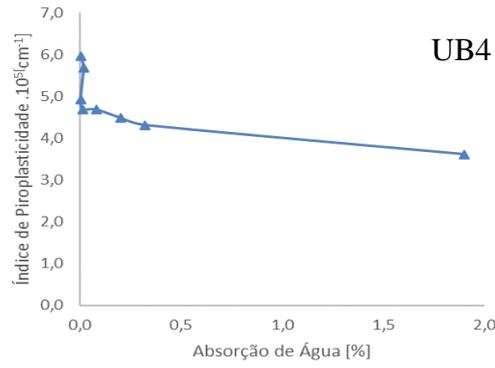
UB2



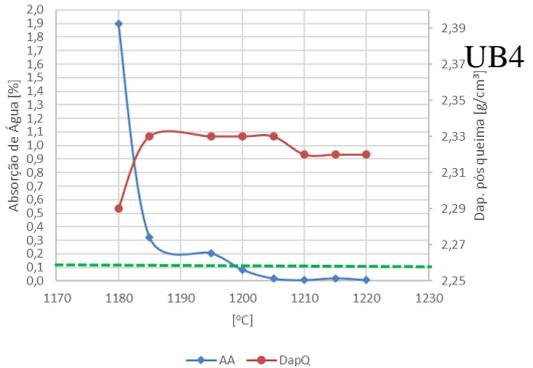
UB3



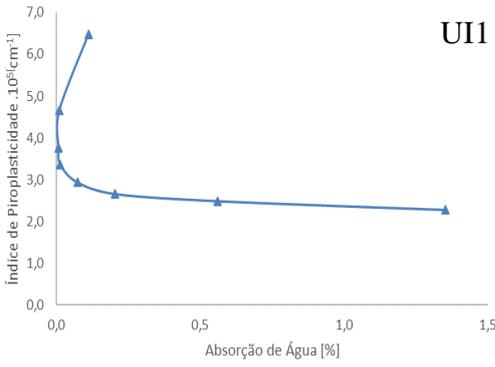
UB3



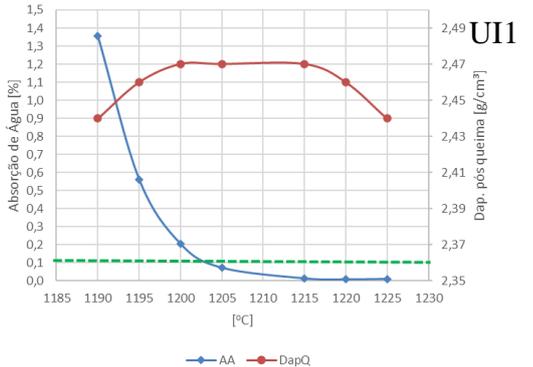
UB4



UB4



UI1



UI1

