

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

CONTRIBUIÇÃO PARA A MELHORIA NO DESEMPENHO AMBIENTAL DE  
PORCELANATOS: AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA (ACV) E O USO DE  
FUNDENTES ENÉRGICOS

Flavia Contartesi

São Carlos - SP  
2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CONTRIBUIÇÃO PARA A MELHORIA NO DESEMPENHO AMBIENTAL DE  
PORCELANATOS: AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA (ACV) E O USO DE  
FUNDENTES ENÉRGICOS**

Flavia Contartesi

Tese apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à obtenção  
do título de DOUTORA EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi

Coorientador: Dr. Fábio Gomes Melchiades

Agência Financiadora: CAPES – Processo: 88882.332719/2019-01

São Carlos-SP

2019



## **DEDICATÓRIA**

A tantos amores e amigos que nos sustentam e inspiram, ainda que anonimamente.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo PPGCEM-UFSCar (2015).  
Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos  
(2012).





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Flavia Contartesi, realizada em 01/08/2019:

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi  
UFSCar

Prof. Dr. João Baptista Baldo  
UFSCar

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli  
UFSCar

Profa. Dra. Ana Paula Margarido Menegazzo  
CCB

Profa. Dra. Mariana de Oliveira Carlos Villas Bôas  
ASSER

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Márcio Raymundo Morelli e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ao) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi





## AGRADECIMENTOS

A Deus, Pai amoroso que tantas oportunidades nos proporciona.

Aos meus pais, Luis e Vera, que nunca mediram esforços pela nossa educação e sempre foram os primeiros e mais importantes incentivadores.

Ao Anselmo, professor, orientador e, por que não, amigo. Por tantos anos de trabalho.

Ao Fábio pela presença por vezes discreta, mas sempre imprescindível.

Aos amigos do LaRC e do CRC pela companhia em tantos momentos de trabalho e confraternização.

Aos companheiros de ideal espírita, por compartilharem o que há de mais importante.

À CAPES, pelo apoio financeiro concedido para a realização do projeto. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao PPGCEM/UFSCar, em função do suporte disponibilizado.

Ao ISTECC/CNR, instituto italiano, na figura de Michele Dondi, pela parceria neste trabalho.

Por fim, ao Artur, companheiro de jornada de tantas experiências, por tudo que ainda vamos construir juntos a partir daqui.



*“A ciência da Terra, muitas vezes, é a tentativa do homem no sentido de definir alguns detalhes da Sabedoria Infinita.”*

*(Emmanuel)*



## RESUMO

Seja pela crescente consciência ambiental ou pelas exigências legais e do mercado, a busca por desenvolvimento sustentável tem levado à necessidade de aperfeiçoamento de processos e produtos. Nesse cenário, o objetivo geral do presente trabalho foi contribuir para a melhoria no desempenho ambiental das indústrias de porcelanato no Brasil, terceiro maior produtor de revestimentos cerâmicos do mundo, a partir de duas etapas complementares. A primeira, de levantamento bibliográfico de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) de revestimentos cerâmicos desenvolvidas no Brasil e no mundo, com o objetivo de identificar as etapas mais críticas do processo de fabricação e levantar peculiaridades da realidade brasileira. O resultado desse levantamento apontou a etapa da queima como a maior responsável pelos impactos ambientais e o emprego da via seca como peculiaridade mais marcante da indústria brasileira. A partir destes resultados, a segunda etapa objetivou contribuir com propostas de redução do impacto ambiental da etapa mais crítica. Nesse contexto, propôs-se a redução da temperatura de queima, e conseqüentemente dos impactos associados a ela, em porcelanatos fabricados por via seca por meio do uso de fundentes enérgicos. Para tentar prever os efeitos da adição de fundentes no comportamento das massas durante a sinterização empregou-se o modelo de viscosidade de Fluegel. A meta inicial de redução de 30 °C foi atingida para todos os fundentes utilizados e ultrapassada em alguns. No aporte de óxidos modificadores alcalinoterrosos, a previsão foi exata, para os alcalinos, aproximada. Entretanto, para os boratos os resultados se afastaram consideravelmente do previsto pelo modelo. Os resultados experimentais mostraram boa correlação entre a viscosidade da fase líquida e a temperatura de queima, sugerindo que as massas com temperatura de queima mais baixa são capazes de densificar sem atingir viscosidade tão reduzida quanto a massa padrão.

**Palavras-chave:** ACV; fundente; Fluegel; viscosidade; porcelanato.



**ABSTRACT**

**CONTRIBUTION TO IMPROVEMENT IN THE ENVIRONMENTAL  
PERFORMANCE OF PORCELAIN TILES: LIFE CYCLE ASSESSMENT (LCA)  
AND THE USE OF ENERGETIC FLUXING AGENTS**

Whether due to growing environmental awareness or legal and market requirements, the quest for sustainable development has leading to the need to improve processes and products. In this scenario, the general objective of the present work was to contribute to the improvement in the environmental performance of porcelain tile industries in Brazil, the third largest producer of ceramic tiles in the world, from two complementary stages. The first one, through the Life Cycle Assessment (LCA) bibliography of ceramic tiles developed in Brazil and in the world, aimed to identify the most critical stages of the manufacturing process and to raise peculiarities of the Brazilian reality. The results pointed to the firing stage as the main responsible for the environmental impacts and the use of the dry route as the most outstanding peculiarity of the Brazilian industry. From these results, the second stage aimed to contribute with proposals to reduce the most critical stage. In this context, it was proposed the reduction of the firing temperature, and consequently of the associated impacts, in porcelain tiles manufactured by dry route through the use of energetic fluxing agents. To try to predict the effects of the addition of fluxes on the behavior of the standard formulation during sintering the Fluegel viscosity model was used. The initial reduction target of 30 °C was reached for all fluxes used and exceeded in some. In the supply of alkaline earth oxide modifiers, the prediction was accurate, for alkaline, approximate. However, for borates the results differed considerably from those predicted by the model. The results showed a good correlation between the viscosity of the liquid phase and the firing temperature, suggesting that the formulations with the lowest firing temperature are able to densify without reaching viscosity as low as the standard.

**Keywords:** LCA; fluxing; Fluegel; viscosity; porcelain tile.





## PUBLICAÇÕES

CONTARTESI, F.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O (no prelo). Estimating the reduction of the firing temperature produced by the addition of energetic fluxes in porcelain tiles through the Fluegel's model. **Cerâmica**.

CONTARTESI, F.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Avaliação do Ciclo de Vida (ACV): Uma ferramenta para a redução do impacto ambiental dos revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 24, n. 2, p. 30-44, 2019.

CONTARTESI, F.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. A Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) na indústria cerâmica de revestimentos. Trabalho oral apresentado no 7º Congresso da Indústria Cerâmica de Revestimentos, Santa Gertrudes, 2017.



## SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	ix
PUBLICAÇÕES.....	xi
SUMÁRIO.....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxi
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS.....	1
2 OBJETIVO GERAL.....	5
2.1 Objetivos específicos.....	5
3 ORIGINALIDADE DA PROPOSTA.....	7
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
4.1 Primeira etapa.....	9
4.1.1 Avaliação do Ciclo de Vida (ACV).....	9
4.1.1.1 Definição de objetivo e escopo.....	11
4.1.1.2 Análise de inventário.....	13
4.1.1.3 Avaliação de impacto.....	14
4.1.1.4 Interpretação.....	16
4.1.2 A Avaliação de Ciclo de Vida de revestimentos cerâmicos.....	16
4.1.3 Potencial de melhoria ambiental.....	19
4.1.3.1 Processo de fabricação no Brasil.....	21
4.2 Segunda etapa.....	22
4.2.1 Redução da temperatura de queima a partir do uso de fundentes.....	22
4.2.2 Sinterização por Fluxo Viscoso.....	28
4.2.2.1 Viscosidade.....	32
4.2.2.2 Mecanismos de sinterização em porcelanatos.....	34
4.2.3 Viscosidade de vidros a alta temperatura.....	39
4.2.3.1 O modelo de Fluegel.....	42

4.2.3.2	Fatores que influenciam a viscosidade .....	45
4.2.3.3	Vidros de boratos.....	51
5	MATERIAIS E MÉTODOS .....	55
5.1	Primeira etapa.....	55
5.1.1	Levantamento bibliográfico .....	55
5.1.2	Análise crítica.....	55
5.1.3	Propostas de melhoria .....	56
5.2	Segunda etapa.....	56
5.2.1	Massa padrão .....	56
5.2.2	Formulações com uso de matérias-primas fundentes .....	61
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	65
6.1	Primeira etapa.....	65
6.1.1	Categorias de impacto .....	71
6.1.2	Potencial de melhoria ambiental .....	73
6.1.3	O cenário brasileiro .....	77
6.3	Segunda etapa.....	81
6.3.1	Massa padrão .....	81
6.3.2	Formulações .....	83
6.3.3	Características antes da queima.....	87
6.3.4	Características após a queima.....	88
6.3.4.1	Curvas de gresificação .....	88
6.3.4.1.1	Sobrequeima.....	92
6.3.4.1.2	Óxidos modificadores .....	93
6.3.4.2	Quantificação de fases .....	95
6.3.4.3	Caracterização adicional .....	101
6.3.4.4	Previsão do modelo de Fluegel .....	103
7	CONCLUSÕES .....	105
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	107
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	109

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 Matérias-primas mais utilizadas na fabricação de fritas. [81].....	25
Tabela 4.2 Matérias-primas mais usuais utilizadas com função relacionada à fundência em esmaltes cerâmicos. Adaptado de [81]......	25
Tabela 4.3 Pontos críticos na viscosidade de vidros. [121].....	42
Tabela 5.1 Matérias primas selecionadas e seus principais componentes fundentes. ....	62
Tabela 5.2 Formulações determinadas.....	63
Tabela 6.1 Resultado do levantamento bibliográfico para trabalhos diretamente relacionados à ACV de revestimentos cerâmicos.....	65
Tabela 6.2 Resumo dos estudos referência de interesse. ....	66
Tabela 6.3 Características comparativas entre alguns dos estudos mais relevantes.....	67
Tabela 6.4 Conclusões comparativas dos estudos mais relevantes. (ADP-fósseis, esgotamento dos recursos abióticos fósseis; ADP, esgotamento dos recursos abióticos não-fósseis; AP, potencial de acidificação; EP, de eutrofização; GWP, de aquecimento global; PM2.5, material particulado; POCP, potencial de criação de ozônio fotoquímico). ....	69
Tabela 6.5 Composição de fases dos corpos queimados na temperatura de queima. ....	82
Tabela 6.6 Composição química da fase líquida da massa padrão.....	82
Tabela 6.7 Análise química da massa padrão e matérias-primas fundentes... ..	84
Tabela 6.8 Formulações. ....	85
Tabela 6.9 Composição química estimada para a fase vítrea das formulações. ....	86
Tabela 6.10 Resumo do resultados da caracterização das amostras antes da queima. ....	87
Tabela 6.11 Composições das fase líquidas de cada formulação, separadas por cores, de acordo com os óxidos de ação fundente predominantes. As colunas amarelas os óxidos alcalinoterrosos, azul alcalinos e vermelho os boratos. ...	94
Tabela 6.12 Composição mineralógica das massas após a queima.....	96

Tabela 6.13 Comparação entre as composições químicas estimadas e as medidas após a queima. Destaque para os elementos responsáveis pela fundência que indicam a adequação ou afastamento da temperatura de queima prevista.....	96
Tabela 6.14 Parâmetros do modelamento de Fluegel e características físicas das fases líquidas.....	98
Tabela 6.15 Resumo dos resultados da caracterização das amostras após a queima.....	101
Tabela 6.16 Número de vezes que os limites de composição do modelo de Fluegel foram excedidos em cada formulação. ....	104

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos. [19]....	2
Figura 4.1 Fases de uma ACV [27] .....	10
Figura 4.2 Exemplo de um sistema de produto para ACV. [27] .....	12
Figura 4.3 Dados do inventário da produção de revestimentos cerâmicos separados por etapas. [29] .....	14
Figura 4.4 Esquema ilustrativo da avaliação de impacto e os elementos que a compõe. ....	16
Figura 4.5 Principais impactos ambientais negativos da mineração no pólo cerâmico de Santa Gertrudes e medidas mitigadoras. [66] .....	20
Figura 4.6 Processo geral de fabricação dos revestimentos cerâmicos nas duas rotas principais. Adaptado de [67].....	21
Figura 4.7 Efeito de feldspatos sobre a curva de gresificação de produtos cerâmicos.....	23
Figura 4.8 Representação esquemática do fenômeno ocorrido durante a vitrificação de um corpo cerâmico clássico: (1) partículas de quartzo (sombreado) e argila, (2) desidratação e colapso da estrutura da argila, (3) fase amorfa da composição da argila, (4) dissolução de parte do quartzo na fase amorfa e (5) cristalização durante o resfriamento (pontilhado). [105] .....	29
Figura 4.9 (a) Sistema de molhamento mostrando as forças que atuam na gota de líquido. (b) Sistema de não-molhamento com $\theta > 90^\circ$ . [106] .....	30
Figura 4.10 Forças de capilaridade atuantes (a) em placas paralelas e (b) em duas partículas esféricas. Adaptado de [104,106] .....	31
Figura 4.11 Curva típica de sinterização de taxa constante para porcelanatos. Adaptado de [68].....	35
Figura 4.12 Evolução da sinterização com destaque para os sistemas de controle atuantes em cada etapa. Adaptado de [103].....	35
Figura 4.13 Evolução da composição de fase e da viscosidade estimada da fase líquida de uma massa industrial a 1200 °C com o aumento do tempo. Adaptado de [68].....	36
Figura 4.14 Curva teórica: Viscosidade do vidro vs. Temperatura.....	40

Figura 4.15 Pontos fixos de viscosidade apresentados em gráfico de expansão térmica contra temperatura para um típico vidro óptico L-BAL42. SP, ponto de amolecimento ( <i>softening point</i> ); Td, ponto de amolecimento dilatométrico; Tg, ponto de transição vítrea; AP, <i>annealing point</i> ; StP, <i>strain point</i> . Adaptado de [124].	44
Figura 4.16 Representação esquemática bidimensional da estrutura do SiO <sub>2</sub> . (a) fase cristalina e (b) sílica vítrea. O quarto átomo de oxigênio de cada tetraedro se encontra situado em um plano inferior ou superior da figura. [125]	46
Figura 4.17 Variação da viscosidade de um vidro em função do tempo em amostras de igual composição quando submetidas a mesma temperatura constante em duas situações: (1) amostra previamente tratada em temperatura inferior a medida e (2) amostra tratada em temperatura superior [110].	46
Figura 4.18 Representação esquemática bidimensional da estrutura de um vidro silicato contendo Na <sub>2</sub> O, CaO e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Adaptado de [110].	48
Figura 4.19 Gráfico de aranha para dada composição de base específica usando o modelo de Fluegel em $\log(\eta/(\text{Pa}\cdot\text{s})) = 1,5; 6,6 \text{ e } 12$ (~Ponto de Amolecimento de Littleton). [116]	50
Figura 4.20 Comportamento dos vidros de borato conhecido como “anomalia bórica” [110].	52
Figura 4.21 Região de imiscibilidade de fases vítreas no sistema Na <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> . [110]	53
Figura 4.22 Efeito do tempo de tratamento térmico a 550 e 600 °C na viscosidade de um vidro de composição 70% SiO <sub>2</sub> , 23% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 7% Na <sub>2</sub> O (em mol). Adaptado de [126].	53
Figura 6.1 Frequência das categorias de impacto nos sete estudos analisados.	72
Figura 6.2 Principais sugestões de melhoria ambiental presentes na bibliografia, agrupadas por motivação principal.	75
Figura 6.3 Polo de Santa Gertrudes: Perímetro de abrangência e distribuição das principais unidades produtivas. Adaptado de [135].	79
Figura 6.4 Curva de gresificação da massa padrão.	81



Figura 6.5 Curva de viscosidade da fase vítrea da massa padrão, segundo modelo de Fluegel, com indicações da temperatura de queima e viscosidade correspondente a ela. ....	83
Figura 6.6 Curvas comparativas de viscosidade de acordo com o modelo de Fluegel, entre as formulações padrão e fundentes estabelecidas, mostrando, para a mesma viscosidade, a redução esperada na temperatura de queima..	85
Figura 6.7 Curvas de gresificação comparativas W6,5 e STD.....	89
Figura 6.8 Curvas de gresificação comparativas D12 e STD.....	89
Figura 6.9 Curvas de gresificação comparativas F14 e STD. ....	90
Figura 6.10 Curvas de gresificação comparativas E20 e STD.....	90
Figura 6.11 Curvas de gresificação comparativas U4,0 e STD.....	91
Figura 6.12 Curvas de gresificação comparativas C4,5 e STD.....	91
Figura 6.13 Representação da curva de gresificação de uma massa de porcelanato, com indicações das temperaturas de máxima densificação (Td) e de vitrificação (Tv) para porcelanato esmaltado e técnico [102]. ....	92
Figura 6.14 Correlações entre as características da fase líquida e a temperatura de queima. ....	99
Figura 6.15 Curvas de viscosidade segundo o modelo de Fluegel para as composições químicas medidas a partir das amostras queimadas na temperatura de queima. ....	100
Figura 6.16 Gráfico de barras comparativo entre o índice de piroplasticidade das formulações.....	102



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>AA</b>	Absorção de água
<b>ACV</b>	Avaliação de ciclo de vida
<b>ACV-S</b>	Avaliação social do ciclo de vida
<b>ADP</b>	Potencial de esgotamento dos recursos abióticos não-fósseis
<b>ADP-f</b>	Potencial de esgotamento dos recursos abióticos fósseis
<b>AP</b>	Potencial de acidificação
<b>C4,5</b>	Formulação com acréscimo de 4,5% de colemanita à massa padrão
<b>CCV</b>	Custo do ciclo de vida
<b>D12</b>	Formulação com acréscimo de 12% de diopsídio à massa padrão
<b>Dap</b>	Densidade aparente
<b>Dapq</b>	Densidade aparente após queima
<b>E20</b>	Formulação com acréscimo de 20% de espodumênio à massa padrão
<b>EP</b>	Potencial de eutrofização
<b>F14</b>	Formulação com acréscimo de 14% de fonolito à massa padrão
<b>GWP</b>	Potencial de aquecimento global
<b>HT</b>	Toxicidade humana
<b>IP</b>	Índice de piroplasticidade
<b><math>\Delta L</math></b>	Varição de longitude
<b>LCSA</b>	Avaliação de sustentabilidade do ciclo de vida
<b>LU</b>	Uso do solo
<b>MP</b>	Matéria-prima
<b>MRF</b>	Módulo de ruptura à flexão
<b>MRFq</b>	Módulo de ruptura à flexão após queima
<b>ODP</b>	Potencial de esgotamento da camada de ozônio

<b>PA</b>	Porosidade aparente
<b>PM</b>	Material particulado
<b>POCP</b>	Potencial de criação de ozônio fotoquímico
<b>RLq</b>	Retração linear de queima
<b>RLs</b>	Retração linear de secagem
<b>STD</b>	Massa padrão
<b>Td</b>	Temperatura de máxima densificação
<b>Tq</b>	Temperatura de queima
<b>Tv</b>	Temperatura de vitrificação
<b>U4,0</b>	Formulação com acréscimo de 4% de ulexita à massa padrão
<b>W6,5</b>	Formulação com acréscimo de 6,5% de wollastonita à massa padrão
<b>WD</b>	Esgotamento de água
<b><math>\alpha</math></b>	Coeficiente de expansão térmica linear
<b><math>\gamma</math></b>	Tensão superficial
<b><math>\eta</math></b>	Viscosidade

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

O conceito de desenvolvimento sustentável é definido como o atendimento das necessidades da geração presente – o que engloba manutenção e desenvolvimento de sua atividade industrial – sem, contudo, comprometer a capacidade das gerações futuras de também o fazê-lo [1], sendo assunto cada vez mais discutido no mundo todo [2–6], inclusive no que diz respeito ao papel dos materiais neste âmbito [7].

Por conta deste apelo crescente para a necessidade de desenvolvimento cada vez mais sustentável, faz-se imprescindível que as indústrias de maneira geral estejam atentas a como sua produção tem impactado o planeta. Neste sentido nascem conceitos como economia circular [8–10], Sistema de Gestão Ambiental (SGA) [11] e Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) [12–15].

Na indústria de revestimentos cerâmicos não tem sido diferente. O apelo vem, sobretudo, através do setor da construção civil e do crescente mercado de construções sustentáveis. Nestes casos, existe uma busca por certificações ou selos de qualidade ambiental, como LEED ou Aqua [16,17]. Por isso, em compras públicas ou privadas, a construção civil já adota o conceito de compra verde, em que o comprador dá preferência a insumos mais ambientalmente favoráveis, prática que nasce nos países desenvolvidos, mas que já tende a ser reproduzida também nos países emergentes [18].

Com relação ao Brasil, é notória sua posição de destaque no setor de revestimentos cerâmicos mundial. Ocupa a posição de terceiro maior produtor de revestimentos cerâmicos do mundo, já tendo ocupado por vários anos a segunda posição, vide Figura 1.1 [19]; tem capacidade instalada de mais de um bilhão de metros quadrados, com consumo anual de 706 milhões de m<sup>2</sup> em 2016. O Brasil ainda apresenta produtos fabricados pelo processo via seca – atualmente cerca de 70% dos revestimentos cerâmicos brasileiros são produzidos por esta rota [19] –, o que confere características peculiares à indústria nacional e a difere significativamente dos principais centros mundiais de fabricação de produtos cerâmicos. A via seca, por si só, já confere

vantagens significativas, como emissões de CO<sub>2</sub> bastante reduzidas quando comparada aos processos de fabricação por via úmida, por exemplo [20].

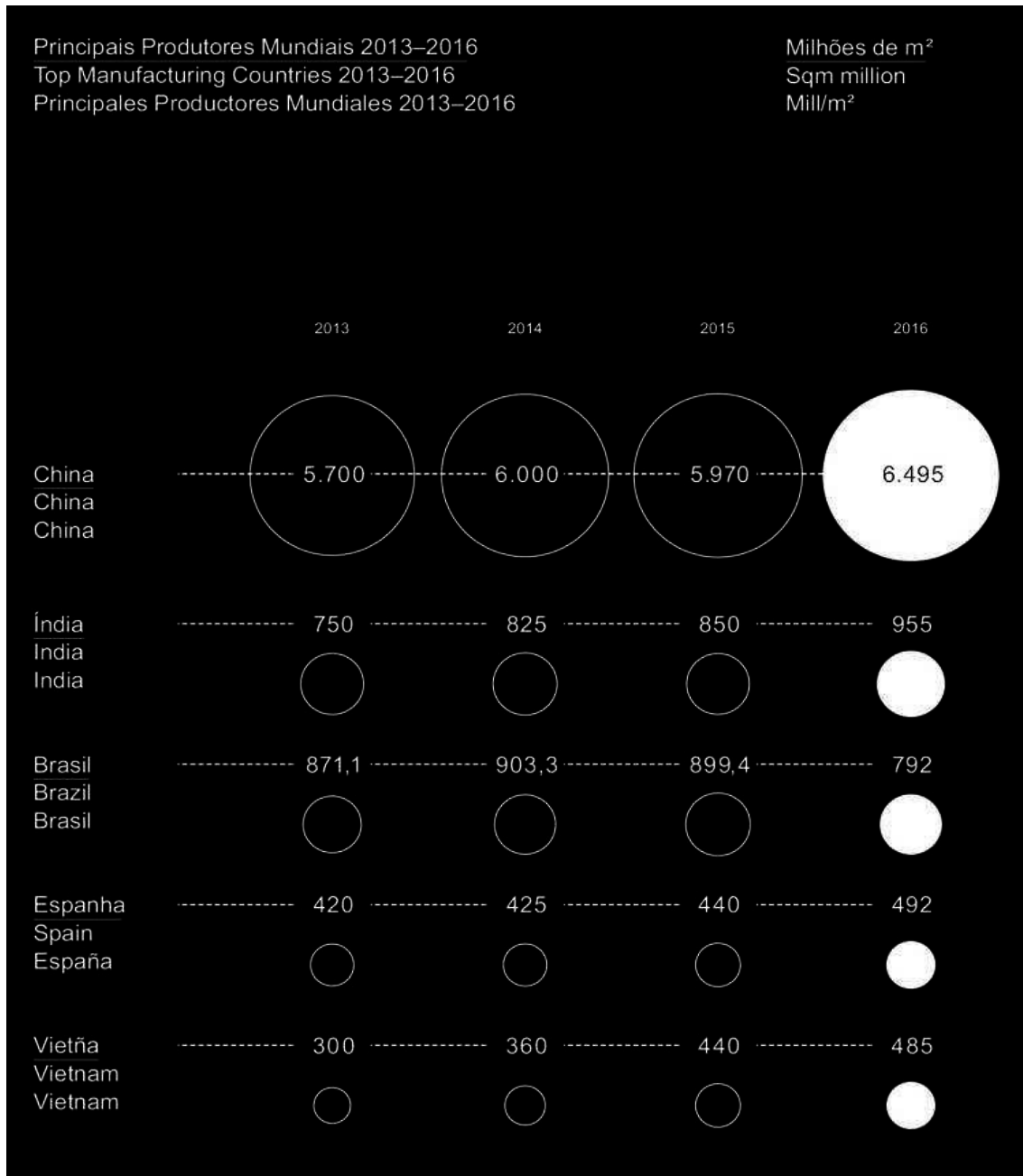


Figura 1.1 Principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos. [19]

Entretanto os impactos ambientais associados a um setor de tão grande relevância também são significativos [21], o que ressalta a necessidade de ações para minimizá-los. Uma primeira etapa importante é identificar, dentro de

uma análise ampla do processo, as etapas mais críticas, ou seus *hotspots*, e a partir deles as oportunidades de melhoria no desempenho ambiental e redução dos impactos.

Para tanto, a ACV é uma técnica que permite visão sistêmica do produto ao longo de todo seu ciclo de vida, nas mais diversas etapas de fabricação, uso e descarte. Diversos produtos de revestimentos cerâmicos, fabricados no mundo todo, utilizam desta ferramenta para um levantamento completo dos seus impactos potenciais associados e usam seus resultados para propor melhorias [22–25].

Assim, o presente trabalho será dividido em duas etapas complementares. A primeira destinada a identificar os *hotspots* do processo, a partir de um levantamento bibliográfico de ACV's dos produtos de revestimentos cerâmicos produzidos em diversos países, aliado a uma análise segundo a perspectiva das características e particularidades ainda não exploradas da indústria brasileira. E a segunda, a partir dos resultados da primeira, destinada a propor uma solução viável para a melhoria do desempenho ambiental de porcelanatos produzidos no Brasil.





## **2 OBJETIVO GERAL**

Contribuir para a melhoria no desempenho ambiental do setor de porcelanatos.

### **2.1 Objetivos específicos**

- Fazer um levantamento dos diversos estudos em Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) de variados produtos de revestimentos cerâmicos fabricados mundialmente, avaliá-los comparativamente e identificar as etapas que mais geram impactos ambientais.
- Analisar criticamente os resultados da ACV, segundo as particularidades que a indústria brasileira apresenta, suas vantagens e desvantagens ambientais frente ao cenário mundial.
- Desenvolver alternativas para minimizar os impactos mais significativos, desenvolvendo um produto de melhor desempenho ambiental.
- Avaliar os efeitos e a contribuição na redução de temperatura de queima do uso de fundentes enérgicos nas composições de porcelanatos fabricados por via seca.
- Analisar a viabilidade da aplicação do modelo de Fluegel para prever o comportamento na sinterização de massas de porcelanato.



### **3 ORIGINALIDADE DA PROPOSTA**

A originalidade da proposta pode se enquadrar em dois aspectos fundamentais. O primeiro associado ao uso da Avaliação do Ciclo de Vida, a partir de uma análise bibliográfica, para se levantar as etapas mais críticas na produção de porcelanatos e possíveis propostas de melhoria ambiental segundo a perspectiva da indústria brasileira. Muitos estudos já foram feitos em ACV e alternativas propostas para se reduzir os impactos ambientais dos produtos de revestimentos cerâmicos, mas nunca segundo a perspectiva da realidade brasileira, a qual tem características muito particulares quando comparada à mundial.

O segundo aspecto diz respeito à proposta em si de redução dos impactos ambientais a partir da redução da temperatura de queima pelo uso de fundentes enérgicos na formulação de porcelanatos fabricados por via seca. A originalidade encontra-se na utilização do modelo de Fluegel associado à composição química da fase vítrea para prever o comportamento da sinterização das massas, visto que nenhum modelo ainda existe que seja capaz de descrever especificamente a viscosidade da fase líquida de porcelanatos em altas temperaturas.



## **4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **4.1 Primeira etapa**

Desempenho ambiental é definido como o resultado da gestão dos aspectos ambientais [26]. Aspectos ambientais, por sua vez, nada mais são que os elementos que podem interagir com o meio ambiente através das entradas e saídas dos processos (consumo de água, descarte de resíduos sólidos, produção de emissões atmosféricas, etc.). Eles são os responsáveis pela geração dos impactos ambientais – modificações do meio ambiente resultantes dos aspectos ambientais (esgotamento dos recursos hídricos, contaminação do solo, alteração da qualidade do ar, etc.). Ou seja, os primeiros são a causa e os segundos o efeito.

A fim de reduzir impactos e melhorar o desempenho ambiental, identificar os aspectos ambientais mais impactantes ou *hotspots* é imprescindível como primeira etapa para tomada de decisões de melhoria.

#### **4.1.1 Avaliação do Ciclo de Vida (ACV)**

Segundo a norma NBR 14040 [27], que rege seus princípios e estrutura, a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) é uma técnica para a “compilação e a avaliação das entradas, das saídas e dos impactos ambientais potenciais de um sistema de produto ao longo de seu ciclo de vida”. Em outras palavras, através dela é possível mapear os aspectos ambientais e os impactos potenciais associados a um produto ou processo através do levantamento de tudo que entra e sai do sistema, desde a extração das matérias-primas que entram no sistema produtivo (berço) até a disposição do produto final (túmulo).

Ainda que a proposta da ACV possa parecer ambiciosa e que os resultados obtidos a partir da mesma sejam altamente valorizados, o seu

desenvolvimento é pautado em diretrizes simples. Como apresenta a

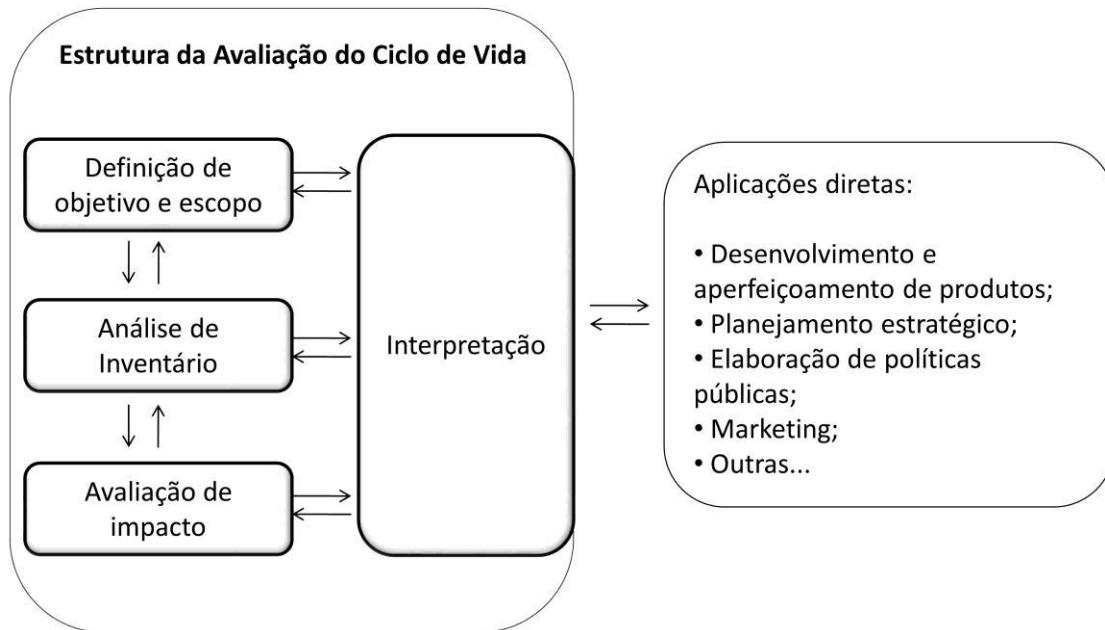


Figura 4.1, a técnica pode ser utilizada em diversas aplicações e é dividida em quatro etapas: definição de objetivo e escopo, análise de inventário, avaliação de impacto e interpretação, descritas brevemente a seguir.

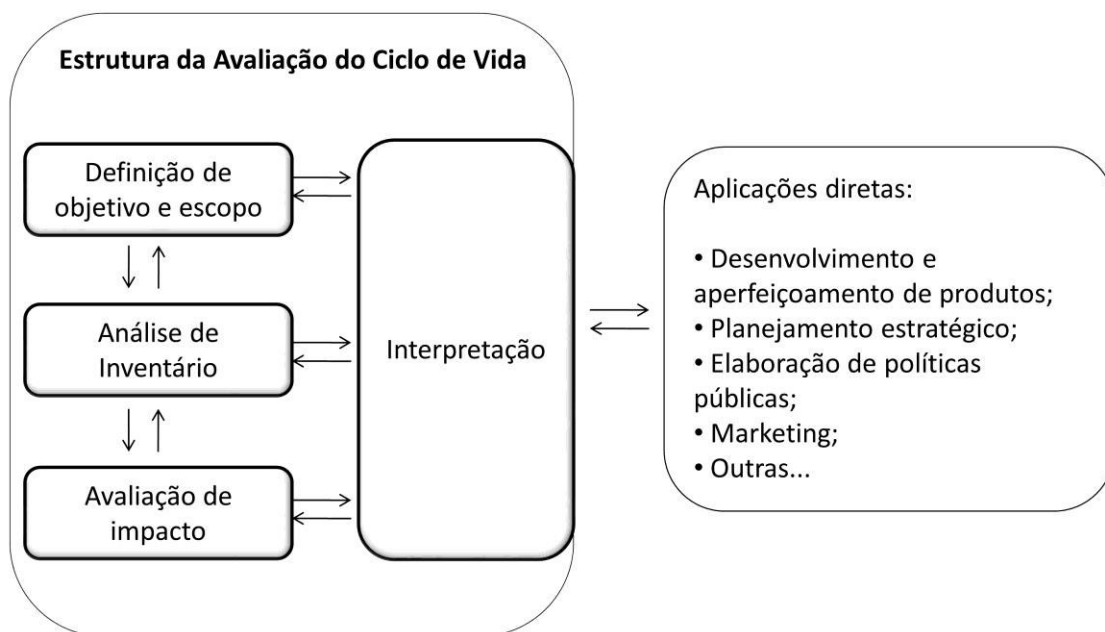


Figura 4.1 Fases de uma ACV [27]

#### 4.1.1.1 Definição de objetivo e escopo

A primeira etapa na realização de uma ACV, assim como em qualquer bom projeto, é a definição de um objetivo claro que oriente o projeto quanto ao que se pretende lograr com ele. Entre outros aspectos, durante a definição do objetivo, as razões e as aplicações pretendidas do estudo são identificados, bem como o público-alvo do estudo [15]. Estas informações determinam o enfoque abordado no estudo e o seu nível de detalhamento.

Enquanto a norma agrupa objetivo e escopo em uma mesma etapa, conforme

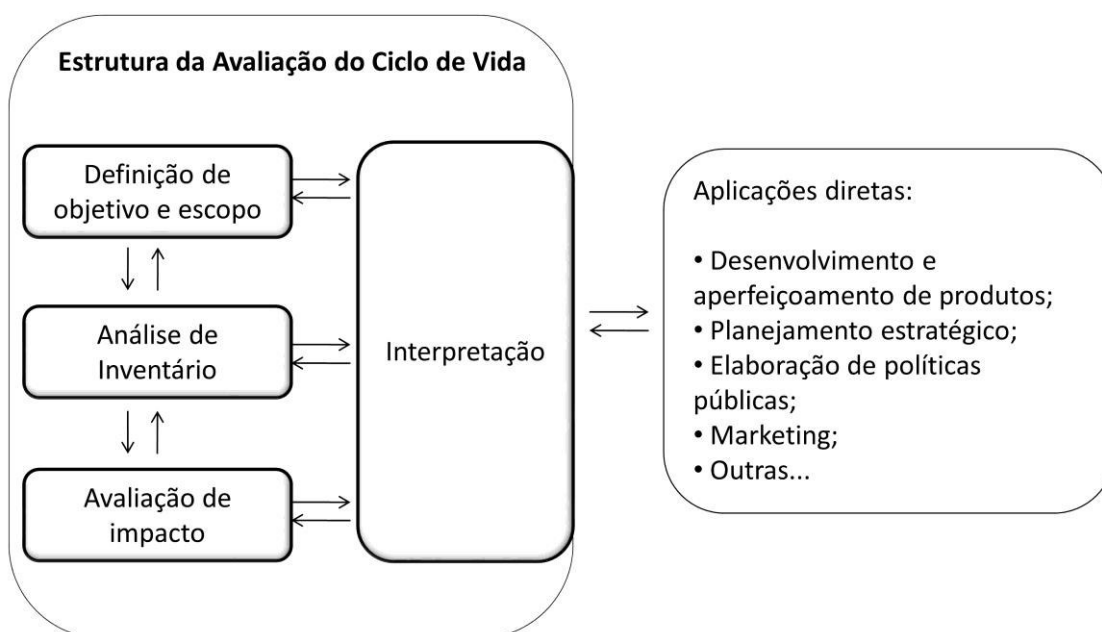


Figura 4.1, uma vez que estão intimamente relacionados, o Manual do Sistema ILCD (Sistema Internacional de Referência de Dados do Ciclo de Vida de Produtos e Processos) detalha cada um deles separadamente [15]. Segundo ele, o escopo deve descrever e/ou definir alguns aspectos como:

- Os tipos de resultados que o estudo deverá produzir, em consonância com as aplicações previstas;
- O sistema ou processo que será estudado, suas funções e unidade funcional;
- Fronteiras do sistema e regras de corte;
- Categorias de impacto a serem incluídas;

- Tipos, qualidade e fontes dos dados e informações necessários, e, especialmente nesse caso, a precisão necessária e as incertezas máximas permitidas;
- Pressupostos e limitações.

A função e a unidade funcional são os elementos centrais de uma ACV, a partir dos quais uma análise comparativa pode ser feita. A unidade funcional quantifica a função e fornece uma referência sobre a qual as entradas e saídas são relacionadas. No caso dos revestimentos, por exemplo, a função está relacionada ao recobrimento de superfície e, por isso, a unidade funcional mais utilizada é o m<sup>2</sup> de produto ou superfície revestida.

O sistema e suas fronteiras determinam os processos elementares incluídos no estudo, enquanto os critérios de corte determinam aqueles que não serão incluídos, de acordo com o que se estabeleça significativo. Um exemplo detalhado de sistema é apresentado na Figura 4.2.

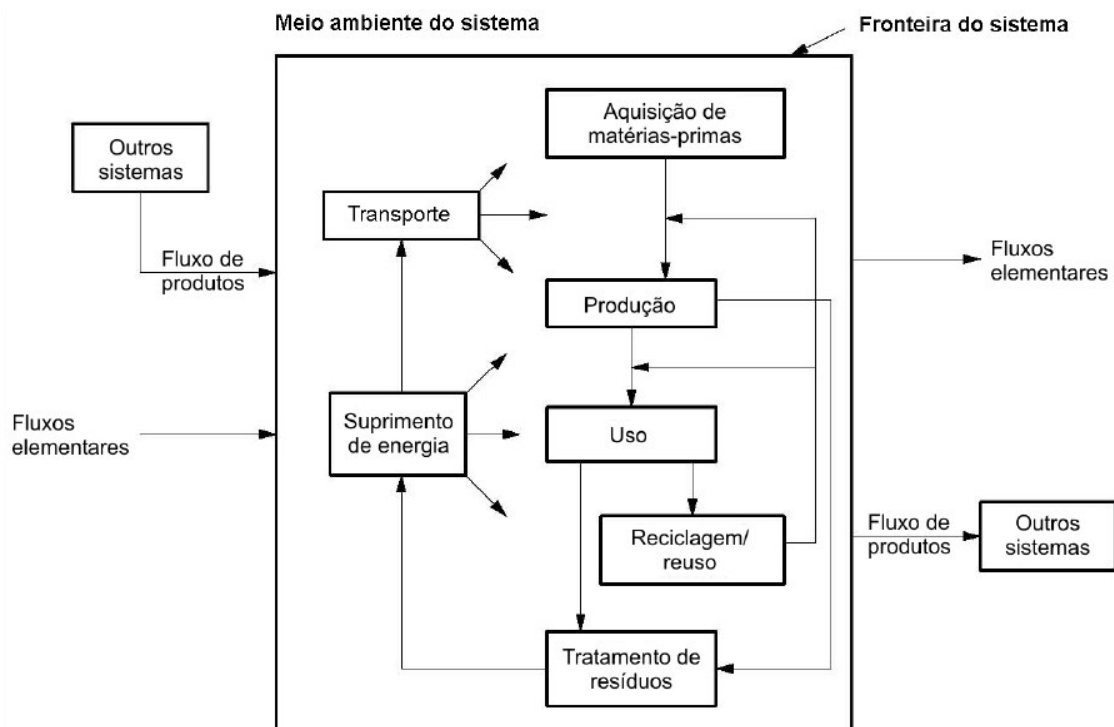


Figura 4.2 Exemplo de um sistema de produto para ACV. [27]



Nesta etapa também estão incluídos pressupostos e limitações que determinam hipóteses que serão consideradas e as dificuldades que já se prevê para a consolidação do estudo, na coleta de dados, por exemplo. Um estudo de ACV sempre poderá ser mais completo, uma vez que é um estudo bastante extenso e cheio de peculiaridades, mas a técnica permite que análises mais simples e mais rápidas sejam feitas na medida da clareza e da transparência que se adote em seus resultados.

A grande questão está em encontrar o equilíbrio entre a precisão do estudo e a praticidade no seu desenvolvimento. Excessivo detalhamento custa tempo e recursos e geralmente não apresenta grandes efeitos nos resultados, portanto o estudo deve ser “gerenciável, prático, econômico sem descuidar, no entanto, da confiabilidade do modelo” [28].

#### **4.1.1.2 Análise de inventário**

A análise de inventário do ciclo de vida, também encontrado na literatura sob a sigla ICV, é o corpo de uma ACV, pois é nesta etapa que todos os dados serão compilados e quantificados. O objetivo do inventário é coletar tudo que entra e tudo que sai do sistema analisado, entre materiais, energia, rejeitos, emissões atmosféricas, emissões para a água e solo e o próprio produto ou co-produtos. Para tanto, é de fundamental importância um conhecimento sólido de todo o processo e sistema estudados.

Segue, na Figura 4.3, um exemplo de como os dados do inventário são apresentados no caso prático da produção de revestimentos cerâmicos.

Os dados podem ser coletados, medidos, calculados ou estimados. Sua origem pode ser primária, de informações diretas das empresas, associação de classes, fornecedores, ou ainda de literatura técnica e banco de dados de ACV. A realidade mostra, entretanto, que uma parcela deles não estará disponível, sobretudo no cenário brasileiro [28].

Para tanto, esta é também a etapa mais trabalhosa do processo e que requer maior dedicação e recursos, por uma série de razões que vão desde a ausência de dados conhecidos e a necessidade de estimá-los à qualidade do dado disponível. Portanto, é importante também esta clareza quanto à

praticidade, possibilidades e restrições da coleta na definição de um escopo factível, como já apontado.

Primary LCI data for ceramic tile production phase (data for the functional unit: 1 m<sup>2</sup>).

	1. Reception of clays	2. Pressing	3. Drying	4. Glazing	5. Firing	6. Classification and packing
<i>Inputs</i>						
Atomised clays (kg)	2.23E+1					
Glazes (kg)				7.30E-1		
Colourings (kg)				5.03E-3		
Screen-printing (kg)				6.41E-2		
Packing products (kg)						3.37E-1
Oil (kg)		1.41E-3				
Electricity (kWh)	1.52E-1	5.38E-1	1.63E-1	4.26E-1	3.42E-1	1.08E-1
Natural gas (MJ)			1.83E+1		4.55E+1	
Diesel (l)						
Water (m <sup>3</sup> )	1.36E-4	9.80E-5	1.82E-3	1.52E-3	1.41E-3	3.98E-4
<i>Outputs</i>						
CO (kg)			2.83E-2		3.66E-2	
CO <sub>2</sub> (kg)			1.08E+0		2.20E+0	
NO (kg)			3.46E-3		3.46E-3	
SO <sub>2</sub> (kg)	3.43E-3	2.78E-3		2.50E-2		
F (kg)					8.08E-4	
Dust-particles (kg)	8.96E-5	8.43E-4	1.40E-3	2.11E-4	1.84E-3	
HSW (kg)	2.42E-6	9.41E-4	2.42E-6	8.10E-4		
NHSW (kg)	3.61E-4	2.26E-1	3.61E-4	1.88E+0	5.35E-2	2.82E-2

HSW, hazardous solid waste; NHSW, non-hazardous solid waste.

Figura 4.3 Dados do inventário da produção de revestimentos cerâmicos separados por etapas. [29]

Outra característica importante desta etapa e da ACV como um todo é a iteratividade. No decorrer do levantamento dos dados, se amplia o conhecimento do sistema e é possível identificar limitações ou novos requisitos que não estavam previstos no escopo inicial. Todavia, o método é bastante flexível para que as etapas anteriores sejam revistas e adaptadas de acordo com as possibilidades que se apresentam.

#### 4.1.1.3 Avaliação de impacto

Diante da infinidade de resultados que resulta da etapa anterior, a avaliação de impacto “visa ao entendimento e à avaliação da magnitude e significância dos impactos ambientais potenciais de um sistema de produto” [27]. A norma utiliza do termo “potenciais” ao se referir aos impactos, portanto, deve ficar claro que esta avaliação não identifica, mede ou prediz impactos reais [28], mesmo porque diante de todas as hipóteses e adaptações tomadas, não se pode ter a pretensão de descrever a realidade.

Compõem esta etapa os seguintes elementos:

- Definição das categorias de impacto
- Classificação
- Caracterização

Os avaliadores são os responsáveis por selecionar quais serão as categorias de impacto analisadas. Não existe limite para esta escolha, podendo incluir quantas categorias sejam necessárias, mas sempre com a preocupação de priorizar os impactos mais relevantes no sistema analisado. Dentre elas, podemos citar: potencial de aquecimento global, eutrofização, acidificação, toxicidade humana, entre outros.

Cada categoria é impactada por determinadas emissões e a classificação procura agrupar os dados do inventário nas diversas categorias definidas.

Por fim, a caracterização é a etapa na qual as diversas emissões são convertidas em valores equivalentes para que possam ser devidamente relacionadas. Sabemos, por exemplo, que tanto as emissões de CO<sub>2</sub> quanto as de CH<sub>4</sub> impactam no aquecimento global. Entretanto o potencial de impacto do CH<sub>4</sub> é muito maior do que o de CO<sub>2</sub>, o que quer dizer que, comparativamente, um mesmo volume de emissões de ambos gera impactos distintos, de maneira que não é possível considerar apenas os valores absolutos das emissões. Assim, um fator de conversão padroniza todas as emissões relevantes ao aquecimento global na unidade comum: kg de CO<sub>2</sub> equivalente.

Existem métodos consolidados para esta conversão numérica, a partir dos quais os cálculos são realizados, relacionando cada emissão a um fator de equivalência. Ao final, os resultados são expressos na unidade convencional estabelecida para cada categoria de impacto. O esquema da Figura 4.4 ilustra esta etapa.

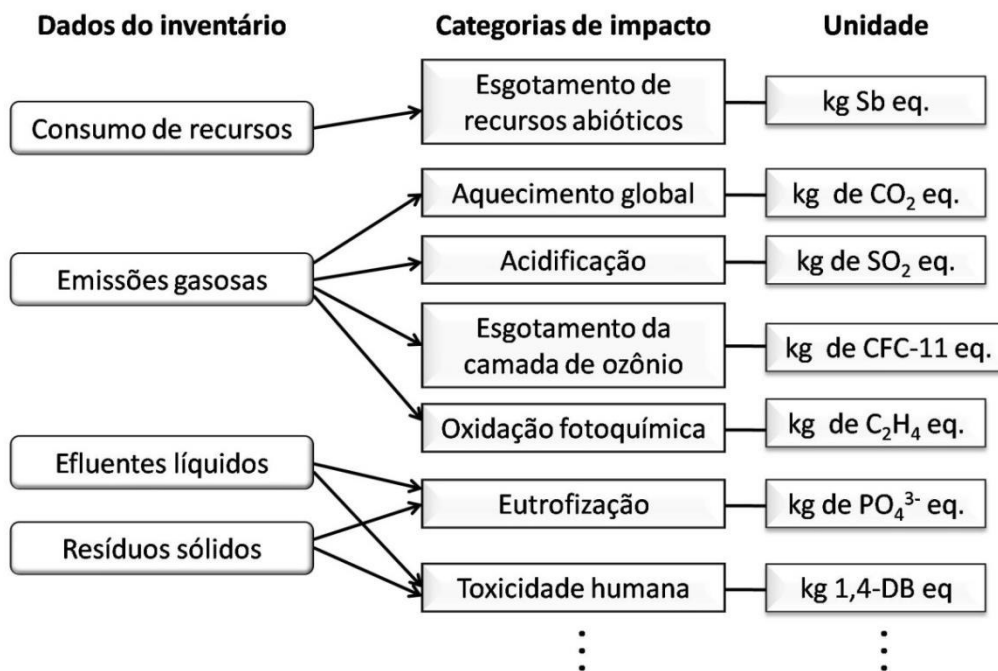


Figura 4.4 Esquema ilustrativo da avaliação de impacto e os elementos que a compõe.

#### 4.1.1.4 Interpretação

Esta etapa não é realizada apenas ao final, mas permeia todas as etapas anteriores, acompanhando o desenvolvimento do projeto. Isto porque, como já citado, uma das características da ACV é o seu caráter iterativo, que permite certa flexibilidade à medida que durante a execução depara-se com algumas particularidades ou limitações que exijam revisão de objetivo e/ou escopo. Por fim, os resultados devem ser avaliados como base para conclusões, recomendações e possíveis tomadas de decisão.

“A Avaliação do Ciclo de Vida é, portanto, uma ferramenta vital e poderosa de apoio a decisões que complementa outros métodos igualmente necessários para promover, efetiva e eficientemente, um consumo e produção mais sustentáveis” [15].

#### 4.1.2 A Avaliação de Ciclo de Vida de revestimentos cerâmicos

As pesquisas relacionadas diretamente ao ciclo de vida no setor cerâmico brasileiro são ainda bastante incipientes e muito tem para caminhar,

espelhadas nos trabalhos pioneiros que são desenvolvidos em outros países. Alguns trabalhos italianos, por exemplo, já apresentam ACV de produtos bastante recentes como as placas de grande formato e espessura reduzida [22], protótipos de revestimentos fotovoltaicos [30] e porcelanato funcionalizado pelo uso de nanoTiO<sub>2</sub> [31].

Enquanto isso, em termos de ACV, a indústria cerâmica brasileira já têm seus primeiros estudos realizados em alguns segmentos, como blocos [32,33] e telhas [34]. Todavia a indústria de revestimentos cerâmicos ainda sabe muito pouco sobre si mesma, mesmo quando se trata de seus produtos mais tradicionais. Soares e Pereira (2004) [35] elaboraram um inventário da produção de pisos no Brasil, mas o trabalho não se desenvolveu em uma ACV com as etapas posteriores de avaliação de impacto e interpretação decorrente. Alguns outros trabalhos apresentam um estudo completo na indústria brasileira [36,37], mas sempre com foco em apenas uma empresa ou produto específico.

Além de analisar um produto em si, a ACV também é bastante utilizada como método de comparação. Entre diversos materiais utilizados para revestimento de pisos, compara-se a geração de impacto ao meio ambiente ao longo de toda a vida dos produtos, a fim de encontrar aqueles mais ambientalmente favoráveis. Potting e Blok (1995) [38], por exemplo, comparam linóleo, PVC expandido, carpete com manta de lã e poliamida; Jönsson, Tillman e Svensson (1997) [39] comparam linóleo, piso vinílico e madeira e Günther e Langowski (1997) [40] expandem a comparação para PVC, PVC expandido, poliolefina, linóleo e borracha. A comparação entre madeira e pedra natural [41] e madeira e outros materiais como carpete em lã, carpete em poliamida, vinil e linóleo também tiveram seu espaço [42].

Entretanto, nenhum destes inclui os produtos cerâmicos em seus estudos, talvez por serem desenvolvidos em países onde o uso de cerâmica não seja significativamente presente, ou pela época em que foram desenvolvidos, considerando que são estudos antigos. Nicoletti, Notarnicola e Tassielli (2002) [43] são os primeiros a incluí-los ao comparar o uso de cerâmica e mármore. Outras colaborações mais recentes comparam o uso de

painéis cerâmicos, vidro, mármore e placa de alumínio em fachadas [23] e revestimento de madeira como alternativa ao revestimento cerâmico [44].

Os primeiros concluíram que tanto o mármore quanto as cerâmicas têm impactos significativos ao meio ambiente, principalmente pelo consumo de energia, mas que, de uma maneira geral, o produto cerâmico gera maior impacto. Todavia, um dos maiores problemas encontrados neste estudo está na presença de arsênio proveniente dos esmaltes, o que não condiz com a realidade brasileira que não apresenta este elemento em suas composições. Além disso, o tempo de vida considerado para os produtos cerâmicos é metade do tempo de vida do mármore. Este tempo é uma suposição assumida pelos autores e varia bastante de estudo a estudo. Entretanto, estudo semelhante também chegou ao mesmo resultado: de uma maneira geral, o produto cerâmico gera maior impacto em um comparativo entre cerâmica e mármore [45].

Han et al. (2015), em contrapartida, apontam vantagens em diversas categorias de impacto para o produto cerâmico, mas vale ressaltar também que o produto analisado por eles são os painéis cerâmicos, produtos bastante específicos [23].

De qualquer maneira, nenhum dos estudos citados considera a indústria brasileira, com suas particularidades específicas, que a torna distinta dos demais produtores mundiais.

Países como Espanha, Itália, Portugal e China, importantes produtores de revestimentos cerâmicos, também já realizaram estudos em seus respectivos pólos, cada um com seu próprio enfoque, sem o intuito de comparação entre si, mas apenas de mapear a situação dos seus produtos existentes no mercado.

A Espanha apresenta estudos de ACV que abordam separadamente partes do processo produtivo, como a argila vermelha usada como matéria-prima [46] e as embalagens para distribuição do produto final [47]. Ademais, vários trabalhos completos também avaliam o processo produtivo como um todo, em Portugal [24], na Espanha [25,29,48,49], na Itália [50–52], na Índia [53], na Tailândia [54] e na China [55], por exemplo.

Cada um destes é muito particular, mas, de maneira geral, apresentam resultados com relevantes semelhanças, discutidas na sequência do trabalho.

#### **4.1.3 Potencial de melhoria ambiental**

Dada a crescente consciência ambiental e a busca por maior sustentabilidade em diversos setores, algumas propostas já aparecem no âmbito da indústria de revestimentos que buscam melhorar seu desempenho ambiental. Historicamente, a indústria já se aperfeiçoou bastante e podemos apontar, por exemplo, a eliminação de alguns elementos prejudiciais ao meio ambiente das matérias-primas, como os metais pesados das composições de esmalte, e a implementação da monoqueima, com eliminação de uma das duas etapas de queima utilizadas anteriormente.

Existe também uma preocupação muito grande em relação às emissões de flúor, pois os compostos de fluoreto na forma gasosa, mesmo em baixas concentrações, podem resultar em danos sensíveis ao meio ambiente e ao ser humano. O limite para emissão de fluoretos pelas indústrias cerâmicas no Brasil é de 5 mg/Nm<sup>3</sup> e, por medidas legislativas, muitos filtros já foram instalados nas indústrias para controlá-las, o que também motivou estudos de desenvolvimento de materiais para tais filtros [56]. No entanto, a CETESB ainda vem trabalhando para implantar uma ação setorial de controle de emissões de fluoreto e material particulado, visando à redução das desconformidades registradas na qualidade do ar, com o “Plano de Redução de Emissão de Fontes Estacionárias - Setor das Indústrias de Pisos Cerâmicos e Mineração de Argila” referente à região de Santa Gertrudes, aprovado em 2016. A problemática das emissões de material particulado está diretamente relacionada com a saúde humana e os casos de silicose, motivo pelo qual outros programas anteriores já foram implementados focando sua redução [57].

Uma linha bastante comum de abordagem da sustentabilidade em diversos setores é o reaproveitamento de rejeitos, tanto sobras industriais como aqueles referentes ao fim de vida dos produtos. Para isso, a solução, muitas vezes, não envolve uma empresa somente, mas podem estar envolvidas indústrias de produtos distintos. Os estudos propõem que o

desperdício de um sistema pode ser usado como recurso para outro sistema, num conceito de economia circular [58]. No caso da indústria de pisos, propõe-se, por exemplo, a reutilização de seus resíduos de produção na fabricação de blocos de pavimentação [59], argamassa [60], asfalto [61], concreto [62], etc. Por outro lado, o aproveitamento de resíduos de esgoto [63] ou resíduos de outros ramos da indústria cerâmica, como a de sanitários [64] ou do próprio polimento de porcelanatos [65] na fabricação de revestimentos, já foram também propostos. Com isso, além de diminuir o descarte, pode-se atingir alguns ganhos nas propriedades finais do produto.

A grande dificuldade neste tipo de abordagem é que, muitas vezes, os rejeitos inseridos não trazem grandes vantagens ao novo produto. Ademais, neste aspecto há de se considerar a importância do ciclo de vida para que não se baseie numa visão muito ingênua do assunto. Ao reaproveitar um rejeito, as implicações de reprocessamento e logística de transporte podem também trazer impactos significativos que devem ser considerados.

Com relação aos processos mais diretamente envolvidos na produção de revestimentos, a etapa da mineração já foi muito bem mapeada quanto aos impactos que gera [66]. Num trabalho amplo, as dificuldades foram levantadas e apontadas algumas medidas de resolução ou, ao menos, de minimização dos impactos negativos, conforme Figura 4.5.

Impactos ambientais negativos		
Meio biótico	Meio físico	Meio social
(1) Depreciação da qualidade da água superficial em função de turbidez ocasionado por carreamento de finos nas redes de drenagens. (2) Supressão da vegetação, destruição de nichos ecológicos. (3) Alteração nas águas subterrâneas e superficiais.	(1) Geração de particulados finos na atmosfera (poluição atmosférica). (2) Desconfiguração da paisagem. (3) Turbidez na água superficial.	(1) Falta de abastecimento público. (2) Impacto visual. (3) Conflitos com outros usos de solo. (4) Problemas de saúde humana.
Medidas mitigadoras		
(1) Umectação de vias de circulação. (2) Criação de reserva legal, compensação por revegetação em áreas desnudas em APPs. (3) Instalação de bacias de decantação de finos.	(1) Cortina vegetal, umectação de vias de circulação, eliminação dos pátios de secagem substituição dos pátios de secagem por fontes alternativas. (2) Recuperação concomitante da área degradada. (3) Instalação de bacias de decantação de finos.	(1) Utilizar as medidas mitigadoras do meio biótico para evitar o carreamento de finos para as redes de drenagens. (2) Recuperação concomitante da área degradada. (3) O município deve possuir um instrumento (mapa) detalhado de uso e ocupação de solo. (4) Eliminar pátios de secagem, umectar as vias e instalação de cortina vegetal.

Figura 4.5 Principais impactos ambientais negativos da mineração no pólo cerâmico de Santa Gertrudes e medidas mitigadoras. [66]



Propostas mais concretamente relacionadas com as etapas de produção dos revestimentos cerâmicos serão apresentadas na seção de resultados desta primeira etapa do trabalho. Mas, para tanto, uma visão geral do processo brasileiro, discutido no item seguinte, nos oferece algumas bases.

#### 4.1.3.1 Processo de fabricação no Brasil

De maneira geral, podemos dividir o processo de fabricação de produtos de revestimento cerâmico como praticado no Brasil em algumas etapas, apresentadas na Figura 4.6, para as duas principais rotas de processamento, via úmida e via seca.



Figura 4.6 Processo geral de fabricação dos revestimentos cerâmicos nas duas rotas principais. Adaptado de [67]

O processo inicia-se pela moagem das matérias-primas, com o fim de reduzir o tamanho de partículas, o que diminui também os danos causados pelas impurezas e aumenta a reatividade. Ela pode ocorrer de duas formas, com ou sem adição de água, o que determina a rota: via úmida ou via seca. Pela adição de água, a via úmida exige também a etapa posterior de atomização, que visa eliminar a água empregada na moagem e aglomerar as partículas sob a forma de grânulos. Já na via seca, o atomizador é dispensado

e a massa passa apenas por um processo de granulação, em equipamentos umectadores que pulverizam água sob pressão sobre as partículas de argila, com o intuito de formar os grânulos.

Outro aspecto importante a considerar na via úmida é a dificuldade de defloculação da massa, uma vez que para um processo de moagem eficiente, é preciso que uma suspensão estável seja formada. As dificuldades podem aparecer pelo uso de matérias-primas muito plásticas ou pela presença de sais solúveis flocculantes, como sulfatos [67], dentre outros fatores.

Depois disso, seguem ambas as rotas pelas mesmas etapas de prensagem, secagem, esmaltação e queima até o produto final. Cada produto, entretanto, apresenta algumas peculiaridades e características que o determinam, desde as matérias-primas, processamento e/ou propriedades finais.

De maneira geral, o processo se dá em temperaturas elevadas e ciclos de queima muito rápidos [68].

## **4.2 Segunda etapa**

Tendo em vista os resultados da primeira etapa deste trabalho, apresentados na seção 6.1, esta etapa objetiva conceber uma alternativa para o desenvolvimento de produtos com melhor desempenho ambiental.

Os resultados mostraram que a etapa de queima é a maior responsável pela geração de impactos no ciclo de vida dos revestimentos cerâmicos. A fim de reduzir a temperatura de queima, e, conseqüentemente, os impactos associados a esta etapa, propôs-se o uso de fundentes enérgicos em porcelanatos associado à rota de fabricação por via seca, uma grande vantagem brasileira.

### **4.2.1 Redução da temperatura de queima a partir do uso de fundentes**

O acréscimo ou substituição de matérias-primas é uma alternativa frequentemente utilizada para reduções de queima ou ganhos de desempenho ambiental de uma maneira geral. Dentre elas, destacam-se as matérias-primas

fundentes, visto que são responsáveis pela formação de fase líquida em temperaturas relativamente mais baixas e atuam diretamente na densificação dos corpos cerâmicos, acelerando o processo de sinterização. Para tanto, os mais diversos tipos de matérias-primas podem ser vistos, desde naturais a sintéticas, de custo reduzido ou elevado, ou mesmo rejeitos recuperados de outros processos.

Os fundentes mais comumente utilizados em formulações cerâmicas historicamente são os feldspatos, sódico ou potássico, cujas fases apontadas podem ser anortita (menos presente), albita, ortoclásio ou microclínio. Dentre eles, o feldspato sódico tem ação mais enérgica e seu efeito sobre a curva de gresificação de materiais cerâmicos é ilustrada na Figura 4.7, sendo estas os diagramas que expressam o comportamento da absorção de água e da retração linear de queima ao longo da temperatura [69,70]. Mas as matérias-primas sódicas e potássicas não são as únicas com capacidade fundente. Já bastante consolidado é também o uso de matérias-primas que aportem Mg, como o talco, ou Ca, que mesmo utilizados em pequenas quantidades são capazes de reduzir a temperatura de queima de forma significativa, por conta da formação de eutéticos [71].

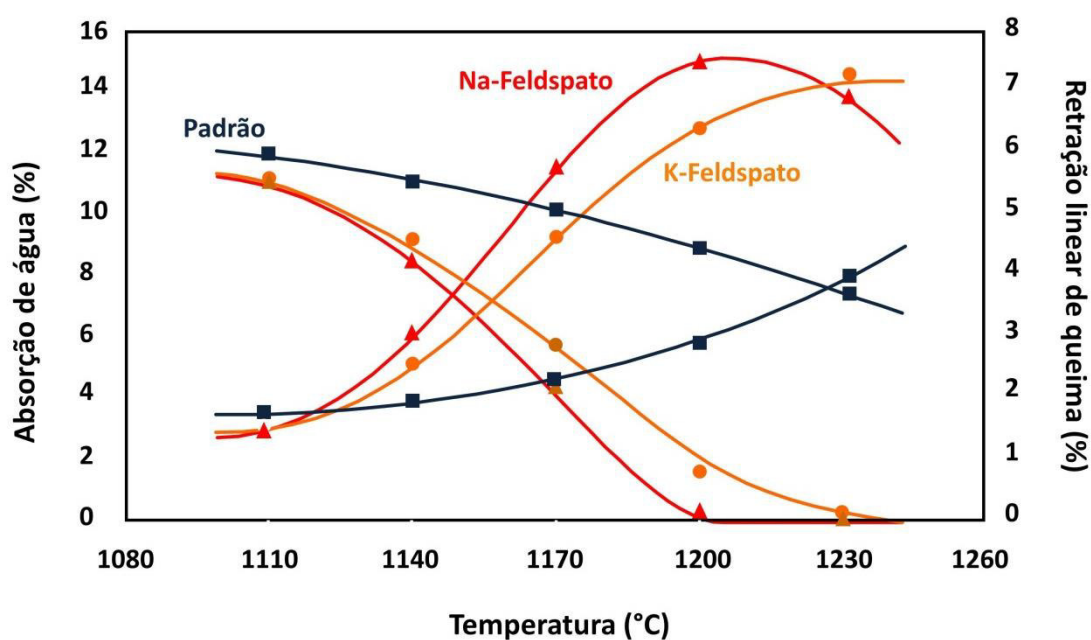


Figura 4.7 Efeito de feldspatos sobre a curva de gresificação de produtos cerâmicos.

Entretanto, a busca por outras fontes alcalinas é constante. Entre elas a nefelina [72–74], o fonolito [75], fritas [76] e até formador de fase vítrea sintético [77] já foram objeto de estudo. Todos demonstram o caráter enérgico dos fundentes, a nefelina inclusive com o acréscimo de forte vantagem econômica. O fonolito, entretanto, não somente a título de investigação, apresenta os resultados práticos de seu uso industrial por longos anos em empresa localizada em Santa Catarina. Foi ele responsável pela redução de 30° na temperatura de queima de pisos cerâmicos, redução do ciclo de queima de 45 para 35 minutos, além da queda significativa na faixa de absorção de água [75].

O universo das fritas e esmaltes, por exemplo, por utilizar-se muito dos fundentes, contribui ao apresentar uma imensa gama de outros óxidos e matérias-primas (Tabela 4.1 e Tabela 4.2).

No caso dos esmaltes, o uso do lítio ganha destaque, com carbonato de lítio, petalita e espodumênio. Quando comparado a outras formulações, mesmo conteúdo menor quantidade total de óxidos alcalinos, é capaz de apresentar maior fundência [78]. Tulyaganov et al. (2006), ao utilizarem óxidos de lítio em porcelanas triaxiais, ressaltam sua notável influência ao concluir que as composições utilizadas atingiram a máxima densificação em temperaturas 100-120°C abaixo da formulação tradicional e com teores de  $\text{Li}_2\text{O}$  bem pequenos, não devendo ultrapassar 1,5% em peso [79]. Isto porque o lítio, com seu pequeno raio iônico, apresenta maior coeficiente de difusão em relação aos tradicionais  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , modificando as propriedades da fase vítrea. Além disso, ele provavelmente provoca redução do eutético, formando fase vítrea de baixa viscosidade em baixa temperatura, o que facilita a densificação por fluxo viscoso [78,79].

As porcelanas, entretanto, têm características e, sobretudo, ciclos de queima muito diferentes dos produtos de revestimentos cerâmicos. Todavia, o uso de espodumênio como fundente em composições de porcelanato também leva à redução da temperatura de queima e/ou dos ciclos de queima, sem prejuízos às propriedades do produto ou tampouco à sobrequeima [80].

Tabela 4.1 Matérias-primas mais utilizadas na fabricação de fritas. [81]

Principais óxidos ou componentes	Matérias-primas usuais	Outras matérias-primas
SiO <sub>2</sub>	Quartzo (SiO <sub>2</sub> ) Caulim (2SiO <sub>2</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O) Feldspato alcalino (6SiO <sub>2</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .M <sub>2</sub> O) M = Na, K	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ácido bórico cristalizado - (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O) Colemanita (2CaO <sub>2</sub> .3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O)	Bórax (Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> . nH <sub>2</sub> O - n = 5/10) Ulexita (Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> . 16H <sub>2</sub> O)
Li <sub>2</sub> O	Esodumênio (Li <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .4SiO <sub>2</sub> )	
Na <sub>2</sub> O	Feldspato sódico Carbonato sódico (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) Nitrato de sódio (NaNO <sub>3</sub> )	
K <sub>2</sub> O	Feldspato potássico Nitrato potássico (KNO <sub>3</sub> )	
MgO	Talco (3MgO.4SiO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O) Dolomita [CaMg.(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Magnesita (MgCO <sub>3</sub> )
CaO	Carbonato de cálcio (CaCO <sub>3</sub> ) Colemanita Dolomita	Nitrato de cálcio [Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
BaO	Carbonato de bário (BaCO <sub>3</sub> )	
ZnO	Óxido de zinco	
PbO	Minio (Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Caulim Feldspato alcalino	Alumina hidratada (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).3H <sub>2</sub> O Alumina calcinada (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
ZrO	Zircão (ZrSiO <sub>4</sub> )	

Tabela 4.2 Matérias-primas mais usuais utilizadas com função relacionada à fundência em esmaltes cerâmicos. Adaptado de [81].

Função	Matéria-Prima
Regulador de fundência	Feldspatos sódicos Feldspatos potássicos Feldspatos sódico-potássicos Nefelina Quartzo Alumina
Modificador de fundência	Carbonato de lítio Petalita Esodumênio
Fundência - brilho	Carbonato de bário

A wollastonita é outra matéria-prima com potencial para utilização como fundente e melhoria ambiental. Seu uso já foi proposto como adição em porcelana [82] e em substituição à calcita em azulejos como alternativa para a diminuição no ciclo de queima e para a redução na emissão de CO<sub>2</sub>, altamente presentes na decomposição da calcita [83]. Além destas vantagens de cunho ambiental, a substituição em lugar da calcita ainda foi capaz de conferir melhoria nas propriedades finais do produto, como acréscimo na resistência mecânica e redução na expansão por umidade. Em contrapartida, a desvantagem encontra-se no custo mais elevado da wollastonita, o que pode ser limitante para produtos de baixo valor agregado. Esta substituição, entretanto, faz muito sentido no contexto espanhol, onde a calcita é muito utilizada, o que não corresponde à realidade brasileira.

Dentro das realidades locais, cada país ou região pode apostar em matérias-primas disponíveis na localidade ou proximidade. Na Espanha, por exemplo, feldspato de lítio, nefelina sienita, feldspato potássico e talco foram analisados como alternativas nacionais [84]. O Brasil apresenta o diopsídio, originário do estado da Bahia, com potencial de uso em massas de porcelanato, engobe e esmalte. Suas vantagens em formulações de porcelanatos estão na redução de energia térmica, melhor comportamento reológico para produtos via úmida e coloração de queima mais branca [85]. O uso de matérias-primas locais ganha ainda mais significância com resultados de ACV que destacam o transporte de matérias-primas como a etapa de maior impacto [50].

Outros estudos comparam matérias-primas diversas, como: feldspato, albita, espodumênio e wollastonita, com teor e tipo de álcali na composição química, alternando entre CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O [86]. Destas, a wollastonita apresentou a menor fundência.

Um universo à parte é o dos boratos, cujo efeito costuma ser mais intenso que de outros fundentes. O boro, muito presente na indústria de vidros, atua como fundente e formador de rede, permitindo a redução da temperatura de fusão. Podem ser fonte de boro as matérias-primas hidroboracita [87–89], ulexita [88–91], colemanita [88,92], bórax [87,89], ácido bórico [87], tincalconita

[93] ou mesmo rejeitos [94]. Moreno et al. (2000) sugerem que o acréscimo máximo seja de 0,5% de  $B_2O_3$  nas composições, a fim de que não haja prejuízos no comportamento das peças durante o processo ou nas propriedades técnicas. Mas mesmo em quantidades pequenas já é capaz de aumentar a velocidade de gresificação, permitindo reduzir a temperatura máxima de queima ou a permanência no patamar [87].

A etapa mais prejudicada pela ação dos boratos é a suspensão, visto que o acréscimo de  $B_2O_3$  em maiores quantidades altera seu comportamento reológico. Isto acontece por conta da solubilidade parcial que os boratos apresentam em água, a qual pode afetar o equilíbrio das cargas superficiais das partículas, incidindo negativamente nas propriedades reológicas [88]. Com vistas a este problema, boratos sintéticos de menor solubilidade foram desenvolvidos, a fim de poderem ser utilizados em composições de esmalte, por exemplo [95]. Este problema é muito minimizado quando o foco passa a ser em produtos fabricados por via seca [88,93]. Com vistas a isto o uso de boratos na produção de revestimentos cerâmicos por via seca ganha vantagem, podendo ser utilizado em maiores quantidades.

Outro problema comumente presente nas formulações com borato é o aumento da porosidade fechada resultante das peças [89], o que pode torná-las mais sujeitas ao manchamento, sobretudo em produtos polidos [96].

Pensando em termos ambientais, dois fins são alcançados quando é possível conciliar a redução da temperatura de queima com fundentes oriundos de rejeitos, quais sejam o reaproveitamento de rejeitos que seriam descartados e reduções referentes às emissões da queima. É assim que o uso de rejeitos de vidro soda-cal é sugerido para triaxiais [97,98] e porcelanatos [99–101], ambos atingindo o objetivo de acelerar o processo de densificação. No caso dos porcelanatos, atinge-se ainda um efeito positivo na geração de menor porosidade aberta, mas outros negativos são os maiores valores de retração e porosidade fechada, menores valores de densidade aparente, propriedades mecânicas e tribológicas.

De maneira geral, todas essas matérias-primas citadas abaixam a temperatura de queima, atuando sobre a viscosidade da fase líquida, algumas

com maior ou menor efeito em condições particulares. Mas alguns problemas relevantes podem estar associados a este ganho. Ao se gerar uma fase vítrea de menor viscosidade, pode-se incorrer em baixa estabilidade dimensional, maior deformação piropoplástica [85] e aumento no tamanho de poros que compõem a porosidade fechada, característica extremamente importante no caso de porcelanatos não-esmaltados [84]. Além disso, problemas como a redução na faixa de queima, ou seja, a sobrequeima antecipada [102], também podem estar relacionados a uma cinética de sinterização acelerada pela presença de fase líquida de baixa viscosidade. Por estes motivos, a adição de matérias-primas fundentes é sempre feita em pequenos teores. Por outro lado, o crescimento de cristais aciculares de mullita pode ver-se favorecido [84]. Em alguns casos ainda há outros ganhos, como de propriedades mecânicas, mas para muitos casos elas apenas se mantêm.

Apesar da amplitude de trabalhos realizados e benefícios que matérias-primas fundentes podem trazer a massas cerâmicas, as propostas de adição de fundentes são sempre feitas de maneira empírica, fixando-se teores de adição crescentes a fim de se encontrar aquele que atenda as necessidades de sinterização e alcance as propriedades finais desejadas para o produto, sem maiores aprofundamentos teóricos capazes de prever antecipadamente os resultados. Cabe agora, a compreensão dos mecanismos de sinterização, a fim de que se possa entender porque e como atuam os diferentes fundentes neste processo e como se possa fazer previsões mais concretas e quantitativas de comportamento.

#### **4.2.2 Sinterização por Fluxo Viscoso**

A sinterização dos porcelanatos, assim como em outros produtos cerâmicos vitrificados, se dá pelo chamado fluxo viscoso [103], processo caracterizado pela formação de grande quantidade de fase líquida durante a queima. A fase líquida viscosa formada em altas temperaturas, como resultado da fusão de matérias-primas fundentes ou da formação de eutéticos, atua na densificação dos corpos cerâmicos, serve como uma ligação para eles, promove a eliminação da porosidade e a retração dos corpos, bem como uma



melhoria das propriedades mecânicas [104]. Se a formação de líquido é suficiente e as condições de queima adequadas, tende-se a atingir a eliminação completa da porosidade. Nestes casos, como o líquido é também um vidro, o processo também é conhecido como vitrificação.

De maneira simples e esquemática, a Figura 4.8 apresenta a evolução da microestrutura durante a sinterização com presença de fase líquida. Neste sistema a fase sólida apresenta solubilidade parcial no líquido à temperatura de sinterização [104]. O líquido formado inicialmente, portanto, é reativo e interage com o meio, física e quimicamente. Durante o aquecimento, a viscosidade da fase amorfa diminui e esta ganha fluidez, colocando-se em contato com as fases cristalinas. As partículas cristalinas do entorno (as de quartzo representadas no esquema ou outras presentes) são, em parte, dissolvidas no líquido, o que faz com que a composição química deste seja variável durante o aquecimento. As condições de queima podem também possibilitar ou não a cristalização de parte da fase vítrea em novas fases cristalinas. Ao final, o resultado é uma microestrutura densa de matriz vítrea com fases cristalinas dispersas [99].

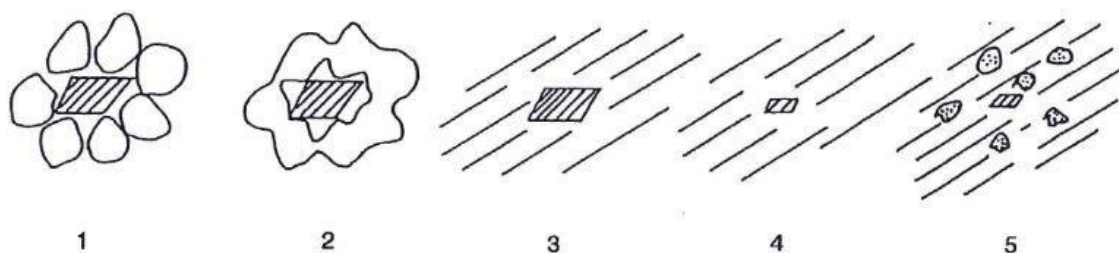


Figura 4.8 Representação esquemática do fenômeno ocorrido durante a vitrificação de um corpo cerâmico clássico: (1) partículas de quartzo (sombreado) e argila, (2) desidratação e colapso da estrutura da argila, (3) fase amorfa da composição da argila, (4) dissolução de parte do quartzo na fase amorfa e (5) cristalização durante o resfriamento (pontilhado). [105]

Segundo Kingery (1976), uma rápida densificação depende de: (1) quantidade significativa de fase líquida, (2) boa solubilidade do sólido no líquido e (3) molhamento do sólido pelo líquido [104]. Mas, para que os primeiros

possam ser eficientes, é imprescindível que o líquido seja capaz de molhar o sólido (Figura 4.9).

Quando o ângulo de contato de equilíbrio ( $\theta$ ) é menor que  $90^\circ$  existe molhamento do sólido pelo líquido e quanto mais próximo de zero for o  $\theta$ , maior o grau de molhamento. A força motriz macroscópica operante durante a sinterização é a redução do excesso de energia superficial associada ao corpo poroso [106]. Em um sistema onde coexistem sólido e líquido, são três as principais forças superficiais associadas: tensão de interface sólido-vapor ( $\gamma_{sv}$ ), sólido-líquido ( $\gamma_{sl}$ ) e líquido-vapor ( $\gamma_{lv}$ ).

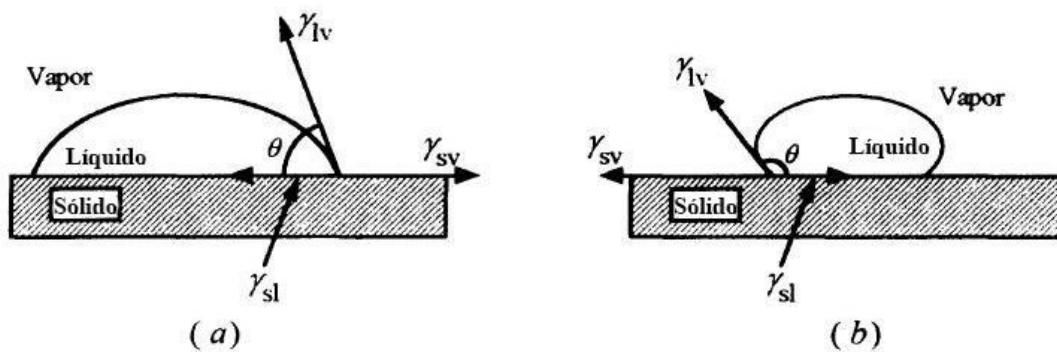


Figura 4.9 (a) Sistema de molhamento mostrando as forças que atuam na gota de líquido. (b) Sistema de não-molhamento com  $\theta > 90^\circ$ . [106]

Quando um líquido existe entre partículas sólidas, sua capacidade de molhamento permite o desenvolvimento de forças de capilaridade. Estas forças atuam graças à tensão superficial entre líquido e vapor e ao diferencial de pressão que se desenvolve no menisco devido à sua curvatura negativa [106]. Pela atuação da capilaridade, o líquido flui por entre as partículas do meio e promove forças de atração entre elas, conforme ilustrado na Figura 4.10, onde a pressão ( $\Delta P$ ) através da superfície curva é dado pela Equação 4.1:

$$\Delta P = -\frac{\gamma_{lv}}{\rho_2} \quad (4.1) [106]$$

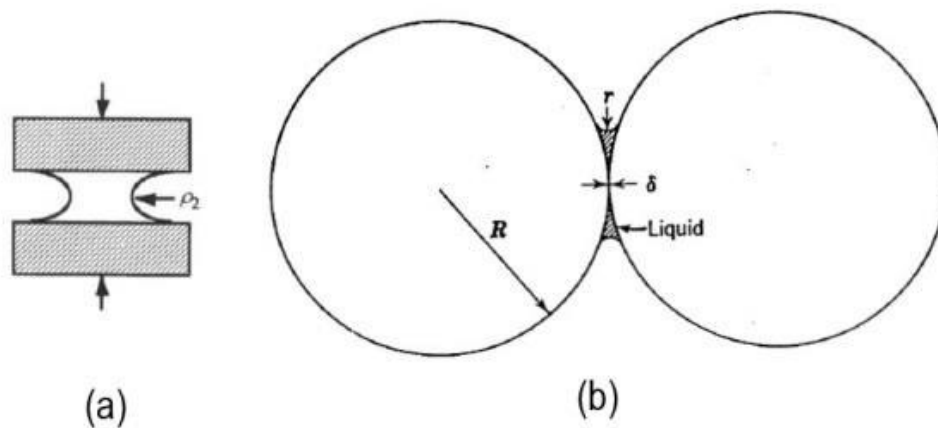


Figura 4.10 Forças de capilaridade atuantes (a) em placas paralelas e (b) em duas partículas esféricas. Adaptado de [104,106]

Quando essas forças são combinadas com o potencial de lubrificação do líquido, podem levar a um rearranjo e densificação de partículas muito rápido e significativo. A densificação, portanto, se dá inicialmente pelo rearranjo das partículas e eliminação dos poros, facilitado pela presença de grande quantidade de fase líquida. Entretanto, outros processos resultantes da presença do líquido e de suas forças de capilaridade também ocorrem simultaneamente.

A alta tensão gerada nos pontos de contato pode levar à deformação plástica ou fluência das partículas nestes locais. Partículas pequenas se dissolvem no líquido, enquanto as maiores crescem devido ao transporte de material, em um processo de solução-precipitação. A diferença de potencial químico leva à migração de partículas localizadas nos pontos de contato, onde o potencial químico é mais elevado, para as áreas longe do contato, onde ocorre a reprecipitação. Neste caso, ocorre aproximação dos centros de partículas vizinhas, o que leva naturalmente à retração. O líquido atua como meio de difusão com elevada difusividade, mas para que estes processos de densificação sejam possíveis e eficazes, uma boa solubilidade do sólido no líquido é imprescindível.

A taxa de densificação é afetada por três variáveis importantes: tamanho de partícula (fator geométrico), viscosidade (fator cinético) e tensão superficial (fator termodinâmico):

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3\Delta L}{L_0} = \frac{9\gamma}{4\eta r} t \quad (4.2) [104]$$

onde V é volume, L é comprimento,  $\gamma$  é tensão superficial,  $\eta$  é viscosidade,  $r$  é raio da partícula e t, tempo.

Quanto mais fina a fase sólida e maior a tensão superficial, maiores as forças de capilaridade, portanto maior a taxa de densificação. Em resumo, as fases líquidas formadas, motivadas pelas forças de capilaridade, são responsáveis pela redução da porosidade aparente (ou absorção de água como medida indireta) e pelo aumento da retração linear de queima do produto. Ambos fatores descrevem as curvas de gresificação.

Entretanto a cinética de sinterização é predominantemente influenciada pela viscosidade e tensão superficial do líquido [103,107] e o controle destes é o fator mais importante para se atingir uma densificação suficiente no corpo cerâmico.

#### 4.2.2.1 Viscosidade

A viscosidade da fase líquida é dependente da temperatura e da composição química da mesma. Visto que um dos requisitos para uma rápida densificação é a boa solubilidade do sólido no líquido, o poder corrosivo da fase líquida formada tende a ser significativo, o que quer dizer que sua composição é variável ao longo do tempo.

No esforço de se descrever a cinética de vitrificação, diversos modelos já foram propostos, os quais se dividem entre duas abordagens principais: modelos baseados em suposições geométricas e descrições fenomenológicas [105]. Os primeiros assumem sistemas ideais por aproximação, como partículas viscosas esféricas, com dimensões e propriedades físicas constantes. Têm sua contribuição, mas descrevem etapas separadas da densificação e são muito limitados na aplicabilidade de sistemas reais. Já os

segundos propõem-se a descrever todo o processo, ou seja, todas as etapas da sinterização.

Sabe-se que a maioria desses modelos não descreve os resultados de experimentos reais em sistemas mais complexos e muitas razões, além dos fatores geométricos, existem para isso [108]. A principal delas é o fato de que os parâmetros assumidos como constantes nos modelos estão, de fato, mudando substancialmente durante o processamento, inclusive a própria viscosidade da fase líquida, responsável pela densificação.

Cambier e Leriche (1996) destacam os modelos de Lemaître e Bulens (1976) e Anseau et al. (1981) como os únicos a considerar estas mudanças de viscosidade da fase líquida com o tempo [105]. O primeiro assume uma determinada dependência temporal para a mudança na viscosidade, enquanto o segundo usa a composição instantânea da fase viscosa para calcular a viscosidade em cada estágio durante o processamento [108], descrito pela seguinte expressão:

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = -k \frac{1}{\eta} \quad (4.3)$$

onde,  $k$  é uma constante e  $V$  é volume total.

A sinterização por fluxo viscoso tem a capacidade de acelerar a cinética de sinterização, entretanto, a considerável presença de fase viscosa também deixa o corpo mais sujeito à deformação, pela própria ação da gravidade sobre ele, de modo que deve haver um equilíbrio entre a quantidade e a viscosidade da fase líquida formada e as condições de queima.

Faz-se, portanto, imprescindível o entendimento do processo de sinterização como um todo, da formação e evolução da fase líquida, bem como das mudanças na microestrutura, a fim de que se possam conjugar queimas mais rápidas e eficientes com as características desejadas para os produtos finais, sem prejuízos dimensionais. Para tanto, o universo dos vidros contribui com vasto conhecimento acerca da viscosidade em altas temperaturas.

#### 4.2.2.2 Mecanismos de sinterização em porcelanatos

A predição do comportamento de queima é um grande desafio, por conta dos vários fenômenos simultâneos que ocorrem em diversas escalas.

Entretanto, de maneira geral, o comportamento de sinterização de porcelanatos durante a queima é caracterizado por três estágios ou etapas (Figura 4.11 e Figura 4.12).

O estágio inicial acontece até cerca de 1100 °C. Até cerca de 900 a 1000 °C, ocorrem as menores variações dimensionais, apenas uma pequena expansão insignificante. A sinterização é realizada essencialmente por difusão superficial com redução progressiva da área superficial específica e acompanhada por notáveis transformações de fases. Uma quantidade considerável de fase amorfa é formada, em grande medida pela metacaulinita e pela fusão inicial de eutéticos de feldspato-quartzo [68].

Por volta de 1000 °C a formação de mulita ocorre em conjunto com um aumento significativo da fase líquida e inicia-se o transporte de massa viscosa com uma retração relevante e apenas uma queda adicional limitada de superfície específica.

No estágio intermediário ocorre a maior densificação associada à formação de grande quantidade de fase líquida em uma faixa estreita de temperatura que fecha a porosidade aberta. A taxa de densificação aumenta bastante regularmente até 1200 °C, mas a retração atinge seu valor máximo já próximo de 1150 °C e não varia muito em altas temperaturas. Esta etapa depende fortemente da viscosidade do líquido formado; quanto menor a viscosidade da fase líquida, maior a retração. Alguns resultados indicam que a taxa de densificação por fluxo viscoso depende mais dos valores de viscosidade do que da quantidade de fase líquida disponibilizada durante o processo [68].

Na etapa intermediária, as taxas de sinterização variam entre 1,5 e 4,6%/min ( $\Delta V/V_0$ ) [68]. No geral, os corpos ricos em sódio são caracterizados por maiores energias aparentes de ativação do fluxo viscoso, pois estes valores energéticos parecem depender em grande parte da relação Na/K. No entanto, outras relações são muito menos significativas, provavelmente porque

outras variáveis – por exemplo, a distribuição do tamanho das partículas – desempenham um papel crítico [68].

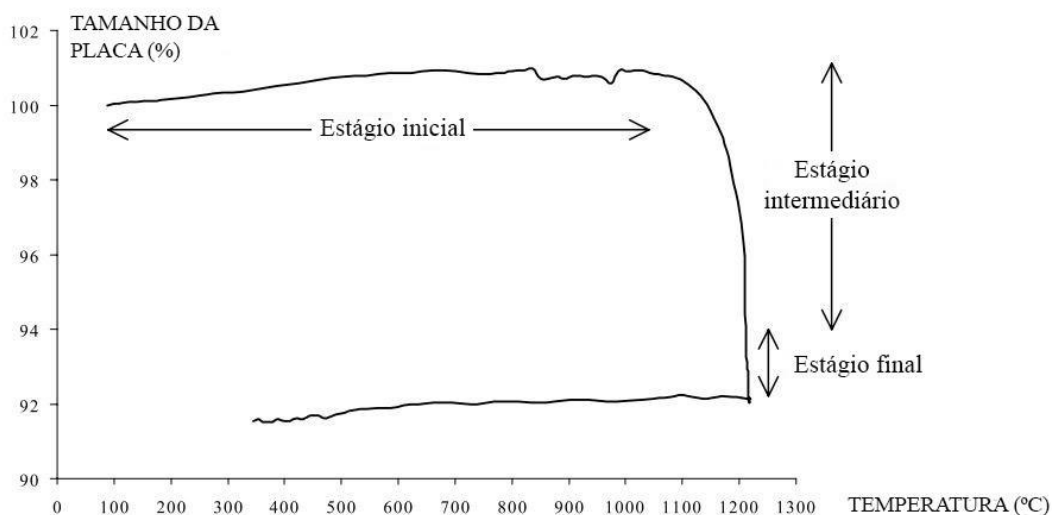


Figura 4.11 Curva típica de sinterização de taxa constante para porcelanatos. Adaptado de [68].

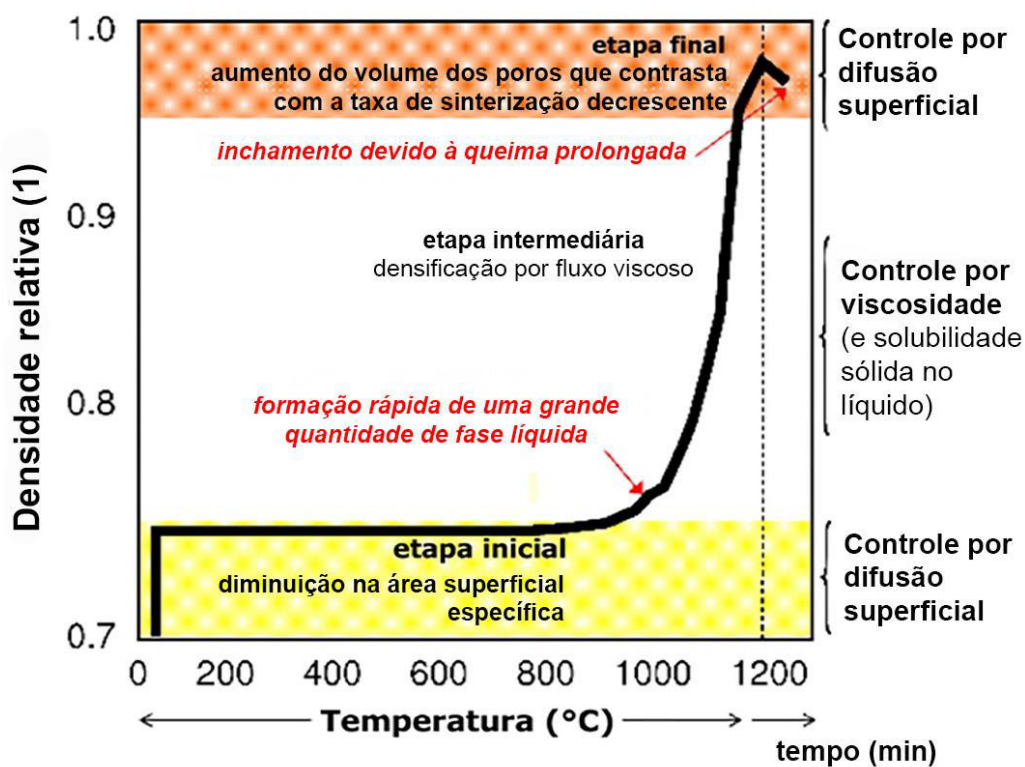


Figura 4.12 Evolução da sinterização com destaque para os sistemas de controle atuantes em cada etapa. Adaptado de [103].

O processo de sinterização diminui até que se atinja a densidade máxima no estágio final, o qual ocorre acima de 1175 °C. Ele parece ser caracterizado principalmente por restrições na eliminação de poros e, por isso, processos de sobrequeima também podem surgir, processo caracterizado pelo inchamento dos poros fechados em queimas prolongadas.

A dependência do tempo, da composição química e da viscosidade estimada da fase líquida são apresentadas na Figura 4.13. A fusão parcial dos eutéticos de feldspato-quartzo é muito rápida, fazendo com que a fase vítrea já seja predominante após cinco minutos de tratamento [68]. O quartzo e a mulita parecem bastante estáveis com o tempo, mas as pequenas diminuições iniciais, resultado da dissolução no líquido, são responsáveis por pequeno aumento de viscosidade. Ainda assim, Zanelli et al. (2004) sugerem que a viscosidade da fase líquida exibe mudanças limitadas na composição com o tempo e seja afetada principalmente pela temperatura [68]. Considerando que as queimas em porcelanatos são muito rápidas, a porção mais à direita das curvas não costuma ser atingida, o que indica que patamares mais longos de queima podem alterar o comportamento das massas.

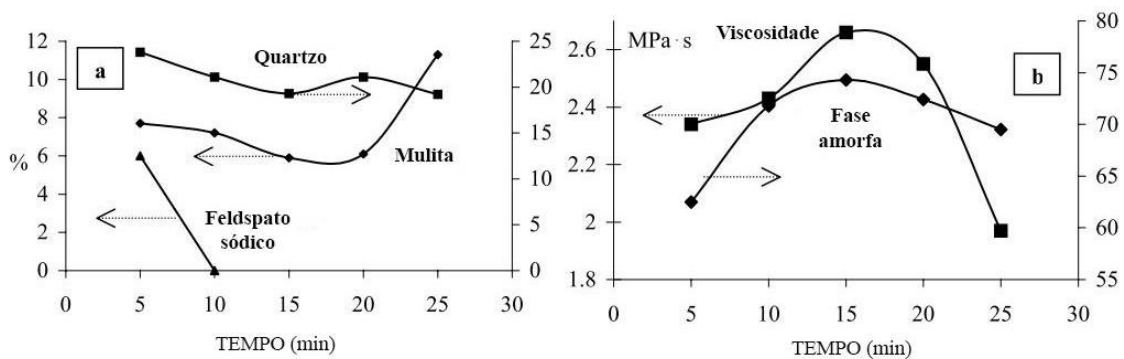


Figura 4.13 Evolução da composição de fase e da viscosidade estimada da fase líquida de uma massa industrial a 1200 °C com o aumento do tempo. Adaptado de [68].

O *coarsening* e a solubilidade dos gases que preenchem os poros fechados tornam-se os fenômenos mais importantes que afetam a microestrutura dos porcelanatos. Portanto, a quantidade de porosidade residual



na etapa final depende dos efeitos contrastantes de dois mecanismos concorrentes: uma taxa de densificação decrescente contra uma taxa de coalescência crescente [68].

Nota-se que a fase vítrea é fator central neste comportamento. Nos porcelanatos ela varia de 40% a 75% em peso e, devido à flexibilidade do processo de fabricação que permite o uso de diversas matérias-primas e formulações, a variação quanto à composição química desta fase é ampla entre os produtos comerciais, com diferentes relações Na/K e alcalinos/alcalinoterrosos.

A fase vítrea desempenha um papel-chave no processo de sinterização em diversos estágios, desde a formação de fase viscosa, densificação por sinterização de fase líquida reativa, até envolvimento na sobrequeima, quando esta ocorre, causando diminuição da densidade e eventualmente inchaço [109].

Entretanto, por conta da evolução dinâmica da microestrutura e composição de fase, que dificulta a previsão a partir de modelos clássicos (com base na viscosidade e na tensão superficial da fase líquida), prever o comportamento de queima de porcelanatos é ainda um grande desafio.

Além deste desafio, Zanelli et al. (2018) lista alguns outros pontos que permanecem como incógnitas já conhecidas neste mecanismo de sinterização, mas ainda não solucionadas [103]:

- Influência da evolução das características microestruturais e de fase nas propriedades da fase líquida, pois ainda não há um modelo que a descreva;
- Efeito real sobre a cinética de sinterização e a piroplasticidade dos cristais suspensos na fase líquida;
- Comportamento peculiar de queima (sobrequeima antecipada) a partir da adição de boro;
- Efeito da porosidade inicial no grau de densificação, uma vez que, embora um menor valor de densidade aparente do compacto verde leve a um porcelanato menos denso, após o mesmo programa de queima, a diferença inicial de porosidade é amplamente recuperada durante a

sinterização e os valores de densidade final mostram uma diferença limitada;

- A homogeneidade e a miscibilidade das fases líquidas formadas nos corpos de porcelanato, pois apesar de a difusão alcalina em silicato fundido ser muito rápida, investigações microestruturais destacam gradientes de composição na fase vítrea da porcelana queimada a baixa temperatura;
- Papel da solubilidade do gás na fase líquida a temperaturas mais elevadas, quando a pressão de sinterização diminui e a porosidade fechada pode aumentar;
- Dependência da relação  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  na temperatura de queima para porcelanatos.

E ainda incógnitas desconhecidas [103]:

- Necessidade de cálculos computacionais para modelar o comportamento de que poderá revelar o papel de outras variáveis, ainda não consideradas, ou a interdependência daquelas já conhecidas;
- Modelo que considere desde o laboratório até a produção industrial, o qual poderá revelar efeitos de escala, especialmente no caso de grandes placas;
- Melhor compreensão dos aspectos cinéticos que poderá revelar resultados inesperados, como efeitos de memória de matérias-primas ou características microestruturais.

Somadas a estas, Zanelli et al. (2011) também apontam alguns aspectos não totalmente compreendidos relativos à fase vítrea [109]:

- Estabilidade da mulita;
- Papel da microestrutura, pois se acredita que a verdadeira “fase viscosa” que rege a cinética de densificação é formada não só pela fase vítrea, mas por toda matriz do corpo, que envolve a fase líquida e os microcristais de quartzo, mulita e feldspato que ela carrega;

- Início do fluxo viscoso, pois nenhum estudo detalhado referiu-se à transição da formação do derretimento viscoso para o estágio de densificação e sua dependência da quantidade e das características físicas do componente não cristalino.

O comportamento viscoso de fundidos em função da composição química nunca foi descrito especificamente para porcelanatos [103], mas já foi amplamente descrito para vidros. A literatura de materiais vítreos, portanto, é uma importante fonte de conhecimento.

#### **4.2.3 Viscosidade de vidros a alta temperatura**

A formação da fase líquida em altas temperaturas nos porcelanatos nada mais é do que a formação de um vidro, o qual interage fisicamente com a fase refratária, de acordo com a viscosidade e tensão superficial que apresenta, e quimicamente, na medida da sua capacidade corrosiva, por exemplo.

Investigar e compreender o comportamento da fase líquida durante a sinterização e a evolução da microestrutura ou prever comportamentos exige, portanto, um aprofundamento no universo dos vidros, sobretudo no que se refere à viscosidade, ainda que os modelos clássicos não os possam descrever completamente.

A viscosidade ( $\eta$ ) representa a resistência que determinado fluido apresenta ao deslizamento entre suas moléculas [110]. A unidade comumente utilizada é o poise (P), mas também pode ser expressa em Pascal por segundo (Pa.s), unidade que equivale 10P.

A evolução da viscosidade pode ser descrita em função da temperatura. Algumas equações, sempre baseadas na função de Arrhenius ( $\eta = \exp(A + B/T)$ ), foram propostas a fim de descrever de forma teórica este comportamento e de maneira que ele fosse válido para todos os tipos de vidros [110]. A mais comumente utilizada é a equação de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [111–113]:

$$\log(\eta) = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (4.4)$$

onde A, B e  $T_0$  são constantes independentes da temperatura (T).

A Figura 4.14 apresenta um esquema de uma curva viscosidade-temperatura, mostrando como a viscosidade decresce com o aumento da temperatura segundo o modelo de VFT, em altas temperaturas.

Este modelamento atende às necessidades de previsão de comportamento ao longo da temperatura para um mesmo material. Entretanto, em se tratando de materiais distintos, a viscosidade dos vidros não pode ser descrita apenas como função da temperatura, visto que outros fatores também a influenciam, como tempo ou composição, sendo a composição química de cada vidro o principal deles.

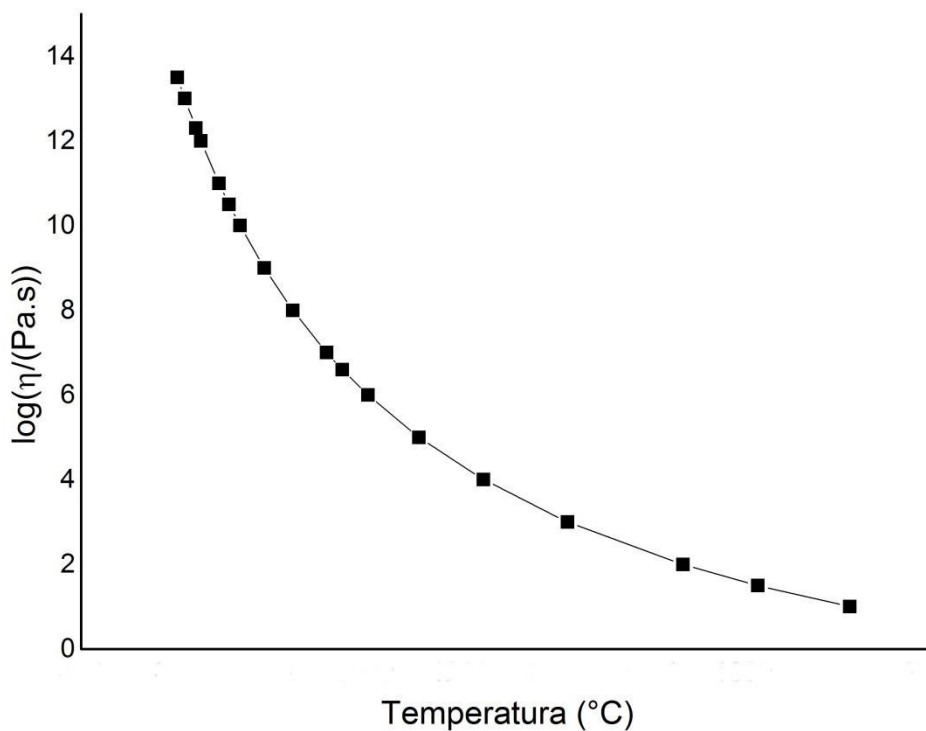


Figura 4.14 Curva teórica: Viscosidade do vidro vs. Temperatura.

Lakatos, Johansson e Simmingsköld [114], baseados em VFT, estudaram os efeitos dos componentes mais comuns em vidros ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ), mostrando que os óxidos

alcalinos tendem a reduzir a viscosidade destes, sobretudo o  $\text{Li}_2\text{O}$ . Além disso, apesar de menos expressivos, os óxidos de Ca, Mg, Ba, Zn e Pb também tem efeito na redução da viscosidade.

Entretanto, apesar destas relevantes contribuições, a contribuição mais importante foi que, a partir dos dados empíricos do referido estudo [114], os autores propuseram o desenvolvimento de um método capaz de calcular a curva viscosidade-temperatura de uma composição de vidro planejada e uma significativa base de dados foi produzida, abrindo espaço para novos esforços de modelamento.

Depois deste estudo, muitos modelos preditivos de viscosidade que consideram a composição química do líquido têm surgido. Existem esforços na área de vidros [115,116], fundidos magmáticos [117], onde os componentes também se assemelham aos das fases líquidas presentes em porcelanatos, modelo não-Arrheniano [118] e baseado na equação de Adam-Gibbs [119]. Dentre estes, o modelo de Giordano [117] tem sido considerado como o mais apropriado para o uso em porcelanatos, devido aos níveis de alumina mais próximos dos encontrados neste sistema [120]. Todavia, ele é limitado no número de óxidos que engloba, pois são apenas onze.

O modelo de Fluegel para vidros de silicato [116] é o mais completo na diversidade de composições e óxidos que engloba. Por este motivo, foi o modelo selecionado para o presente estudo, a fim de permitir o uso de mais vasta gama de tipos de fundentes, apesar de apresentar algumas limitações na adequação ao universo dos porcelanatos, as quais serão discutidas ao longo do trabalho.

A aplicação de um modelo permite prever a evolução da viscosidade ao longo da temperatura e, em consequência, o comportamento de sinterização de uma massa, a partir da composição da sua fase líquida. Dentro de uma ampla variedade de matérias-primas com composições diversas, o modelo permite sistematizar a adição de fundentes, sabendo-se de antemão a proporção necessária para se atingir os fins almejados. Conhecido mais claramente este cenário, a tomada de decisão se faz mais clara.

#### 4.2.3.1 O modelo de Fluegel

O modelo de Fluegel foi desenvolvido por meio de uma abordagem estatística, baseado em regressão múltipla utilizando funções polinomiais e fundamentado em mais de 2200 dados da literatura de composição-viscosidade para diferentes tipos de vidros de silicato. Ele permite prever a curva completa de viscosidade em vidros em função da temperatura, a partir da composição inicial e engloba uma ampla gama de composições, abarcando um total de 54 óxidos, sendo 27 os principais.

Os cálculos são feitos inicialmente para três valores fixos de viscosidade, considerados como pontos principais:  $\log_{10}(\eta/(\text{Pa}\cdot\text{s})) = 1,5$ ; 6,6 (*~Littleton Softening Point* para vidros soda-cal-sílica) e 12 (próximo a  $T_g$ ). A literatura define alguns pontos fixos críticos na viscosidade de vidros [110] e, ainda que existam pequenas variações entre a definição de quais sejam os mais importantes ou o valor exato estabelecido para cada um deles, pode-se resumi-los conforme Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Pontos críticos na viscosidade de vidros. [121]

<b><math>\log_{10}</math> (viscosidade em Pa·s)</b>	<b>Descrição</b>
1	<i>Melting Point</i>
3	<i>Working Point</i>
4	<i>Flow Point</i>
6.6	<i>Littleton Softening Point</i>
8-10	<i>Dilatometric Softening Point (Td)</i>
10,5	<i>Deformation Point</i>
11-12,3	<i>Glass Transition Temperature (Tg)</i>
12	<i>Annealing Point</i>
13.5	<i>Strain Point</i>

O ponto de fusão (*melting point*) é onde o vidro encontra-se fundido, ou seja, é fluido o suficiente a ponto de ser considerado como um líquido, e onde ocorre a homogeneização do mesmo.

No ponto de trabalho ou de conformação (*working point*) o vidro é facilmente deformado ou moldável e, por este motivo, é que as operações de fabricação do vidro são realizadas por volta deste ponto. Ele é também chamado de ponto de imersão, pois foi definido como o ponto em que um fio de 80% de platina e 20% de ródio, com 0,5 mm de diâmetro e 0,902 g de peso, investe 1,00 minutos na penetração até uma profundidade de 2,00 cm no vidro fundido [110]. É também conhecido como temperatura de gota.

O ponto de fluidez ou de fluxo (*flow point*) foi proposto por Lillie [122] a partir da necessidade de um novo ponto de referência para os vidros, a uma temperatura acima do ponto de amolecimento. É considerado como o ponto em que o vidro flui livremente, entretanto, é um ponto de menor interesse e maior imprecisão.

No ponto de amolecimento ou ponto de Littleton (*Littleton softening point*) o vidro deforma-se sob seu próprio peso. Ele pode ser medido facilmente e com grande precisão e é um dos pontos principais na teoria de vidros. Abaixo dele o vidro é rígido, ou seja, ele representa o fim da deformação viscosa produzida por efeito da gravidade. Apesar disso, este ponto não costuma ser considerado como limite inferior de trabalhabilidade. O intervalo de trabalhabilidade dos vidros costuma ser compreendido entre as viscosidades de 3 e 7 Pa.s.

O ponto de amolecimento dilatométrico (*dilatometric softing point*) e o ponto de deformação (*deformation point*), embora Fluegel defenda que eles não são idênticos a partir de dados experimentais de Td e viscosidade [123], são muitas vezes confundidos e considerados por muitos autores como o mesmo ponto, ora chamados por um nome, ora por outro. Pode-se defini-lo como o ponto máximo da curva de dilatação térmica, entretanto, não pode ser considerado com um valor fixo, uma vez que depende da carga aplicada pelo instrumento de medida. Por este motivo a tabela o apresenta em um faixa de valores. É preciso, entretanto, ficar atento à nomenclatura, pois esta denominação de “ponto de deformação” é utilizada com frequência para referir-se também ao último ponto apresentado na Tabela 4.3: *strain point*.

A temperatura de transição vítrea (*glass transition temperature*) é definida como a temperatura na qual o comportamento de expansão do vidro muda e corresponde ao ponto de intersecção das porções retas da curva de dilatação térmica (Figura 4.15). Seu valor também varia de acordo com o método empregado para sua determinação, por isso é determinado por uma faixa de valores.

Os pontos de recozimento são aqueles que limitam a zona de esfriamento e de recozimento dos vidros. Neles as tensões internas podem ser aliviadas, em poucos minutos (ponto de recozimento superior ou *annealing point*) ou em muitas horas (ponto de recozimento inferior ou *strain point*).

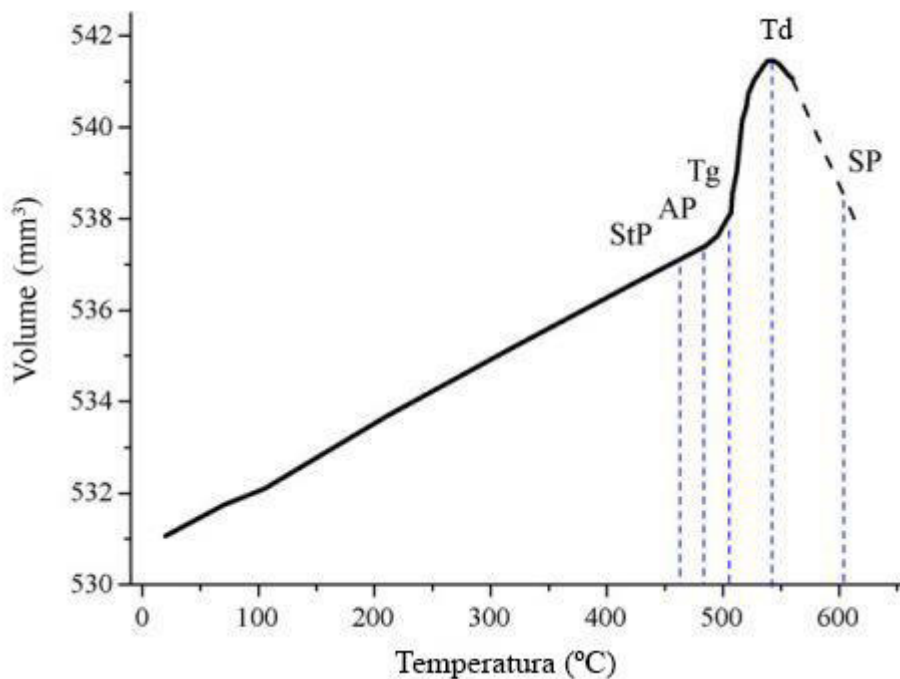


Figura 4.15 Pontos fixos de viscosidade apresentados em gráfico de expansão térmica contra temperatura para um típico vidro óptico L-BAL42. SP, ponto de amolecimento (*softening point*); Td, ponto de amolecimento dilatométrico; Tg, ponto de transição vítrea; AP, *annealing point*; StP, *strain point*. Adaptado de [124].

As primeiras limitações deste modelo para a realidade dos porcelanatos são referentes aos limites de composição. Como o modelo foi baseado em composições de vidros comerciais, ele não abarca qualquer composição



possível. Os teores de alguns elementos, sobretudo de Al, muito presente nas formulações de revestimentos, podem ultrapassar os limites estabelecidos pelo modelo, de maneira que os resultados passam a ser extrapolações. Apesar disso, a diferença do limite para os teores mais comumente apresentados não é tão expressiva, o que permite o uso deste modelo, com atenção aos resultados.

#### **4.2.3.2 Fatores que influenciam a viscosidade**

As seções anteriores, 4.2.3 e 4.2.3.1, discutiram através dos pontos fixos e das curvas características, o comportamento da viscosidade em altas temperaturas. A viscosidade de um vidro, no entanto, é influenciada diretamente por três fatores principais: temperatura, tempo e composição química. Uma compreensão microestrutural dá suporte para a discussão.

O modelo de estrutura da sílica vítrea mais comum é muito semelhante à estrutura de um sólido cristalino de mesma composição. Formada também por unidades poliédricas de coordenação, apresenta orientação relativa em um retículo distorcido, ou seja, sem a simetria e periodicidade características de uma estrutura cristalina (Figura 4.16). Desta forma, as forças de ligação entre os elementos são de intensidade muito parecida, entretanto o vidro apresenta distribuição desigual de energia reticular. O aumento da temperatura e da energia calorífica no sistema promove o enfraquecimento das ligações interatômicas até que se rompam, fragmentando o retículo vítreo [110]. Com o retículo fragilizado, seus movimentos de deslizamento e fluência são facilitados, mas devido à irregularidade da estrutura, isto não se dá em uma temperatura fixa como nos cristais, mas em uma faixa de temperatura.

A variação da viscosidade com o tempo depende da história térmica do vidro. Quando, depois de mantido a uma determinada temperatura, um vidro é aquecido a uma nova temperatura constante, ele se tornará mais fluido no intervalo de relaxação. Se resfriado rapidamente, vai ficando gradualmente mais rígido. Este comportamento é ilustrado na Figura 4.17, onde ambas as curvas tendem a um mesmo valor de equilíbrio. No caso do aquecimento de um porcelanato, a situação seria equivalente à situação 1, ou seja, quando a

amostra é mantida à temperatura de queima por tempo suficiente, a viscosidade tende a reduzir ainda mais.

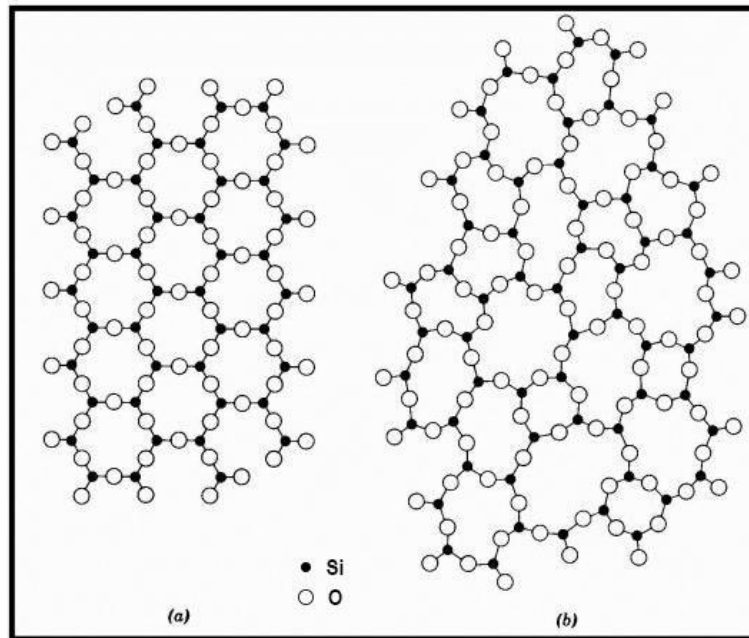


Figura 4.16 Representação esquemática bidimensional da estrutura do SiO<sub>2</sub>. (a) fase cristalina e (b) sílica vítrea. O quarto átomo de oxigênio de cada tetraedro se encontra situado em um plano inferior ou superior da figura. [125]

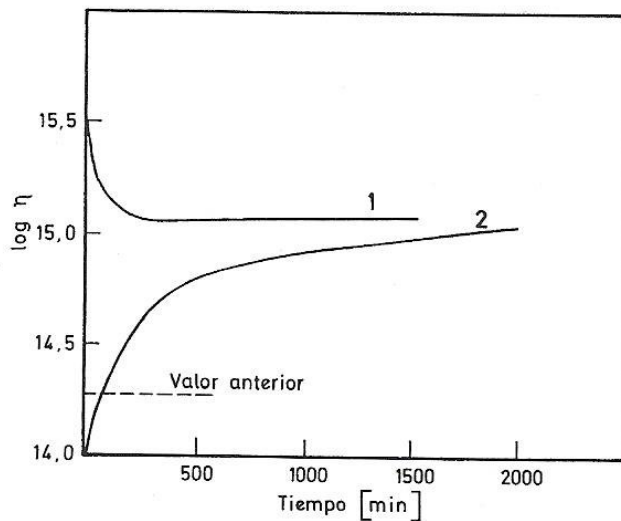


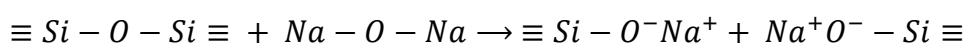
Figura 4.17 Variação da viscosidade de um vidro em função do tempo em amostras de igual composição quando submetidas a mesma temperatura

constante em duas situações: (1) amostra previamente tratada em temperatura inferior a medida e (2) amostra tratada em temperatura superior [110].

Mas, para as condições de vidros em porcelanatos, o fator de maior importância a influenciar a viscosidade será a composição química, relacionada diretamente com as matérias-primas iniciais, como também com a evolução da fase líquida.

O retículo simples do  $\text{SiO}_2$ , quando acrescido de outros elementos, torna-se mais complexo. De acordo com o papel que cada composto desempenha na formação de um vidro, a teoria os classifica em três grupos distintos: formadores de vidro, modificadores de rede e intermediários [110]. Os primeiros são aqueles que formam a estrutura principal da rede, o que no caso dos vidros de silicato é o próprio  $\text{SiO}_2$ , uma vez que a unidade tetraédrica  $\text{SiO}_4^{4-}$  é a unidade estrutural fundamental deste tipo de vidro. Formado por um íon  $\text{Si}^{4+}$  rodeado por quatro íons  $\text{O}^{2-}$ , os tetraedros são unidos entre si pelo compartilhamento de um ou mais vértices de oxigênio. Assim, os íons de oxigênio têm metade de suas exigências de valência satisfeitas na ligação com cada íon de silício (vide Figura 4.16).

Entretanto, a segunda metade da carga dos íons de oxigênio pode ser neutralizada pela ligação com outros cátions adicionados ao sistema, pertencentes aos chamados óxidos modificadores, os quais são responsáveis por modificar as propriedades do vidro ao alojarem-se nos vazios reticulares entre os poliedros de coordenação. Os íons de oxigênio aportados por eles representam um excesso na rede do vidro, visto que para incorporá-lo, a cada molécula de óxido modificador introduzida rompe-se uma ligação Si-O-Si. Na adição de uma molécula de  $\text{Na}_2\text{O}$ , por exemplo, as ligações são:



Os átomos Si antes unidos por um único O, agora se ligam a dois diferentes. Íons de oxigênio ligados a dois íons de silício são chamados de oxigênio ponteante, enquanto que após a abertura das ligações são chamados

oxigênios não-ponteantes (Figura 4.18). Assim, a adição de óxidos modificadores gera pontos de descontinuidade reticular localizados nos oxigênios não-ponteantes, ou seja, provoca rupturas parciais da rede que enfraquecem a sua coesão, diminuem sua estabilidade e, portanto, abaixam a temperatura de amolecimento [110]. De maneira geral, a viscosidade está diretamente relacionada com a estabilidade da rede. Elas são tanto maiores quanto maior seja o número de oxigênios ponteantes.

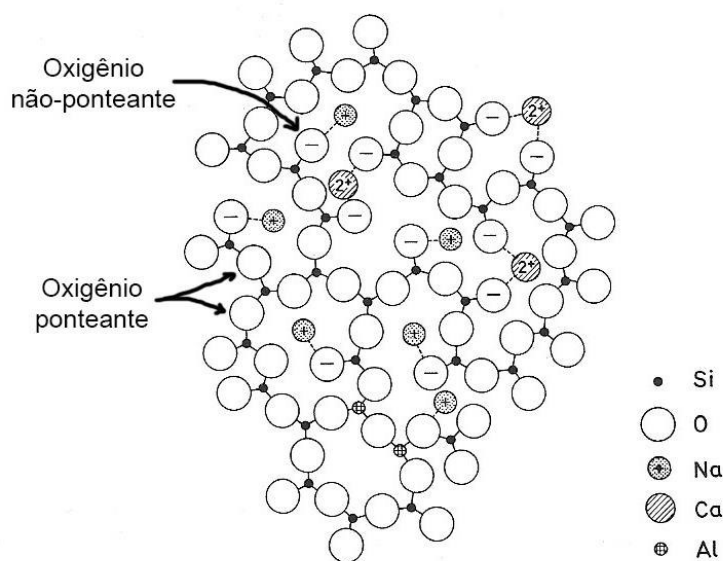


Figura 4.18 Representação esquemática bidimensional da estrutura de um vidro silicato contendo  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Adaptado de [110].

Agindo como principal componente formador e de estrutura bastante estável, a sílica sempre aumenta a viscosidade em vidros de silicato comuns [116]. Quanto mais fortes as ligações interatômicas, mais lentos serão os processos de rearranjo estrutural e, portanto, mais provável será a formação de um vidro no resfriamento. De maneira geral, nos óxidos formadores ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  etc.) essas ligações são mais fortes [126]. Entretanto, além do Si, outros elementos podem atuar também como formadores. Nestes casos, para uma mesma configuração estrutural, a viscosidade depende da intensidade da ligação entre o elemento formador e o oxigênio. É o caso dos vidros de  $\text{GeO}_2$ ,

também constituídos de coordenações tetraédricas, mas que desenvolvem viscosidade menor que os vidros de silicato [110].

A adição de óxidos alcalinoterrosos ou de cátions divalentes em geral também origina ruptura na rede, mas seu efeito tende a ser reduzido quando comparado aos alcalinos, uma vez que, graças à dupla carga positiva, eles funcionam como ponte ao ligar-se a dois oxigênios.

Dentro da classificação inicialmente apresentada para a formação de vidros, há ainda os compostos intermediários, os quais podem reforçar a rede, mas por si só não podem formar um vidro, como também podem, mesmo fazendo parte da rede, atuar como modificadores, de modo que irão influenciar na viscosidade de acordo com o papel que desempenhem. É o caso do óxido de alumínio. Íons  $\text{Al}^{3+}$  podem funcionar como modificadores de rede em coordenação octaédrica, desde que exista um número suficiente de oxigênios não-ponteantes, assim como também podem substituir o silício e atuar como formadores de rede em coordenação tetraédrica. O mais frequente é que ele atue como formador, diminuindo os oxigênios não-ponteantes e, portanto, aumentando a viscosidade [110].

Por estes motivos, óxidos alcalinos são os que tendem a ter efeito fundente mais significativo, atuando na redução da viscosidade de vidros, bem como na redução da temperatura de queima em porcelanatos e produtos cerâmicos vitrificados.

O raio iônico dos cátions, uma vez que influi nas características das ligações, também está relacionado com a influência que eles exercem na viscosidade. Quando nas mesmas condições, menor será a viscosidade quanto menor seja o raio iônico, de modo que ela diminui na ordem  $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$  e  $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ . Entretanto, esta regra simples vale para concentrações pequenas de óxidos modificadores. Se superiores a determinado valor, a lógica pode se inverter, uma vez que, com a rede muito fragmentada, pode ocorrer uma reconfiguração do retículo, prevalecendo as ligações entre oxigênio e modificadores sobre as ligações com o Si [110].

As interações e influências são tão complexas que Fluegel (2007) em seus cálculos apresenta esta sequência de influência dos modificadores na

redução da viscosidade da seguinte maneira:  $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO} < \text{K}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{Li}_2\text{O}$  (efeito mais forte) [116]. Nota-se que a ordem dos alcalinoterrosos aparece invertida. Ele também assegura que o comportamento pode ser distinto dependendo da composição total do vidro, o que deixa claro que a interação entre elementos também tem papel fundamental no comportamento da viscosidade.

A influência dos principais óxidos em três pontos fixos de viscosidade de acordo com o modelo de Fluegel é apresentada na Figura 4.19. A viscosidade mais baixa, atingida em temperaturas muito elevadas não é atingida no caso da queima de porcelanatos.

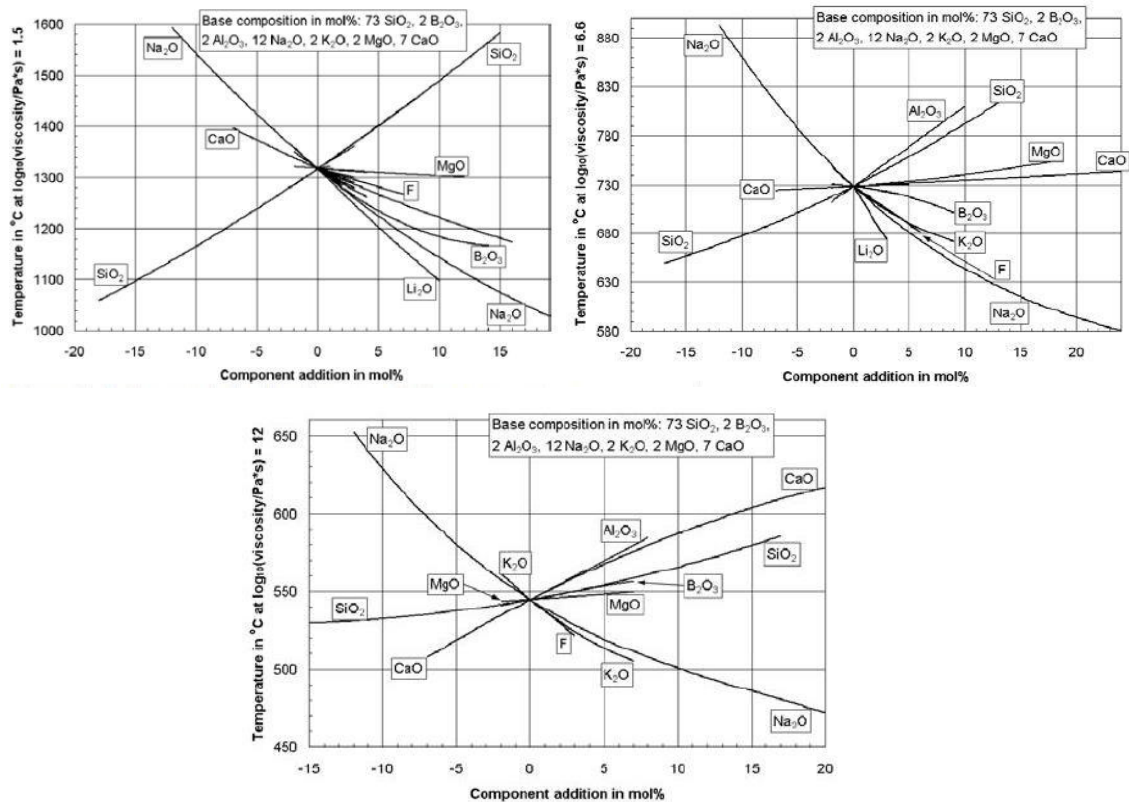


Figura 4.19 Gráfico de aranha para dada composição de base específica usando o modelo de Fluegel em  $\log(\eta/(\text{Pa}\cdot\text{s})) = 1,5; 6,6$  e  $12$  (~Ponto de Amolecimento de Littleton). [116]

Em altas temperaturas onde a viscosidade é menor ( $\log(\eta/(\text{Pa}\cdot\text{s})) = 1,5$ ), a influência dos óxidos é toda em sentido de redução da temperatura, à

exceção apenas do  $\text{SiO}_2$  que sempre aumenta. Nota-se que em alguns casos ocorre mudança de comportamento, como para o  $\text{CaO}$  que pode atuar tanto reduzindo quanto aumentando a temperatura a depender da viscosidade. No gráfico referente ao ponto 6,6 pode-se perceber a influência mais expressiva do  $\text{Li}_2\text{O}$ . Óxidos alcalinos como  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  destacam-se sempre por reduzir a temperatura à medida que estejam mais presentes na composição.

Entretanto, alguns óxidos não apresentam comportamento tão próximo do esperado de acordo com a teoria descrita até aqui, como o  $\text{MgO}$ . Como um óxido modificador, ainda que alcalinoterrosos e de ação não tão enérgica, ele se mostra aumentando a temperatura em que os pontos de viscosidade são atingidos, o que seria o mesmo que dizer que sua adição na composição de um vidro tem influência no aumento da viscosidade.

Mas o caso mais particular é, sem dúvidas, o do óxido de boro, o qual tem sempre um comportamento à parte do que a teoria geral é capaz de explicar.

#### **4.2.3.3 Vidros de boratos**

Nos vidros de boratos, os íons  $\text{B}^{3+}$  organizam-se em estruturas de coordenação triangular, ligados a três oxigênios cada um, em grupos boroxol. O primeiro comportamento distinto dos vidros de silicato é com relação ao acréscimo de óxidos modificadores. Nos silicatos, como discutido anteriormente, a incorporação deles vai levando a um crescente enfraquecimento da rede, o qual leva à diminuição da viscosidade e de outras propriedades do vidro. Nos boratos, todavia, o comportamento é reverso.

A incorporação inicial de óxidos alcalinos na estrutura altera as coordenações triangulares do boro para tetraédricas ao introduzir excesso de oxigênio na rede, o que fortalece a estrutura do vidro. Entretanto, o fortalecimento acontece até determinado teor máximo de acréscimo, em que esta mudança de coordenação se dá, depois dela a rede volta a debilitar-se (Figura 4.20). Deste modo, a viscosidade tem uma diminuição inicial devido à quebra dos oxigênios ponteante, depois volta a elevar-se até um valor máximo

e cai novamente. Este comportamento é conhecido como “anomalia bórica” [110].

Quando nos sistemas de vidros de borosilicato, aqueles inseridos no sistema ternário  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , estes vidros manifestam outra característica particular. Eles apresentam amplas zonas de separação de fase vítreas, em que dois ou mais vidros imiscíveis de composições distintas são formados. As regiões de imiscibilidade do sistema estão presentes em composições de baixo teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  e podem ser observadas no diagrama ternário (Figura 4.21). Esta região coincide justamente com uma linha de composições em que a anomalia bórica se manifesta com maior intensidade [110].

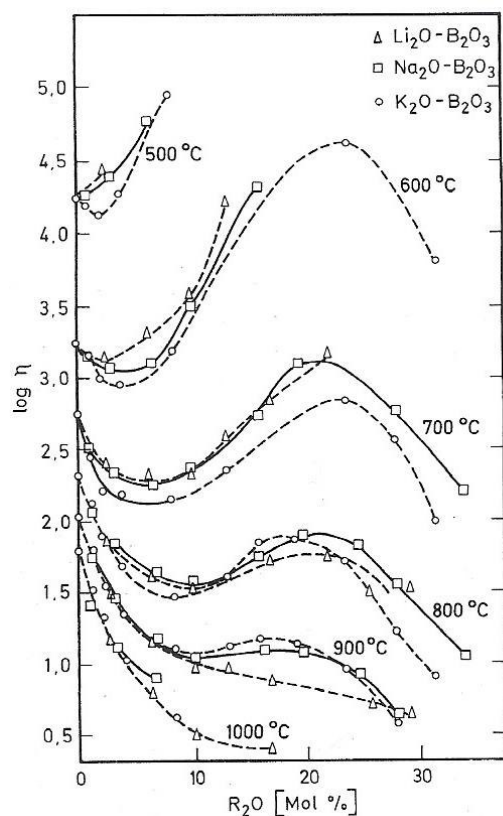


Figura 4.20 Comportamento dos vidros de borato conhecido como “anomalia bórica” [110].

A separação de fases é afetada pela temperatura e pelo tempo de tratamento térmico e tem consequências diretas sobre as propriedades do



vidro. A Figura 4.22 mostra o grande aumento na viscosidade com o tempo a medida que a separação de fases vai se dando [126].

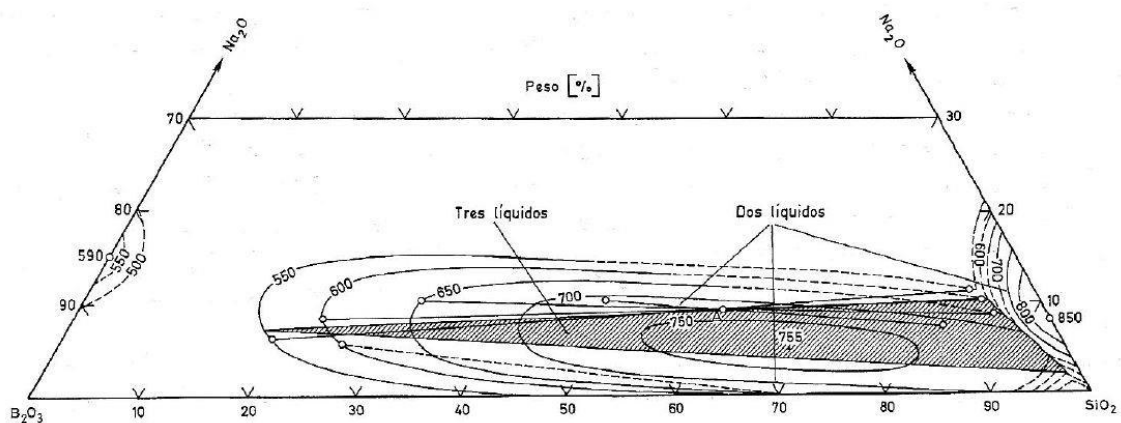


Figura 4.21 Região de imiscibilidade de fases vítreas no sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . [110]

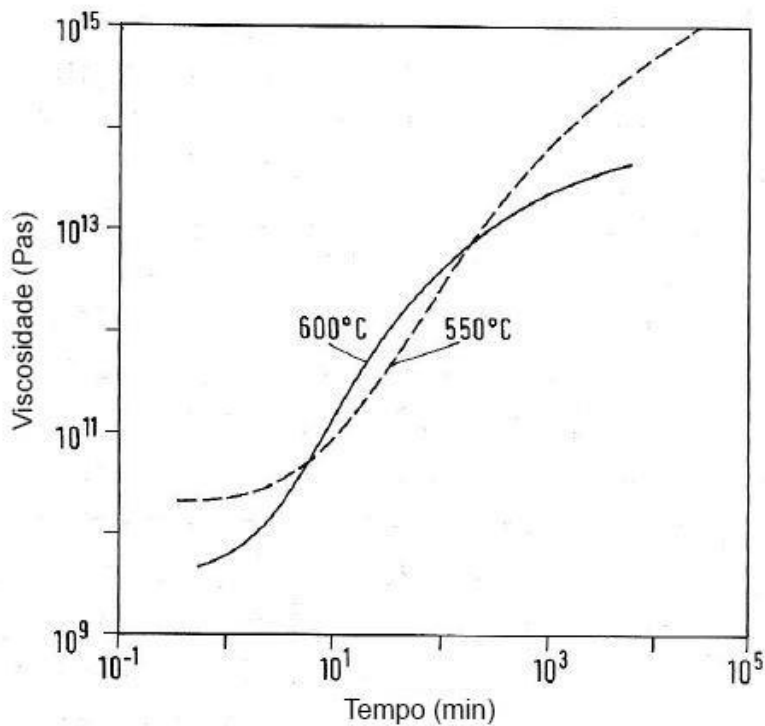


Figura 4.22 Efeito do tempo de tratamento térmico a 550 e 600 °C na viscosidade de um vidro de composição 70%  $\text{SiO}_2$ , 23%  $\text{B}_2\text{O}_3$  e 7%  $\text{Na}_2\text{O}$  (em mol). Adaptado de [126].

Todas estas peculiaridades resultam em efeitos marcantes do  $B_2O_3$ , sobretudo na viscosidade, também em sistemas mais complexos, com a presença de outros óxidos. Em líquidos haplograníticos ( $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ ), por exemplo, a viscosidade diminui à medida da adição de  $B_2O_3$ , mas em redução não linear e mais expressiva em baixas concentrações do óxido e em temperaturas não tão elevadas [127]. Quando comparado à influência de outros óxidos na viscosidade, o efeito do óxido de boro é mais expressivo por se dar de maneira significativa já em temperaturas mais baixas.

## **5 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **5.1 Primeira etapa**

#### **5.1.1 Levantamento bibliográfico**

Realizou-se um levantamento bibliográfico a fim de mapear o estado da arte da Avaliação do Ciclo de Vida de produtos de revestimentos cerâmicos de piso e parede, sem restrição de época de publicação, quanto ao país de publicação ou local de produção dos produtos.

Para tanto, as bases de dados Web of Science e Scopus foram utilizadas com a seguinte chave de busca: “ceramic tile\*” and “life cycle assessment”. A chave de busca final foi definida após buscas similares, mostrando-se a mais efetiva para publicações de interesse ao presente estudo e repetida em diferentes épocas ao longo do desenvolvimento do estudo, a fim de manter a pesquisa atualizada.

Adotou-se os seguintes critério de inclusão:

- Casos de aplicação de ACV
- Foco em revestimentos cerâmicos
- Abordagem quantitativa

Em contrapartida, os estudos com foco amplo na construção civil foram excluídos do levantamento.

#### **5.1.2 Análise crítica**

Depois deste levantamento, os trabalhos foram analisados por completo na particularidade de cada um. A partir de então, elegeu-se os trabalhos que se mostraram mais relevantes para este estudo, por conta da completude apresentada, formando um grupo diverso no que diz respeito ao país de origem, a fim de ampliar a discussão.

Buscou-se apresentar as semelhanças e diferenças mais significativas entre eles e discutir, a partir disso, a aplicação da ACV na indústria de revestimento.

### **5.1.3 Propostas de melhoria**

Realizou-se também o levantamento das propostas sugeridas para a redução dos impactos ambientais da literatura, bem como as propostas e práticas já existentes no Brasil nas mais diversas fases da produção dos revestimentos cerâmicos. Em todas as discussões, avaliou-se comparativamente os estudos analisados com a realidade brasileira, a fim de discutir as particularidades do país ainda não devidamente exploradas, bem como apontar possíveis vantagens e potenciais que esta indústria apresenta.

Além disso, com base em toda a discussão precedente, o presente estudo também se propõe a apontar algumas possíveis alternativas para o setor brasileiro no desenvolvimento de produtos de revestimento cerâmico com melhor desempenho ambiental, desenvolvidas na segunda etapa.

## **5.2 Segunda etapa**

A fim de reduzir os impactos ambientais globais gerados pela produção de porcelanatos, partindo-se dos resultados da primeira etapa (seção 6.1), o presente estudo buscou apresentar uma alternativa para o desenvolvimento de um produto com melhor desempenho ambiental.

Associando as características da indústria brasileira, em que predomina a via seca como rota de produção e o uso de matérias-primas fundentes, com os resultados da primeira etapa que apresentam a queima como principal etapa geradora de impactos, a proposta desta etapa do trabalho foi reduzir a temperatura de queima de porcelanatos produzidos por via seca através do uso de fundentes enérgicos.

Para tanto, estabeleceu-se como meta inicial a redução de 30 °C na temperatura, uma redução significativa e plausível para a indústria.

### **5.2.1 Massa padrão**

Como ponto de partida para a análise do efeito do uso de fundentes sobre uma massa de porcelanato, definiu-se uma massa atomizada de porcelanato padrão, utilizada industrialmente. Ela serviu como base de

comparação, a partir da qual, realizou-se o acréscimo das matérias-primas fundentes. Estudos anteriores [128,129] mostraram que a composição das massas de porcelanato para a via seca não são substancialmente diferentes das de via úmida, desde que a granulometria das massas produzidas por via seca seja similar às produzidas por via úmida. Os equipamentos mais modernos de moagem permitem que granulometria similar seja atingida, o que possibilita uma comparação confiável entre a massa escolhida e a rota proposta. Dessa forma, os resultados obtidos se aproximam da realidade industrial, o que facilita a transferência dos resultados obtidos para as indústrias.

Inicialmente, esta massa, chamada de *standard* (STD), foi caracterizada em suas propriedades pré e pós queima. Para tanto, as amostras foram preparadas e analisadas de acordo com os seguintes passos:

1. Secagem da massa atomizada em estufa a 110 °C.
2. Desaglomeração dos grânulos: devido às etapas futuras de adição dos fundentes na massa padrão, em que necessariamente os grânulos serão defeitos, colocou-se a massa por apenas 30 segundos em moinho de bolas, a fim de destruir os grânulos atomizados sem, no entanto, promover moagem adicional.
3. Umidificação e granulação: a massa foi umidificada com 7% de água e granulada em peneira, conforme procedimento de laboratório.
4. Prensagem: as amostras foram prensadas uniaxialmente em prensa automática NANNETTI com molde de dimensões 6,0 x 2,0 cm e pressão de prensagem de 380 Kg.f/cm<sup>2</sup>.
5. Secagem das amostras em estufa a 110 °C para a eliminação da umidade utilizada para a conformação.
6. Medidas de densidade aparente através da determinação geométrica do volume dos corpos de prova secos com auxílio de um paquímetro com precisão de 0,01 mm, retração linear de secagem determinada geometricamente no sentido do comprimento dos corpos de prova, através da Equação 5.1, e módulo de ruptura à flexão seco, do corpo

cru, através do ensaio de flexão em três pontos em flexímetro NANETTI CC-96-2006 (Equação 5.2).

$$RLs (\%) = 100 \times \frac{(Lu-Ls)}{(Lu)} \quad (5.1)$$

Onde:

$RLs$  = retração linear de secagem;

$Lu$  = comprimento úmido;

$Ls$  = comprimento seco.

$$MRF = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (5.2)$$

Onde:

$MRF$  = módulo de ruptura à flexão

$F$  = carga aplicada

$L$  = distância entre os apoios

$b$  = largura dos corpos de prova

$h$  = espessura dos corpos de prova

7. Queima: as amostras foram queimadas em forno a rolos de laboratório Fortelab, n° de série 004-2015, em ciclo de 40 minutos com temperaturas máximas diversas.
8. Curvas de gresificação: após a queima, os corpos de prova foram avaliados quanto à absorção de água (Equação 5.3), através da imersão em água fervente por 2 horas e retração linear de queima por meio de paquímetro através da Equação 5.4. A curva de gresificação foi então plotada, a fim de avaliar o comportamento da massa durante a queima e determinar a temperatura de queima, na qual as características seguintes foram analisadas.

$$AA (\%) = 100 \times \frac{(Mu-Mq)}{(Mq)} \quad (5.3)$$

Onde:

$AA$  = absorção de água;

$Mu$  = massa queimada úmida;

$Mq$  = massa queimada seca.

$$\%RLq = 100 \times \frac{(Ls-Lq)}{(Ls)} \quad (5.4)$$

Onde:

$RLq$  = retração linear de queima;

$Ls$  = comprimento seco;

$Lq$  = comprimento queimado.

9. Módulo de ruptura à flexão: as análises mecânicas foram realizadas através do ensaio de flexão em três pontos em flexímetro NANETTI CC-96-2006, do corpo queimado, conforme Equação 5.2.
10. Coeficiente de expansão térmica linear: as análises dilatométricas foram realizadas em um dilatômetro BP Engenharia, modelo RB3000, em corpos de prova de dimensões 50 x 10 x 5 mm<sup>3</sup>, previamente queimados na temperatura de queima. Os coeficientes de expansão térmica ( $\alpha_{25-325}$ ) foram calculados no intervalo de temperaturas compreendido entre 25 e 325°C, através da Equação 5.5, com velocidade de aquecimento de 5°C/min.

$$\alpha_{25-325} = \frac{\Delta L}{300 L_0} \quad (5.5)$$

Onde:

$\alpha_{25-325}$  = coeficiente de expansão térmica linear;

$\Delta L$  = diferença detectada no comprimento da amostra no intervalo de temperaturas da análise;

$L_0$  = comprimento do corpo de prova a 25°C.

11. Índice de piroplasticidade (IP): os corpos de prova para a determinação do índice de piroplasticidade têm dimensões de 100 x 10 x 5 mm<sup>3</sup> e foram prensados nas mesmas condições de pressão das amostras anteriores. Depois de secos, a queima foi realizada em forno a rolos de laboratório sob as mesmas condições anteriores, na temperatura de queima. As amostras foram queimadas sobre dois apoios refratários distantes entre si por 80 mm e o índice de piroplasticidade (IP) foi determinado através da Equação 5.6.

$$IP = \frac{4 S h^2}{3 L^4} \quad (5.6)$$

Onde:

$IP$  = índice de piroplasticidade;

$S$  = flecha de curvatura;

$h$  = espessura do corpo de prova;

$L$  = distância entre os apoios.

12. Cor de queima: as análises colorimétricas foram realizadas com auxílio de um espectrofotômetro Minolta CM-2600d e os resultados obtidos apresentados através das coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , do sistema CIELab. A coordenada  $L^*$  indica o grau de luminosidade das amostras, o parâmetro  $a^*$  o grau de vermelho ou verde e o parâmetro  $b^*$  o grau de amarelo ou azul.

A partir da curva de gresificação determinou-se a temperatura de queima da massa como aquela em que a absorção de água abaixo de 0,5% foi atingida.

Através da aplicação de difração de raios X, as fases presentes nas amostras na temperatura de queima foram determinadas e quantificadas pelo método de RIR-Rietveld, o qual analisa a intensidade do pico mais intenso de cada fase, relacionando-o ao pico de uma fase referência, no caso, coríndon.



As fases mais comuns em produtos de revestimento cerâmico bem como a de referência são alumina, quartzo, mulita, albita e ortoclásio, nos respectivos ângulos de difração  $2\theta$  de  $43,5^\circ$ ,  $26,5^\circ$ ,  $16,4^\circ$ ,  $28,1^\circ$  e  $27,5^\circ$ . Além destas, este método é capaz de determinar também a quantidade de fase não cristalina presente na amostra.

A partir das análises química e mineralógica da massa padrão, a composição química das fases vítreas foi estimada pela subtração da contribuição química de cada fase mineralógica, considerando suas fórmulas estequiométricas, da química total da massa, conforme método proposto por Conte e seus colaboradores [120].

Por fim, com a composição química da fase vítrea estimada, utilizou-se do modelamento de Fluegel [116], desenvolvido para vidros, para calcular a variação da viscosidade desta fase ao longo da temperatura. A partir da temperatura de queima estabelecida na etapa experimental para esta massa padrão, fixou a viscosidade atingida ali, tomando-se como hipótese que a viscosidade da fase líquida determina o desenvolvimento da microestrutura para se atingir as propriedades requeridas em um porcelanato e, portanto, a temperatura de queima.

### **5.2.2 Formulações com uso de matérias-primas fundentes**

Tendo em conta a variedade de óxidos fundentes e a atuação diferenciada que cada um deles pode provocar em um produto cerâmico [116], definiu-se uma gama de matérias-primas que desempenhassem ação fundente pelo aporte de elementos diversos. Dentre estes, destacou-se a importância dos componentes de cálcio, magnésio, boro, lítio, além dos mais comumente conhecidos e utilizados na indústria de revestimentos cerâmicos, sódio e potássio.

As matérias-primas selecionadas, bem como os componentes fundentes mais expressivos de cada uma delas são destacados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Matérias primas selecionadas e seus principais componentes fundentes.

<b>Matérias-primas</b>	<b>Principais componentes fundentes</b>
Wollastonita	CaO
Ulexita	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O e CaO
Colemanita	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e CaO
Diopsídio	MgO e CaO
Fonolito	Na <sub>2</sub> O e K <sub>2</sub> O
Espodumênio	Li <sub>2</sub> O

A partir da análise química de cada matéria-prima fundente e da composição química da fase vítrea da massa padrão, estimou-se a composição química da fase líquida formada em formulações com adição de fundente. Para tanto, considerou-se a primeira hipótese, por simplicidade, que a matéria-prima adicionada funde totalmente e mistura-se à fase líquida da massa base, sem interferir na sua formação. Portanto, para fins de cálculo teórico, a composição química da fase líquida estimada para cada formulação foi o somatório da composição da fase líquida na massa padrão e a composição dos fundentes na devida proporção acrescida.

A fim de avaliar a influência dos fundentes sobre a massa padrão, realizou-se o cálculo teórico da viscosidade das fases líquidas formadas a partir da adição dos fundentes, através do modelamento de Fluegel. Estimou-se então a curva de viscosidade para diversas porcentagens de acréscimo dos fundentes.

A segunda hipótese foi que a viscosidade da fase líquida é fator suficiente para determinar a temperatura de queima. Assim, fixada a viscosidade da fase líquida na massa padrão, ajustou-se o acréscimo necessário de cada nova matéria-prima fundente para atingir a mesma viscosidade em temperatura 30° mais baixa, estabelecendo assim as formulações. A Tabela 5.2 as apresenta com os nomes utilizados para cada uma e com as suas devidas porcentagens de acréscimo à massa padrão.

Tabela 5.2 Formulações determinadas.

<b>Nome</b>	<b>Fundente</b>	<b>Massa atomizada (%)</b>	<b>MP Fundente (%)</b>
<b>STD</b>	-	100	-
<b>W6,5</b>	Wollastonita	93,5	6,5
<b>U4,0</b>	Ulexita	96,0	4,0
<b>C4,5</b>	Colemanita	95,5	4,5
<b>D12</b>	Diopsídio	88,0	12
<b>F14</b>	Fonolito	86,0	14
<b>E20</b>	Espodumênio	80,0	20

Os fundentes foram moídos anteriormente, quando necessário, até atingir a mesma faixa de resíduo da massa STD, a fim de que a mistura fosse o mais homogênea possível neste sentido.

Depois disso, as formulações foram preparadas e caracterizadas conforme procedimento utilizado na caracterização da massa padrão (seção 5.2.1), mantendo assim a condição comparativa.



## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Primeira etapa

O levantamento bibliográfico, refinado para os trabalhos mais completos e dentro dos critérios estabelecidos, resultou em 16 estudos diretamente relacionados à ACV de revestimentos cerâmicos, os quais são apresentados na Tabela 6.1. Eles englobam diversos países de origem e tipos de produto, desde os mais tradicionais aos mais inovadores.

Tabela 6.1 Resultado do levantamento bibliográfico para trabalhos diretamente relacionados à ACV de revestimentos cerâmicos.

	<b>Autores</b>	<b>Ano de publicação</b>	<b>País de origem</b>	<b>Título</b>
1	Bovea et al.	2009	Espanha	Environmental performance of ceramic tiles: Improvement proposals [29]
2	Benveniste et al.	2010	Espanha	Life cycle assessment and product category rules for the construction sector. The floor and wall tiles sector case study [48]
3	Tikul e Srichandr	2010	Tailândia	Assessing the environmental impact of ceramic tile production in Thailand [54]
4	Ibañez-Fores et al.	2011	Espanha	Life cycle assessment of ceramic tiles. Environmental and statistical analysis [49]
5	Pini et al.	2014	Itália	Life cycle assessment of a large, thin ceramic tile with advantageous technological properties [22]
6	Belussi et al.	2015	Itália	LCA study and testing of a photovoltaic ceramic tile prototype [30]
7	Han et al.	2015	China	Life cycle assessment of ceramic façade material and its comparative analysis with three other common façade materials [23]
8	Almeida et al.	2016	Portugal	Environmental profile of ceramic tiles and their potential for improvement [24]
9	Pini et al.	2017	Itália	Environmental and human health assessment of life cycle of nanoTiO <sub>2</sub> functionalized porcelain stoneware tile [31]
10	Ye et al.	2017	China	Life cycle environmental and economic assessment of ceramic tile production: A case study in China [55]
11	Blundo et al.	2018	Itália	Lifecycle-oriented design of ceramic tiles in sustainable supply chains [51]
12	Ros-Dosdá et al.	2018	Espanha	How can the European ceramic tile industry meet the EU's low-carbon targets? A life cycle perspective [130]

13	Ros-Dosdá et al.	2018	Espanha	Environmental profile of Spanish porcelain stoneware tiles [25]
14	Sangwan et al.	2018	Índia	Environmental impact assessment of a ceramic tile supply chain – a case study [53]
15	Blundo et al.	2019	Itália	Sustainability as source of competitive advantages in mature sectors: the case of Ceramic District of Sassuolo (Italy) [50]
16	Ferrari et al.	2019	Itália	Building a Sustainability Benchmarking Framework of Ceramic Tiles Based on Life Cycle Sustainability Assessment (LCSA) [52]

Dentre eles, sete foram considerados os mais relevantes para o presente estudo pela abrangência e similaridade dos produtos com os brasileiros. Além disso, o conjunto selecionado compõe uma boa amplitude de realidades. Todos estes desenvolveram a ACV com enfoque na preocupação ambiental, uma vez que esta é a própria motivação inicial que fez nascer este tipo de análise. Entretanto, devido à liberdade própria da ACV esses estudos podem envolver avaliações econômicas (Custo do Ciclo de Vida – CCV) e sociais (Avaliação Social do Ciclo de Vida – ACV-S). Todos juntos dão origem a um conceito mais amplo de sustentabilidade, conhecido como Avaliação de Sustentabilidade do Ciclo de Vida (LCSA). Alguns dos trabalhos analisados englobam os aspectos econômicos e sociais (Tabela 6.2). Entretanto, o enfoque deste trabalho se limitou apenas aos aspectos ambientais.

Tabela 6.2 Resumo dos estudos referência de interesse.

		<b>ACV</b>	<b>CCV</b>	<b>ACV-S</b>
1	(Bovea et al., 2010) [29]	x		
2	(Benveniste et al., 2011) [48]	x		
4	(Ibanez-Fores et al., 2011) [49]	x		
8	(Almeida et al., 2016) [24]	x		
10	(Ye et al., 2018) [55]	x	x	
13	(Ros-Dosdá et al., 2018a) [25]	x		
15	(Blundo et al., 2019) [50]	x	x	x

Tabela 6.3 Características comparativas entre alguns dos estudos mais relevantes.

	(Bovea et al., 2010)	(Benveniste et al., 2011)	(Ibanez-Fores et al., 2011)	(Almeida et al., 2016)	(Ye et al., 2018)	(Ros-Dosdá et al., 2018a)	(Blundo et al., 2018)
<b>País de origem</b>	Espanha	Espanha	Espanha	Portugal	China	Espanha	Itália
<b>Unidade Funcional</b>	1 m <sup>2</sup> para cerâmica fabricada e classificada, pronta a ser vendida.	Cobertura de 1 m <sup>2</sup> de superfície por 50 anos, para uso residencial, comercial ou sanitário	1 m <sup>2</sup> de cerâmica ao longo de um período de 20 anos	1 m <sup>2</sup> de revestimento cerâmico, para uso em piso de edifício residencial por 50 anos	Produção de 1 m <sup>2</sup> de revestimento cerâmico (0,4 m <sup>2</sup> de azulejo e 0,6 m <sup>2</sup> de revestimento polido)	1 m <sup>2</sup> de revestimento de piso residencial de porcelanato por 50 anos	1 m <sup>2</sup> de cada uma das categorias de produtos selecionadas
<b>Abordagem</b>	Berço ao portão	Berço ao túmulo	Berço ao túmulo	Berço ao túmulo	Berço ao portão	Berço ao túmulo	Berço ao túmulo
<b>Empresas</b>	Província de Castellón	56 (mais de 50%) - Castellón	35	4	1	26	79
<b>Software</b>	SimaPro	GaBi-4	SimaPro 7.3	Não informado	SimaPro 8.2	GaBi 4	SimaPro 8.0.2
<b>Método de Avaliação</b>	CML 2001	CML 2001	CML 2001	CML 2001 e ILCD	ReCiPe	CML 2001	IMPACT 2002
<b>Origem dos dados secundários</b>	BUWAL250 e Ecoinvent	PE International	Ecoinvent	Ecoinvent	Banco de dados chinês e Ecoinvent	PE International, ELCD 3.2. e Thinkstep	Ecoinvent

	(Bovea et al., 2010)	(Benveniste et al., 2011)	(Ibanez-Fores et al., 2011)	(Almeida et al., 2016)	(Ye et al., 2018)	(Ros-Dosdá et al., 2018a)	(Blundo et al., 2018)
<b>Origem dos dados primários</b>	Empresas localizadas na província de Castellón (Espanha). Dados anuais referentes aos anos 2004-2006	Recolhidos via questionários, com posterior visita às empresas e medidas experimentais	Sector mineiro, fábricas de atomização, de fritas e esmaltes, fábricas de revestimentos, empresas de eliminação de resíduos de C&D	Diretamente das fábricas através de questionários, auditorias ou medições diretas ao longo da cadeia de suprimentos	Obtido de uma fábrica de produção localizada na província de Jiangxi, na China	75% diretamente de fabricantes de revestimentos cerâmicos e 24% de literatura e médias setoriais	Empresas localizadas em dez municípios abrangendo as províncias de Modena e Reggio Emilia
<b>Produtos</b>	Revestimentos de piso e parede, analisados conjuntamente	Azulejo branco e vermelho; revestimentos de piso esmaltados branco e vermelho; porcelanato	Revestimento cerâmico de monoqueima	Revestimentos cerâmicos dos grupos B1a e B1b, esmaltados e não esmaltados.	Azulejo e revestimento polido, analisados conjuntamente	Porcelanato, discriminado em parâmetros de espessura, teor de esmalte e tratamento mecânico	Azulejo de dupla queima, monoporosa, porcelanato esmaltado e não esmaltado
<b>Sistema</b>	1. Recebimento da argila 2. Prensagem 3. Secagem 4. Esmaltação 5. Queima 6. Classificação e embalagem 7. Armazenamento 8. Processos auxiliares (laboratório, escritório)	1. Extração de MP, transporte e fabricação 2. Transporte para construção e instalação 3. Uso e manutenção 4. Fim da vida.	1. Mineração 2. Atomização 3. Produção de fritas e esmaltes 4. Produção de cerâmica 5. Distribuição 6. Instalação e utilização 7. Construção e demolição.	1. Produção de matérias-primas e auxiliares, transporte e processo de fabricação 2. Transporte individual para a produção de revestimentos polidos 3. Instalação 4. Uso e manutenção 5. Disposição final.	1. Preparação do material 2. Prensagem 3. Esmaltação 4. Queima 5. Retífica 6. Polimento individual para a produção de revestimentos polidos	A1-A3. Produto (A1. Suprimento de matéria prima, A2. Transporte, A3. Fabricação) A4-A5. Processo de construção de coração, B1-B7. Uso C1-C4. Fim de vida. 3. Uso, manutenção e descarte de equipamentos	1. Extração, transporte e moagem de matérias-primas 2. Prensagem, matérias-primas (A3. Fabricação) 2. Prensagem, esmaltado, decoração, queima e embalagem dos revestimentos 3. Uso, manutenção e equipamentos



Tabela 6.4 Conclusões comparativas dos estudos mais relevantes. (ADP-fósseis, esgotamento dos recursos abióticos fósseis; ADP, esgotamento dos recursos abióticos não-fósseis; AP, potencial de acidificação; EP, de eutrofização; GWP, de aquecimento global; PM2.5, material particulado; POCP, potencial de criação de ozônio fotoquímico).

	<b>Comparação entre produtos</b>	<b>Principal origem dos impactos ambientais</b>	<b>Principal origem dos impactos ambientais por categoria</b>	<b>Outras conclusões significativas</b>	<b>Vantagens/boas práticas</b>
(Bovea et al., 2010)	-	Etapa de queima para a maioria das categorias de impacto.	Para o ruído, a etapa de prensagem; a categoria destruição da camada de ozônio é afetada pelas fases de classificação e embalagem e armazenamento.	-	-
(Benveniste et al., 2011)	O estudo apresenta alguns dados comparativos, mas não os discute.	Etapa de fabricação.	POCP e consumo de água foram mais impactados pela etapa de uso.	O consumo de gás natural na queima, secagem por atomização e secagem das peças prensadas, contribuem com 71% do GWP.	-
(Ibanez-Fores et al., 2011)	-	Etapa de fabricação seguida pelas plantas de atomização.	-	A produção de fritas e esmaltes destaca-se pelo estágio que gera a maior quantidade de resíduos perigosos, além do alto consumo de água na fusão.	-
(Almeida et al., 2016)	Maior impacto nos porcelanatos que nas cerâmicas esmaltadas (Bib). As condições de operação do forno, consumo de eletricidade, matérias-primas utilizadas e transporte são elementos-chave que justificam a variabilidade dos impactos	Etapa de fabricação, representando mais de 40% da maioria dos tipos de impacto.	A produção de eletricidade para AP, EP, POCP, HT e WD; a produção de materiais brutos e acessórios para ADP, HT; atividades no local (especialmente a queima de gás natural) para GWP e PM; a produção de combustíveis (especialmente gás natural) para OD e ADF; e a produção de embalagens para ET e LU.	-	-

	Comparação entre produtos	Principal origem dos impactos ambientais	Principal origem dos impactos ambientais por categoria	Outras conclusões significativas	Vantagens/boas práticas
(Ye et al., 2018)	-	Produtos químicos inorgânicos como matérias-primas.	O Cl no solo, gerado a partir da produção de produtos químicos inorgânicos, forneceu a contribuição mais significativa para ET e HT. O SO <sub>2</sub> no ar para AP e formação de partículas. O Ni na água para ecotoxicidade marinha. Em termos de mudança climática, o CO <sub>2</sub> no ar foi o contribuinte mais significativo.	Os poluentes gerados por produtos químicos inorgânicos foram removidos em grandes proporções através do controle de ar residual e tratamento de efluentes, chegando a reduções de impacto de mais de 98% em algumas categorias.	-
(Ros-Dosdá et al., 2018a)	-	Etapas de fabricação.	Produção e consumo de gás natural na fabricação de ADP-f e GWP; esmaltes para ADP, AP, EP e POCP; produção de eletricidade e consumo para ODP e ADP-f; distribuição para AP e POCP e matérias-primas para ODP e adesivos usados no estágio de instalação para ADP.	Nas categorias de impacto do GWP e no ADP-f: o consumo de gás natural no processo de fabricação representou mais de 70%.	Grande número de sistemas de cogeração instalados no cluster de revestimentos cerâmicos reduziram significativamente os impactos na grade de energia espanhola, especialmente nas categorias de ADP-f, AP, POCP e GWP.
(Blundo et al., 2018)	Maior impacto nos porcelanatos que nas cerâmicas porosas.	Transporte de matérias-primas (20-25% relacionado às emissões de Nox).	-	O maior impacto para todos os produtos corresponde à categoria de danos à saúde humana.	-

Cada um deles é bastante particular e segue diretrizes próprias para a realização da ACV, ainda que dentro do que as normas orientam, uma vez que a técnica permite essa flexibilidade. Apesar disso, eles apresentam semelhanças em muitos pontos e apresentam alguns resultados similares. A Tabela 6.3 apresenta comparativamente algumas das características e considerações principais que os diferenciam entre si, enquanto a Tabela 6.4 apresenta as principais conclusões levantadas.

Uma das conclusões comuns à maioria dos trabalhos é que a etapa mais crítica no que se refere ao impacto ambiental durante todo o ciclo de vida dos revestimentos cerâmicos é a produção, sobretudo a queima. Isso se deve principalmente ao elevado consumo de gás natural. Por esse motivo, muitos estudos optam por fazer uma avaliação só até o portão da fábrica, pois os revestimentos cerâmicos têm uma longa vida útil, são de fácil limpeza e manutenção e a os resíduos, no fim da vida útil, são praticamente inertes [130].

Entretanto, outras conclusões interessantes e menos esperadas também aparecem. Um estudo sobre o polo cerâmico de Sassuolo, na Itália, um dos mais importantes do mundo, concluiu que o transporte das matérias-primas até as fábricas é a etapa que causa o maior impacto ambiental [50]. Neste caso específico, atribui-se a significância desta etapa às emissões de  $\text{NO}_x$ , aliada às longas distâncias entre as minas e as fábricas, uma vez que as matérias-primas são oriundas de outras partes da Itália (Toscana, Piemonte, Sardenha) e do exterior (Alemanha, Turquia e Ucrânia). Além disso, neste mesmo estudo as categorias de impacto foram agrupadas entre saúde humana, qualidade do ecossistema e mudança climática e concluíram que a categoria de danos à saúde humana é a que sofre os maiores impactos, muito por responsabilidade da emissão de material particulado respirável.

### **6.1.1 Categorias de impacto**

As categorias de impacto são escolhas particulares de quem realiza a ACV, por este motivo, podemos identificar entre os estudos analisados, variações entre as categorias escolhidas. A Figura 6.1 identifica a frequência

das categorias presentes nos estudos analisados, sendo que algumas estão presentes em praticamente todos os estudos.

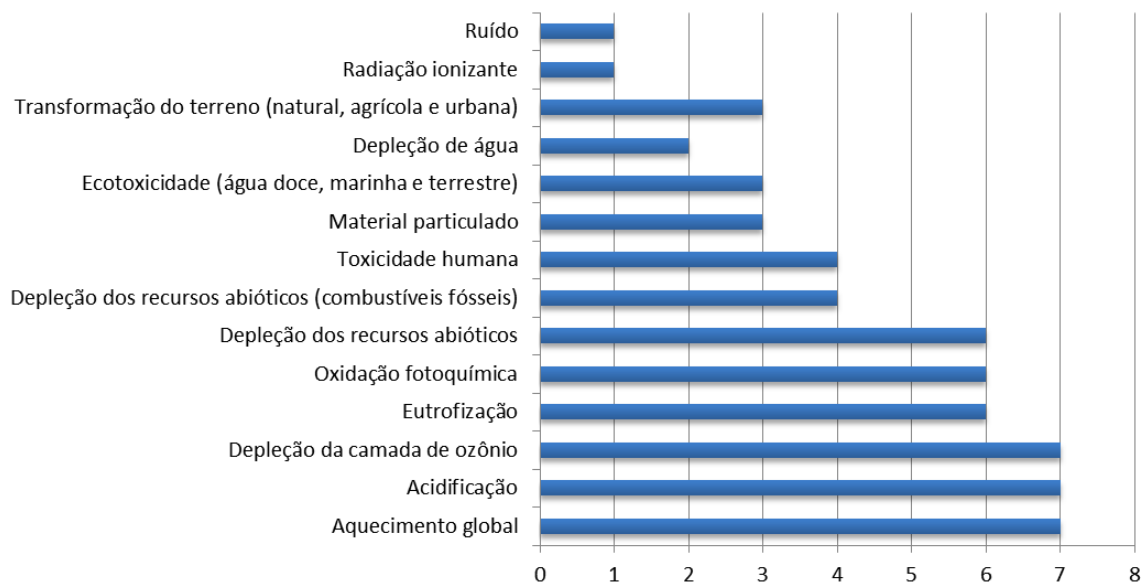


Figura 6.1 Frequência das categorias de impacto nos sete estudos analisados.

A escolha e a discussão acerca das categorias de impacto em um estudo de ACV podem determinar também os resultados obtidos. De maneira geral, categorias de impactos globais são mais comuns que aquelas relativas a impactos locais. Dentre as categorias mais comuns, o aquecimento global é sem dúvidas uma das que recebe maior atenção nos estudos, principalmente pela sua significativa contribuição para a carga ambiental global. Por este motivo, a produção e, sobretudo, a etapa de queima é considerada por quase todos os estudos a maior responsável pelos impactos ambientais (Tabela 6.4). A conclusão do estudo de Ye et al. (2018) também foge do comum às conclusões da maioria dos estudos apontando as matérias-primas do esmalte como as maiores responsáveis pelo impacto ambiental das indústrias estudadas. Isto porque, apesar de essas matérias-primas não afetarem diretamente o aquecimento global, causam grandes prejuízos às outras categorias, representando mais de 50% na maioria delas [55]. O estudo de Ye et al. (2018) também conclui que, no que se refere ao clima, as emissões diretas ao ar são as mais relevantes, com destaque para o CO<sub>2</sub>.

Fica claro, portanto, que a definição das categorias pode afetar os resultados da ACV. As categorias mais comuns têm grande importância, mas não são as únicas relevantes. Almeida et al. (2016) [24] e Ros-Dosdá et al. (2018a) [25] classificam as etapas mais críticas para cada impacto, o que permite um detalhamento muito mais completo de todo o sistema. Entretanto, os dois estudos consideram a produção como uma etapa única, o que impede que se possa identificar a contribuição de cada uma das etapas do processo produtivo, informação importante para nortear a tomada de decisão visando minimizar os impactos ambientais do processo de fabricação.

### **6.1.2 Potencial de melhoria ambiental**

Alguns autores sugerem que as melhorias devem ser encontradas em uma redução do consumo de energia térmica e na pesquisa de matérias-primas com menos poluentes potenciais [43], todavia, sem direcionar as sugestões para atitudes efetivas.

Mais concretamente, Peng et al. (2012) [131], ao desenvolver um estudo de emissões de CO<sub>2</sub> nas indústrias de revestimentos cerâmicos da cidade chinesa de Foshan, conclui, em consonância com os casos europeus, que as etapas mais significativas para tais emissões são a queima seguida da atomização. Para estas etapas em específico, as soluções sugeridas são: substituição do carvão pelo gás natural, melhoria da eficiência energética, aceleração do ciclo de queima e/ou redução da temperatura, aplicação de tecnologia de secagem por micro-ondas, reciclagem do ar quente da torre de secagem.

Também na realidade chinesa, Ye et al. (2018) sugere como melhorias:

- A implementação de reciclagem de resíduos sólidos, como os resíduos de polimento e de esmalte;
- Uso de equipamentos de tratamento de resíduos (por exemplo, dessulfurização para controle de SO<sub>2</sub>, retirada de poeira para controle de partículas, tratamento de efluentes);

- Substituição da geração de eletricidade baseada em carvão, principal responsável pela energia térmica na China, por outro método de geração. A sugestão neste caso foi pela hidroelétrica.

Como a indústria chinesa tem características muito diversas da brasileira, algumas das sugestões não se aplicam. No que diz respeito à energia térmica e elétrica especificamente, o Brasil apresenta a vantagem de já utilizar os meios sugeridos pelos estudos chineses, ou seja, gás natural e hidroelétricas. O uso de secagem por micro-ondas também não se aplica à realidade brasileira atual, pois não é economicamente viável.

Em Portugal, após o desenvolvimento da ACV do setor [24], as seguintes ações foram propostas:

- Recuperação do calor do forno para as zonas de pré-aquecimento;
- Recuperação de calor para os secadores;
- Modernização do sistema de iluminação, a fim de reduzir o consumo de eletricidade;
- Substituição de matérias-primas pelas locais;
- Otimização das curvas de aquecimento;
- Uso de equipamentos adicionais para redução de emissões atmosféricas (filtros).

Focados na necessidade de redução das emissões de carbono, Ros-Dosdá et al. (2018b) [130] apontam alternativas em: design de produto, por meio da redução na quantidade de esmalte ou frita e/ou da espessura da peça; processos de produção, em que foram analisados a preparação de matérias-primas por via seca e o uso de tecnologias de eficiência energética implementadas em secadores e fornos; uso de fontes de energia renováveis, como eólica, solar, hidroelétrica, biomassa, etc.

De maneira geral, as principais propostas de melhoria que a literatura apresenta a partir dos dados de ACV levantados [24,25,29,55,130,131] são apresentadas na Figura 6.2. As sugestões podem ser agrupadas em três grandes grupos: o primeiro e mais manifesto, a atuação nas questões energéticas direta ou indiretamente, tanto térmica quanto elétrica; o segundo

referente à questão direta dos resíduos; e o terceiro relativo às matérias-primas.

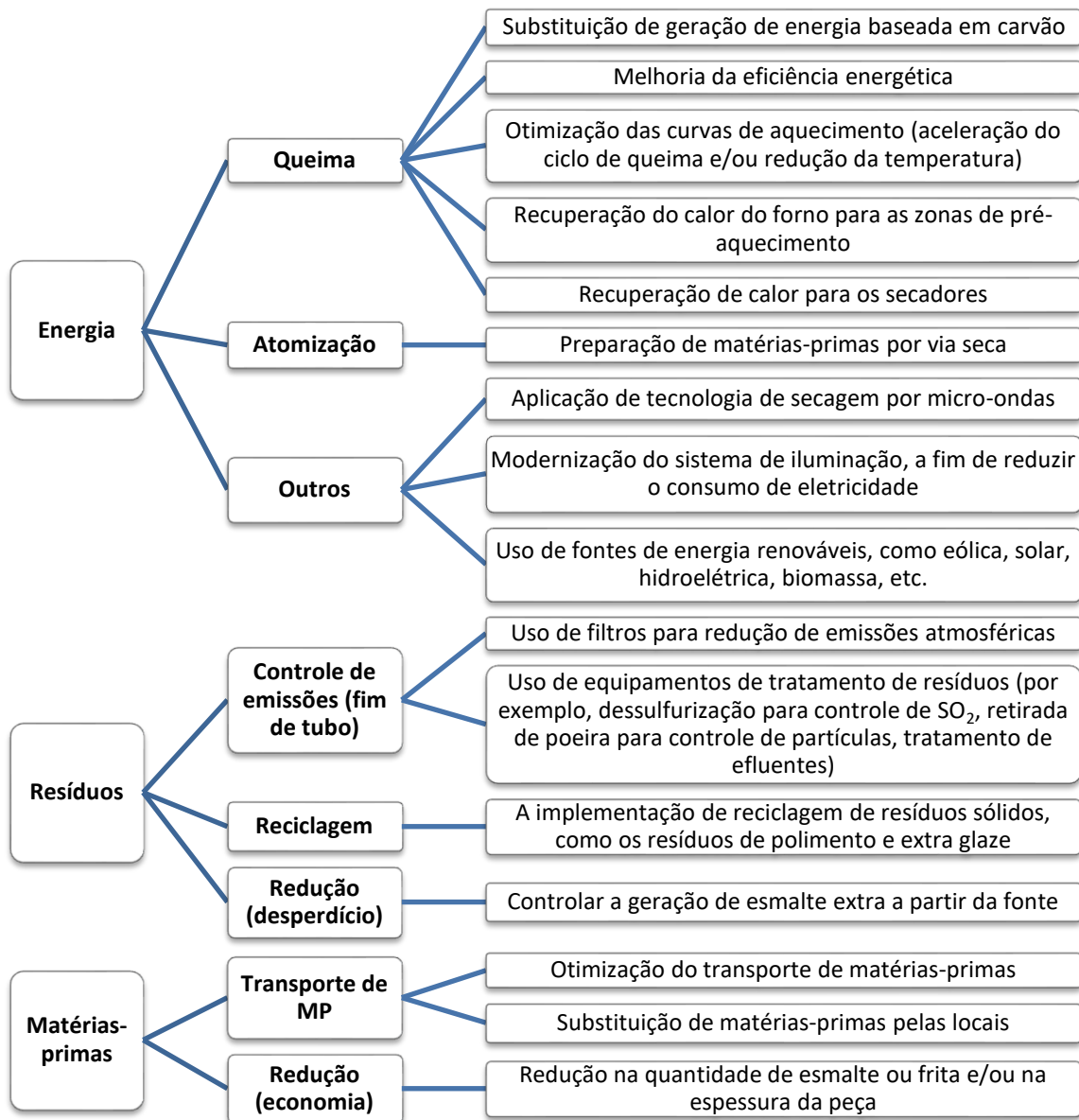


Figura 6.2 Principais sugestões de melhoria ambiental presentes na bibliografia, agrupadas por motivação principal.

Como esperado, as propostas relacionadas aos fatores energéticos são a maioria e recorrentes entre os estudos. Uma vantagem do mercado espanhol neste sentido é a presença de cogeração para a rede, já consolidada no país [25].

A discussão sobre resíduos engloba três ações. A primeira está relacionada às conhecidas tecnologias de “fim de tubo”, tecnologias ambientais convencionais que trabalham principalmente o tratamento de resíduos e das emissões geradas em um processo produtivo. Portanto a intervenção é feita apenas no final do processo. A segunda é a reciclagem dos resíduos gerados no processo produtivo. A terceira é a ação no processo visando à redução dos resíduos. Sob o ponto de vista da efetividade da redução do impacto ambiental, a terceira ação é a mais interessante, pois as demais buscam apenas uma remediação.

Dentre as propostas, algumas já foram implementadas em algumas fábricas brasileiras através de ações como: recuperação de energia térmica dos fornos, uso de filtros para controlar as emissões de flúor, reciclagem dos resíduos do processo no próprio processamento de nova massa cerâmica ou redução de espessura das placas. Além destas, outras que não apareceram entre as propostas, como reuso de efluentes industriais tratados, uso de impressão jato de tinta com economia de pigmentos em relação a outras técnicas ou implementação de novo sistema de impressão nas embalagens também são citadas pelas empresas como ecoinovações [132].

Essas inovações em clusters cerâmicos brasileiros ainda são impulsionadas principalmente por legislação específica e exigências do mercado [132] e, as reduções efetivas dos impactos potenciais não costumam ser devidamente quantificadas.

Diante de muitas propostas já implementadas, em maior ou menor nível, cabe a reflexão: quais serão as mudanças mais efetivas para o desenvolvimento sustentável do setor? Alguns apostam para a inovação radical dos revestimentos cerâmicos através da agregação de mais tecnologia. Alguns exemplos dessas inovações são as placas com células fotovoltaicas na superfície, capazes de suprir parte da demanda de energia de um edifício, placas com superfícies com nanoestruturas que permitem converter o poluente  $\text{NO}_x$  em  $\text{NO}_3$ , contribuindo para a diminuição das concentrações de  $\text{NO}_x$  da atmosfera, e revestimentos com superfície autolimpante, também baseado em nanotecnologia.



Outros projetos estão menos vinculados aos produtos propriamente dito e dizem respeito a projetos arquitetônicos, como fachadas ventiladas, a fim de manter a temperatura reduzida nos edifícios, pisos elevados que permitem a instalação de tubulações e sistemas de captação de águas pluviais ou estratégias estéticas para reduzir o consumo de argamassa. Todas essas ações contribuem para reduzir os impactos ambientais e a melhoria do meio ambiente e sua potencial contribuição nesse sentido pode ser determinada através da avaliação do ciclo de vida das edificações.

Além das mudanças já implementadas, é oportuno avaliarmos a aplicabilidade dessas recomendações à indústria brasileira que tem peculiaridades que a diferenciam consideravelmente dos polos produtores de outros países. Portanto, outras características das empresas nacionais que se relacionam diretamente com as principais sugestões já apresentadas até aqui são discutidas a seguir.

### **6.1.3 O cenário brasileiro**

Os escassos estudos brasileiros concordam em grande parte com os resultados e conclusões encontrados em outros países pelo mundo, discutidos anteriormente. O gás natural, combustível dos fornos, e o transporte de matérias-primas são apontados como responsáveis pelos maiores impactos ambientais do processo produtivo [36]. Vieira et al. (2017) [37], por outro lado, em consonância com Ye et al. (2018) [55], destacam o esmalte como indicador mais impactante, pela sua significância em cinco das seis categorias analisadas. Sendo assim, as sugestões também giram em torno da maior eficiência na geração de ar quente, redução da perda de material no processo, aperfeiçoamento dos parâmetros operacionais, substituição do combustível para fontes mais limpas e substituição de metais pesados nas composições dos esmaltes.

Entretanto, ambos os estudos brasileiros citados analisam produtos fabricados pelo processo de via úmida, quando, no entanto, o Brasil produz revestimentos cerâmicos majoritariamente pelo processo de via seca, cerca de

70% da produção [19]. Ou seja, as conclusões resultantes de estudos que não levem em consideração a via seca não podem ser vistas como representativas e aplicáveis à indústria brasileira de revestimentos cerâmicos como um todo.

Enquanto o cluster espanhol tem como vantagem o sistema de cogeração instalado em grande parte das fábricas [25], que ajuda a reduzir os impactos, a via seca é a peculiaridade brasileira que já tem sido reconhecida como uma alternativa para a redução no consumo de energia e água [133]. A grande diferença entre estas duas vias de produção está na moagem. Na via úmida ela é feita com adição de água, o que exige a etapa posterior de atomização. Neste processo, a água inserida na moagem é retirada, permitindo a formação de grânulos esféricos, importante para a fluidez da massa na etapa seguinte. Entretanto, isto é feito por meio de energia térmica, gerada a partir de gás natural. Na via úmida a etapa de atomização é responsável por cerca de 39% do consumo térmico total do processo produtivo, o que conseqüentemente o faz também responsável por grande parte das emissões [20]. Quando comparadas as duas rotas de fabricação quanto às emissões de CO<sub>2</sub>, constata-se que a via seca praticada no Brasil emite à atmosfera quase 50% a menos de CO<sub>2</sub> por tonelada de produto em relação à via úmida [20]. Três fatores determinam esta importante redução:

- A via seca dispensa a etapa de atomização
- Utiliza ciclos de queima mais curtos
- Utiliza matérias-primas com baixos teores de carbonatos (muito presentes nas matérias-primas espanholas e nas formulações de monoporosas)

Outra peculiaridade da indústria brasileira é o fato de que, como pode ser visto na Figura 6.3, as jazidas de matérias-primas utilizadas nas massas de via seca da região de Santa Gertrudes, principal pólo cerâmico brasileiro, estão relativamente próximas das unidades fabris, em um raio de menos de 10 km e no máximo 35 km das fábricas, em média [134]. Por esta razão, os impactos associados ao transporte de matérias-primas são reduzidos consideravelmente.

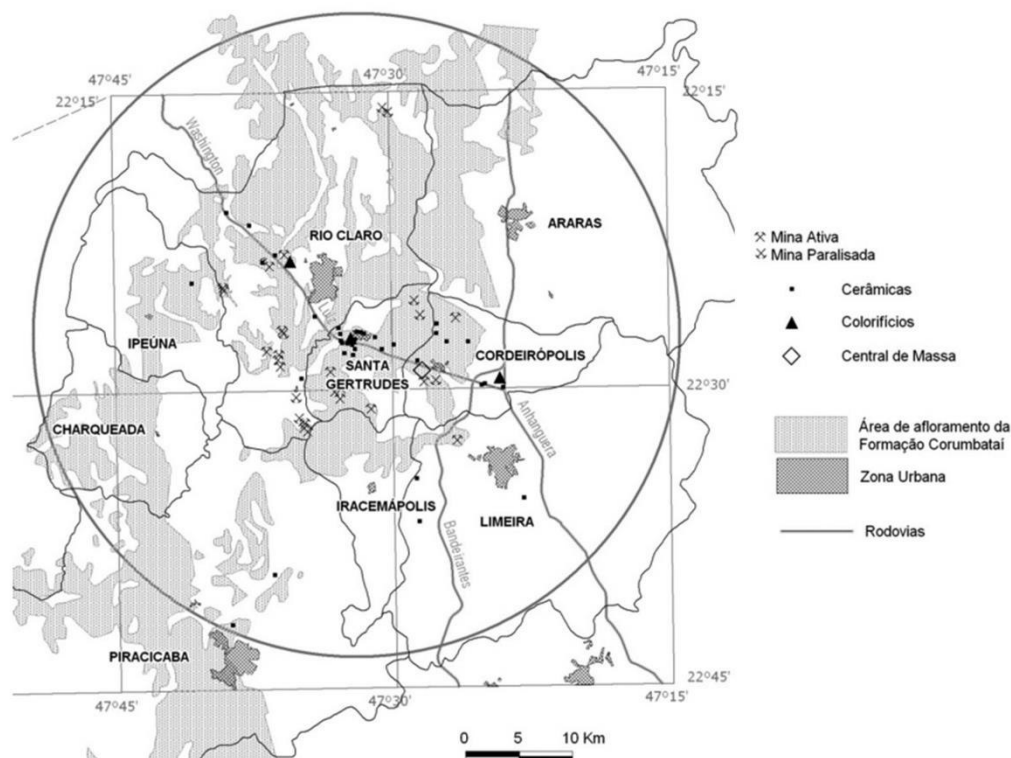


Figura 6.3 Polo de Santa Gertrudes: Perímetro de abrangência e distribuição das principais unidades produtivas. Adaptado de [135].

A importância desta redução é ainda mais ressaltada retomando os resultados do estudo recente do polo de Sassuolo na Itália, que concluiu que o transporte das matérias-primas até as empresas era o fator que mais impactava o meio ambiente. Cabe mencionar que, no caso italiano, considerável parte das matérias-primas vem de outros países, como a Ucrânia, Turquia, etc. No Brasil, muito embora não haja um estudo de ACV que demonstre efetivamente as diferenças de impacto entre a distância percorrida pelas matérias-primas até as unidades fabris nas rotas via úmida e seca, via-de-regra, as diferenças entre as rotas são bastante consideráveis sendo as distâncias na via seca significativamente menores.

Além disso, as argilas da formação Corumbataí, utilizadas pelo polo de Santa Gertrudes, são argilas bastante fundentes, o que possibilita ciclos de queima muito curtos. A característica fundente das matérias-primas também é destacada no processo de via úmida brasileiro, que permite o uso de ciclos de queima mais curtos quando comparado ao processo espanhol [20]. Esta

característica se torna ainda mais importante em vista do fato de a grande maioria dos estudos de ACV concluírem que a etapa de queima é a maior responsável pelos impactos ambientais do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos.

Em vista de toda a discussão precedente, pode-se perceber que a fabricação de revestimentos cerâmicos no Brasil tem características muito particulares, que ainda não foram devidamente exploradas. Um estudo de Avaliação de Ciclo de Vida que leve em consideração todas estas peculiaridades pode descortinar ainda outras características não discutidas no presente trabalho.

De uma maneira geral, destacamos como características importantes do cenário brasileiro que podem contribuir para um processo mais ambientalmente amigável: a rota de fabricação por via seca, viável inclusive para fabricação de porcelanatos [129], e a exploração das matérias-primas fundentes, com vistas a reduções da etapa de queima. Ambas atuam no grupo de maior destaque nas sugestões de melhoria ambiental, referente à questão energética (Figura 6.2). As indústrias que fabricam por via seca têm, sob o ponto de vista ambiental, pelo menos três grandes e importantes vantagens em relação à via úmida: 1) a inexistência dos atomizadores, responsáveis por cerca de 39% do consumo de gás natural; 2) a proximidade das jazidas em relação às unidades fabris, peculiaridade do Polo de Santa Gertrudes que não necessariamente se aplica a outras regiões, e 3) ciclos rápidos, devido às características das argilas da formação Corumbataí. Além disso, o consumo de água, e consequente contaminação da mesma, é substancialmente menor na via seca [20,133].

## 6.3 Segunda etapa

### 6.3.1 Massa padrão

Nesta etapa do trabalho, a fim de estudar a redução da temperatura de queima de porcelanatos a partir da adição de fundentes enérgicos, partiu-se de uma massa padrão industrial, chamada de STD. Para tanto, o primeiro passo foi conhecer suas características, sobretudo, de vitrificação.

Depois de preparada, conforme indicações do capítulo 5, sua curva de gresificação (Figura 6.4) mostra que a absorção de água menor que 0,5%, bem como a densificação máxima foram atingidas à temperatura de 1215 °C, a qual foi tomada então como temperatura de queima desta massa.

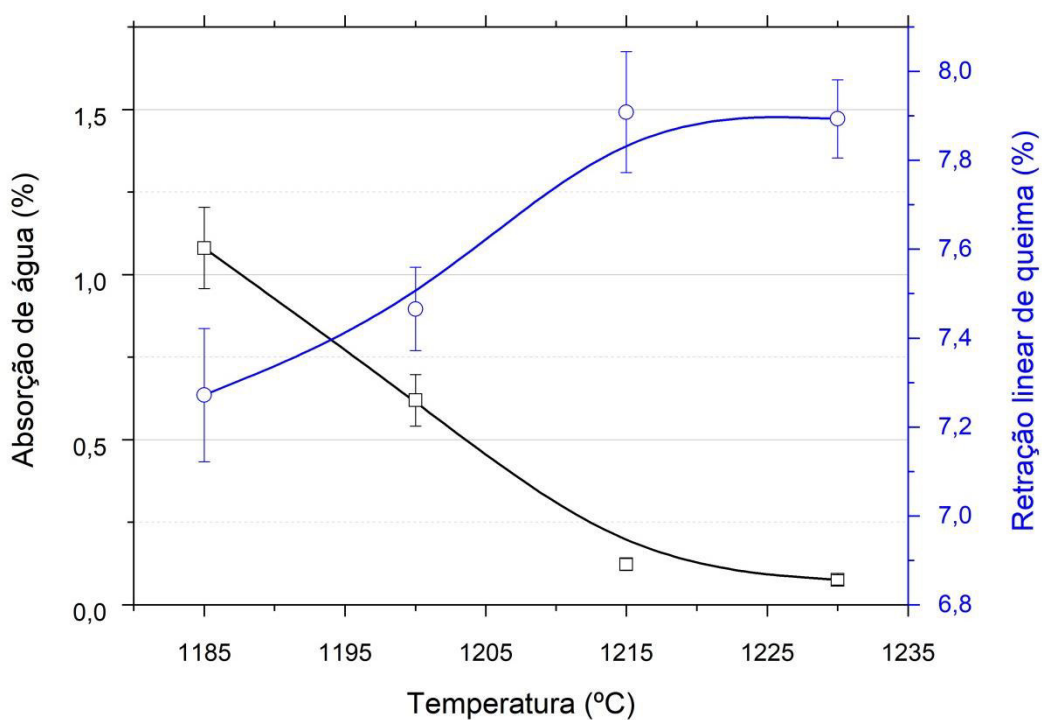


Figura 6.4 Curva de gresificação da massa padrão.

Para as amostras queimadas a esta temperatura, realizou-se o DRX e a quantificação de fases, cujos resultados são apresentados a seguir na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 Composição de fases dos corpos queimados na temperatura de queima.

Fases	Fase vítrea	Quartzo	Mulita	Ortoclásio
STD (%)	64,6	27,2	7,7	0,5

Como esperado, a massa é muito rica em fase vítrea, o que quer dizer que durante a sinterização a altas temperaturas, grande quantidade de fase líquida foi formada, auxiliando no processo de vitrificação.

A composição química da fase vítrea pôde então ser estimada (

Tabela 6.6), conforme método proposto por Conte e seus colaboradores [120], descrito anteriormente. A partir dela foi também estimada a curva de viscosidade pelo modelo de Fluegel (Figura 6.5). Na temperatura de queima, a viscosidade estimada que a fase líquida apresenta é de aproximadamente 4,4, o que corrobora com a literatura que aponta que mesmo em produtos de composições e temperaturas de queima muito distintos, a sinterização por fluxo viscoso se dá a uma viscosidade crítica de 4 a 5  $\log_{10}$  Pa.s [120], ou entre 4,4–5,2  $\log_{10}$  Pa.s [136].

Como hipótese para este estudo, portanto, considera-se que atingir esta viscosidade (4,4  $\log_{10}$  Pa.s) seja fator suficiente e determinante para se atingir o comportamento desejado de sinterização para uma massa de porcelanato.

Tabela 6.6 Composição química da fase líquida da massa padrão.

	STD (%)
<b>SiO<sub>2</sub></b>	66,02
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	19,63
<b>K<sub>2</sub>O</b>	5,18
<b>MgO</b>	3,65
<b>CaO</b>	0,11
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,37
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,53
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,42
<b>MnO<sub>2</sub></b>	0,02
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,06

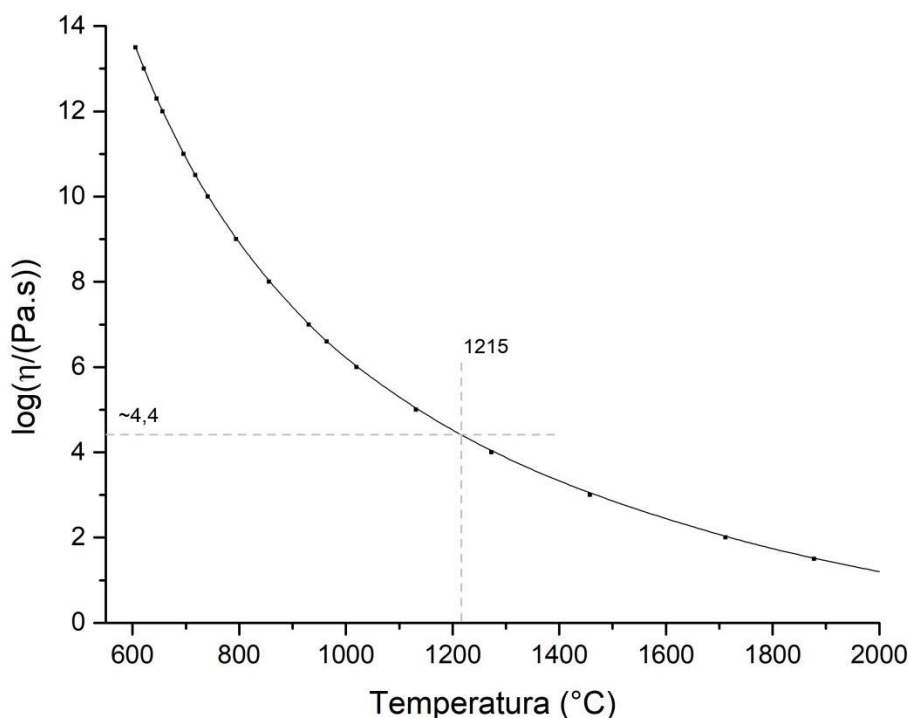


Figura 6.5 Curva de viscosidade da fase vítrea da massa padrão, segundo modelo de Fluegel, com indicações da temperatura de queima e viscosidade correspondente a ela.

### 6.3.2 Formulações

A Tabela 6.7 apresenta a análise química de todas as matérias-primas fundentes utilizadas, bem como da massa padrão. A massa padrão apresenta teores de  $K_2O$  consideráveis e nenhuma presença de  $Na_2O$ , evidenciando a escolha por fundente potássico em sua composição. O teor não muito elevado de  $Fe_2O_3$  também mostra que esta é uma massa de porcelanato de coloração não muito avermelhada, seguindo a tendência deste tipo de produto que, por aceitação de mercado, tende a ser de cor de queima mais clara.

A partir da composição química da fase líquida da massa STD, apresentada na Tabela 6.6, calculou-se, para o acréscimo de cada matéria-prima fundente, como ela afetaria esta composição. Para isso, foram feitas duas considerações:

1. Ocorre a fusão completa de cada matéria-prima fundente, isto é, todos os seus elementos são somados à composição total da fase líquida na proporção acrescida;
2. A presença do fundente não dissolve o entorno, o que quer dizer que a fase líquida inicial proveniente da massa padrão não é alterada além do acréscimo já considerado no item 1.

Tabela 6.7 Análise química da massa padrão e matérias-primas fundentes.

	STD	Wollastonita	Ulexita	Colemanita	Diopsídio	Fonolito	Espodumênio
<b>P. F.</b>	0,11	5,77		0,01	0,36	5,77	3,37
<b>SiO<sub>2</sub></b>	71,36	46,48	19,64	12,7	55,62	50,42	63,16
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>			<b>27,82</b>	<b>56,66</b>			
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18,51	0,37	6,84	2,12	3,1	20,9	27,45
<b>Na<sub>2</sub>O</b>		0,02	<b>12,01</b>	3,7	0,54	<b>10,4</b>	0,18
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>3,32</b>	0,08	1,52	0,48	1,02	<b>4,33</b>	0,14
<b>MgO</b>	0,01	0,9	3,96	0,69	<b>17,53</b>	1,14	0,49
<b>CaO</b>	0,17	<b>45,65</b>	<b>24,76</b>	<b>20,16</b>	<b>20,69</b>	1,51	0,03
<b>Li<sub>2</sub>O</b>							<b>4,04</b>
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,24					0,11	
<b>BaO</b>						0,07	
<b>SrO</b>						0,11	
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,98	0,01	0,69		0,04	0,33	0,05
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,19	0,35	2,51	0,61	0,65	3,66	0,68
<b>MnO<sub>2</sub></b>	0,01					0,32	0,01
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,04	0,1			0,06	0,07	0,04
<b>SO<sub>3</sub></b>			0,17			0,23	

O objetivo inicial era atingir uma redução de 30 °C na temperatura de queima da massa. Fixada a temperatura de queima desejada e a viscosidade necessária, ajustou-se o acréscimo necessário de cada fundente para atingi-las, utilizando para tanto o modelamento de Fluegel (Figura 6.6). As formulações definidas são apresentadas mais uma vez na Tabela 6.8, onde se



encontram os fundentes utilizados, a porcentagem de acréscimo em cada caso e a nomenclatura utilizada.

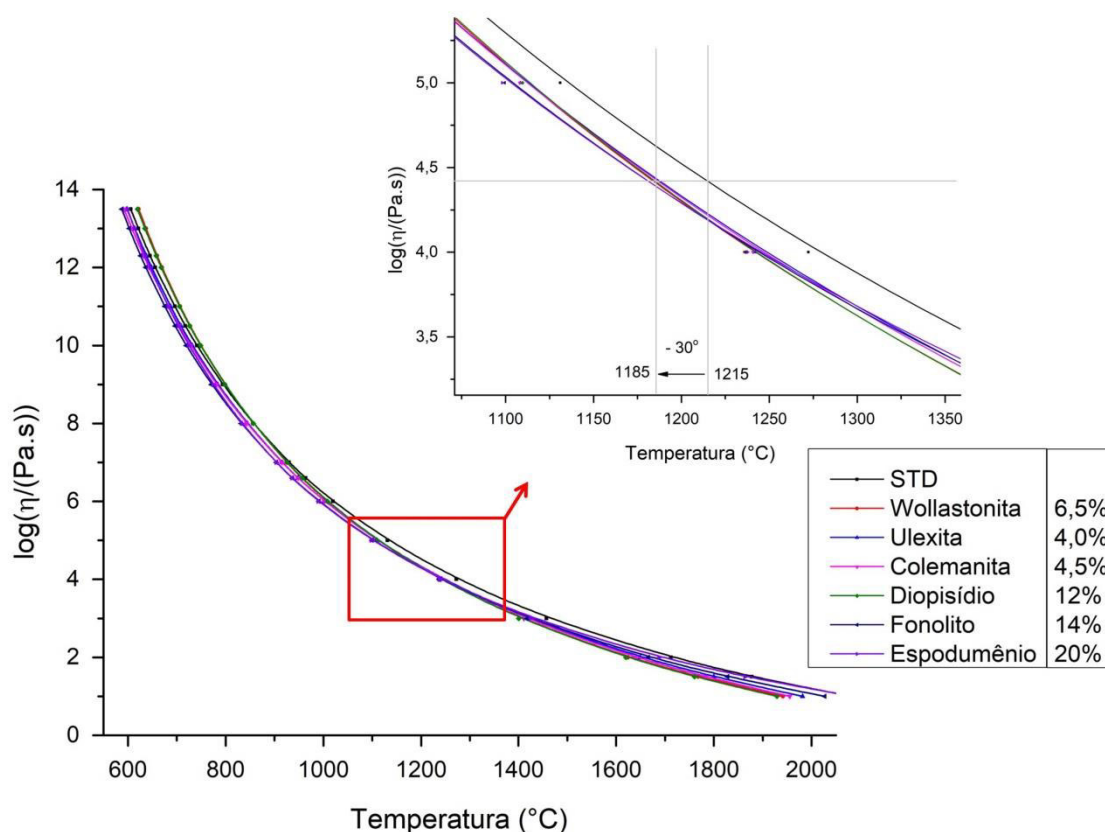


Figura 6.6 Curvas comparativas de viscosidade de acordo com o modelo de Fluegel, entre as formulações padrão e fundentes estabelecidas, mostrando, para a mesma viscosidade, a redução esperada na temperatura de queima.

Tabela 6.8 Formulações.

Nome	Fundente	Massa atomizada (%)	MP Fundente (%)
STD	-	100	-
W6,5	Wollastonita	93,5	6,5
U4,0	Ulexita	96,0	4,0
C4,5	Colemanita	95,5	4,5
D12	Diopsídio	88,0	12
F14	Fonolito	86,0	14
E20	Espodumênio	80,0	20

As composições estimadas das fases líquidas são apresentadas na Tabela 6.9, com destaque para os óxidos modificadores responsáveis por sua ação fundente.

Tabela 6.9 Composição química estimada para a fase vítrea das formulações.

	STD	W6,5	U4,0	C4,5	D12	F14	E20
SiO <sub>2</sub>	66,02	64,95	64,17	63,64	64,82	64,32	65,94
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			<b>1,11</b>	<b>2,63</b>			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,63	18,38	19,12	18,85	17,65	20,01	21,41
Na <sub>2</sub> O			<b>0,48</b>	0,17	0,07	<b>1,56</b>	0,04
K <sub>2</sub> O	5,18	4,85	5,04	4,97	4,68	<b>5,10</b>	4,18
MgO	3,65	3,48	3,67	3,52	<b>5,33</b>	3,31	3,02
CaO	0,11	<b>3,26</b>	<b>1,10</b>	<b>1,04</b>	<b>2,60</b>	0,32	0,09
Li <sub>2</sub> O							<b>0,84</b>
ZrO <sub>2</sub>	0,37	0,35	0,36	0,36	0,33	0,34	0,30
BaO						0,01	
SrO						0,02	
TiO <sub>2</sub>	1,53	1,43	1,50	1,46	1,35	1,37	1,23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,42	3,22	3,38	3,29	3,09	3,49	2,88
MnO <sub>2</sub>	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
SO <sub>3</sub>			0,01			0,03	

Algumas matérias-primas fundentes apresentam quantidades expressivas dos óxidos modificadores que aportam, como é o caso do boratos. Outras, como o espodumênio, são mais pobres neste aporte e, por este motivo, exigem maior quantidade.

Cabe ressaltar, que além dos óxidos de interesse, cada matéria-prima traz consigo uma composição própria, carregada de outros elementos que não podem ser isolados, nem tampouco desconsiderados, o que torna o processo bastante complexo.

De maneira geral, o acréscimo de cada óxido modificador é pequeno, o que deixa claro o poder fundente deles, uma vez que pequenas quantidades parecem suficientes para ganhos expressivos na sinterização.

Estabelecidas as formulações, seguiu-se para as etapas de caracterização.

### 6.3.3 Características antes da queima

Os resultados da caracterização antes da queima são resumidos na Tabela 6.10.

Evidenciando as diferenças de compactidade, a pressão de prensagem foi adaptada para cada formulação, a fim de se atingir densidade aparente a verde similar para todas as amostras. Isto porque, partindo de densidade a cru similar, a microestrutura inicial também é similar, o que neutraliza seu efeito sobre a evolução da mesma.

Tabela 6.10 Resumo do resultados da caracterização das amostras antes da queima.

	<b>STD</b>	<b>W6,5</b>	<b>U4,0</b>	<b>C4,5</b>	<b>D12</b>	<b>F14</b>	<b>E20</b>
Pressão de prensagem (Kg.f/cm <sup>2</sup> )	380	360	440	500	350	500	310
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1,95 ± 0,01	1,95 ± 0,01	1,95 ± 0,01	1,94 ± 0,01	1,95 ± 0,01	1,94 ± 0,01	1,95 ± 0,01
Retração linear de secagem (%)	0,02 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,15 ± 0,02	0,22 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,07 ± 0,01	0,03 ± 0,01
Módulo de ruptura à flexão seco (Kg.f/cm <sup>2</sup> )	47 ± 3	43 ± 3	66 ± 3	64 ± 5	34 ± 2	33 ± 3	35 ± 3

A retração linear de secagem e o módulo de ruptura à flexão diferem entre as massas, mesmo elas apresentando volume de poros de mesma magnitude. Os boratos ganharam em resistência à verde, enquanto formulações com diopsídio, fonolito e espodumênio foram prejudicadas.

### 6.3.4 Características após a queima

#### 6.3.4.1 Curvas de gresificação

O comportamento durante a queima das seis formulações foi avaliado mediante o levantamento das curvas de gresificação, diagramas de absorção de água e retração linear em função da temperatura de queima. Os resultados, apresentados em comparação com as curvas STD, da Figura 6.7 a Figura 6.12, evidenciam as temperaturas de queima de cada massa como aquela em que as exigências normativas foram atingidas ( $AA < 0,5\%$ ). Eles indicam que na adição de todos os fundentes ocorreu redução expressiva da temperatura de queima, igual ou superior aos  $30^\circ$  esperados.

As duas primeiras curvas apresentadas, W6,5 (Figura 6.7) e D12 (Figura 6.8), atingiram a temperatura de queima em  $1185^\circ\text{C}$ , ou seja, cumpriram com o comportamento previsto pelo modelo de Fluegel, atingindo exatamente a meta de redução de temperatura de queima. As duas seguintes, F14 (Figura 6.9) e E20 (Figura 6.10), foram um pouco além do esperado. Com o acréscimo de 14% de fonolito e 20% de espodumênio à massa padrão, a temperatura de queima caiu de  $1215^\circ\text{C}$  para  $1170^\circ\text{C}$ , atingindo, portanto, uma redução de  $45^\circ$ . Apesar de não cumprir exatamente com o previsto, a diferença não é tão significativa e pode-se considerar que o modelo foi capaz de prever seu comportamento de maneira aproximada.

Os boratos, U4,0 (Figura 6.11) e C4,5 (Figura 6.12), entretanto, apresentaram comportamento muito distante do previsto pelo modelo de Fluegel. 4% de ulexita adicionada à massa STD reduziu a temperatura de queima para  $1140^\circ\text{C}$ , uma redução total de  $75^\circ$ . Com 4,5% de colemanita a temperatura atingiu queda de  $90^\circ\text{C}$ . Isto evidencia o poder dos boratos como fundentes altamente enérgicos.

Seu comportamento fundente peculiar já é bastante conhecido [88,94,127], mas ainda segue como uma incógnita conhecida [103]. Desde a conhecida anomalia bórica em vidros de boratos e a zona de imiscibilidade das fases vítreas, ambos com influência direta na viscosidade, até Lakatos et al. (1972) percebia-se que seus efeitos não se enquadravam no padrão, exigindo investigação mais atenta e individualizada [114]. Zanelli et al. (2019), vincula a

queda de viscosidade nos boratos à variação da razão de formadores de rede [94].

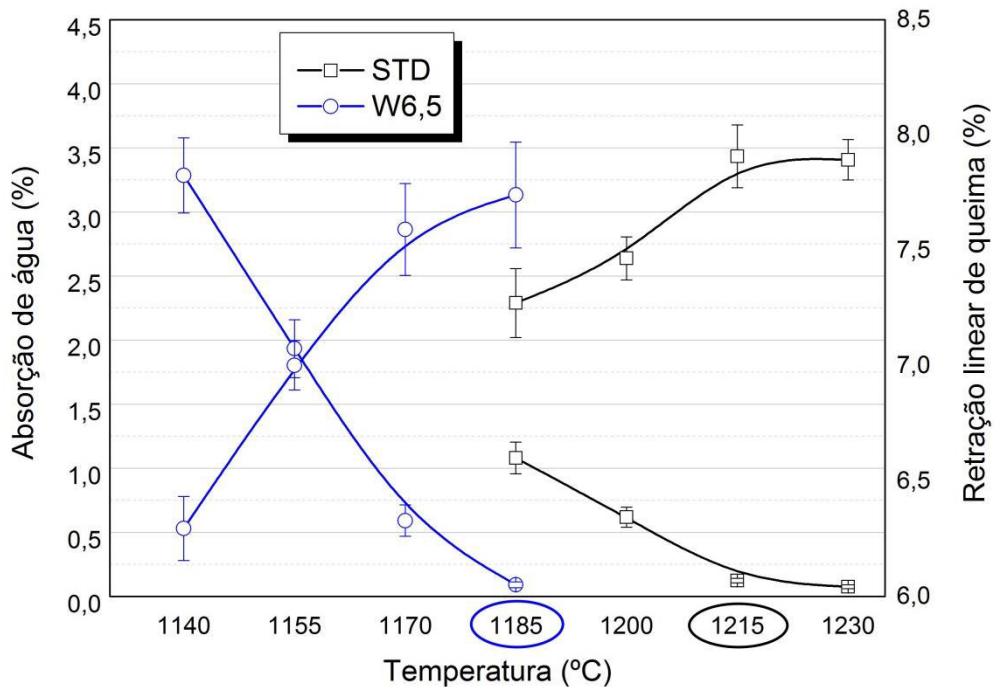


Figura 6.7 Curvas de gresificação comparativas W6,5 e STD.

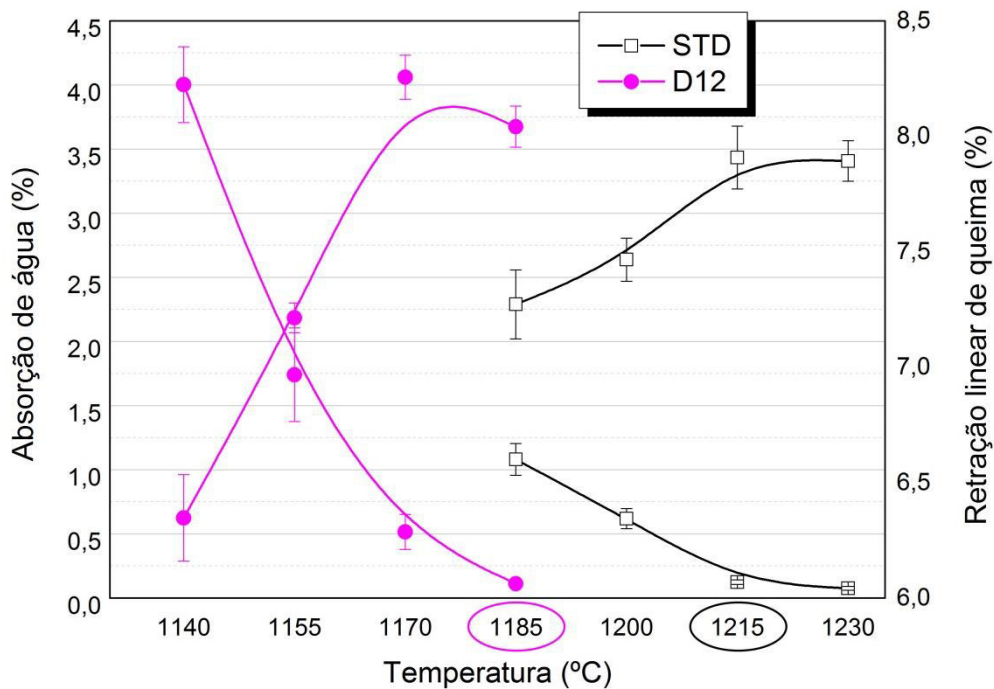


Figura 6.8 Curvas de gresificação comparativas D12 e STD.

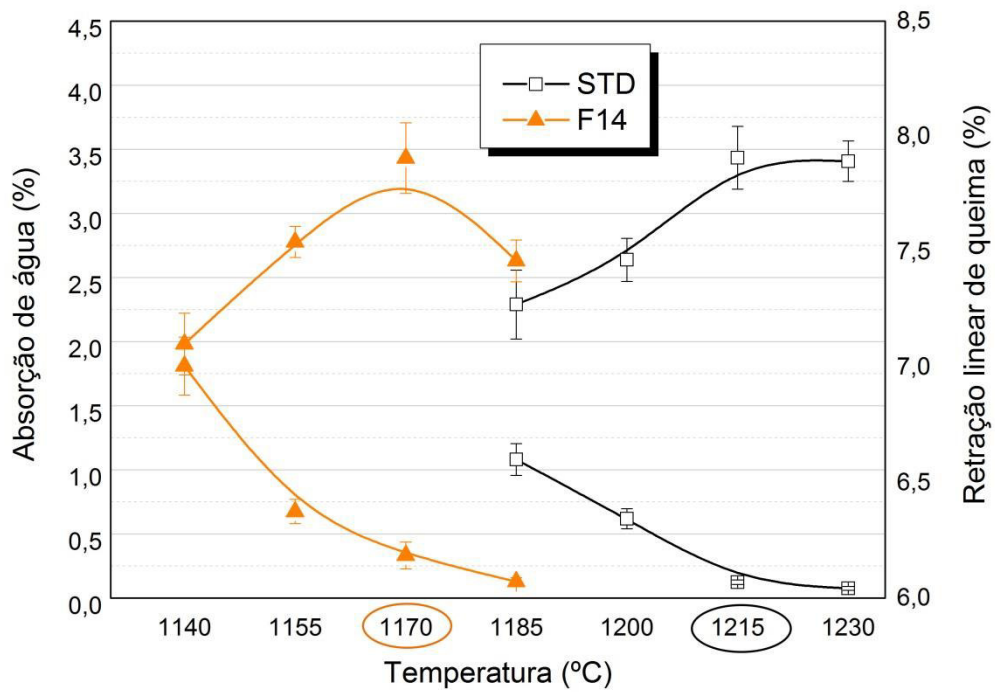


Figura 6.9 Curvas de gresificação comparativas F14 e STD.

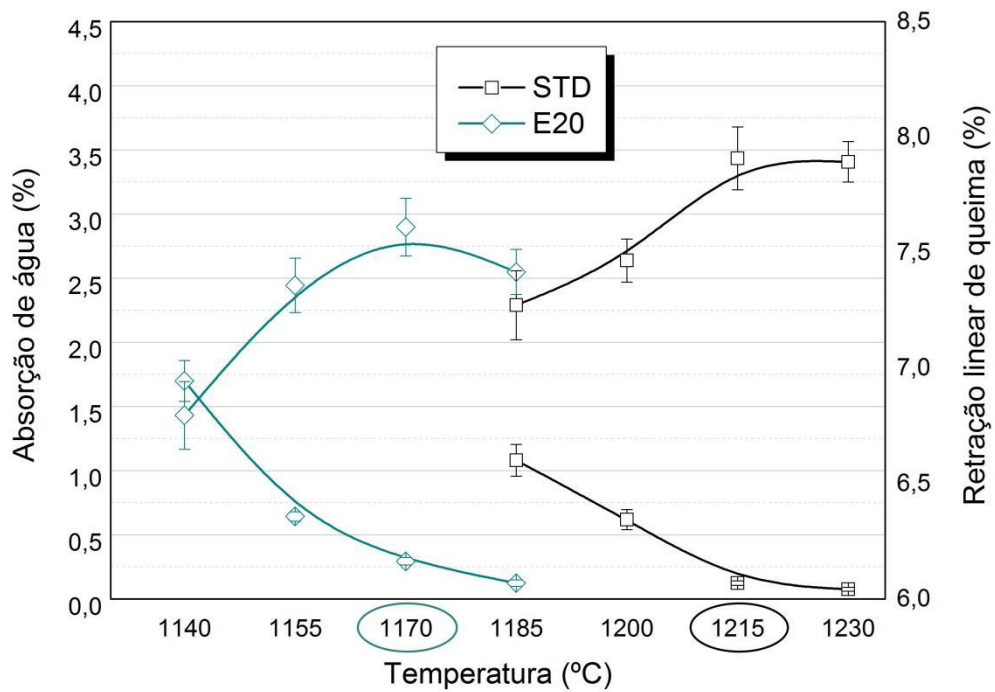


Figura 6.10 Curvas de gresificação comparativas E20 e STD.

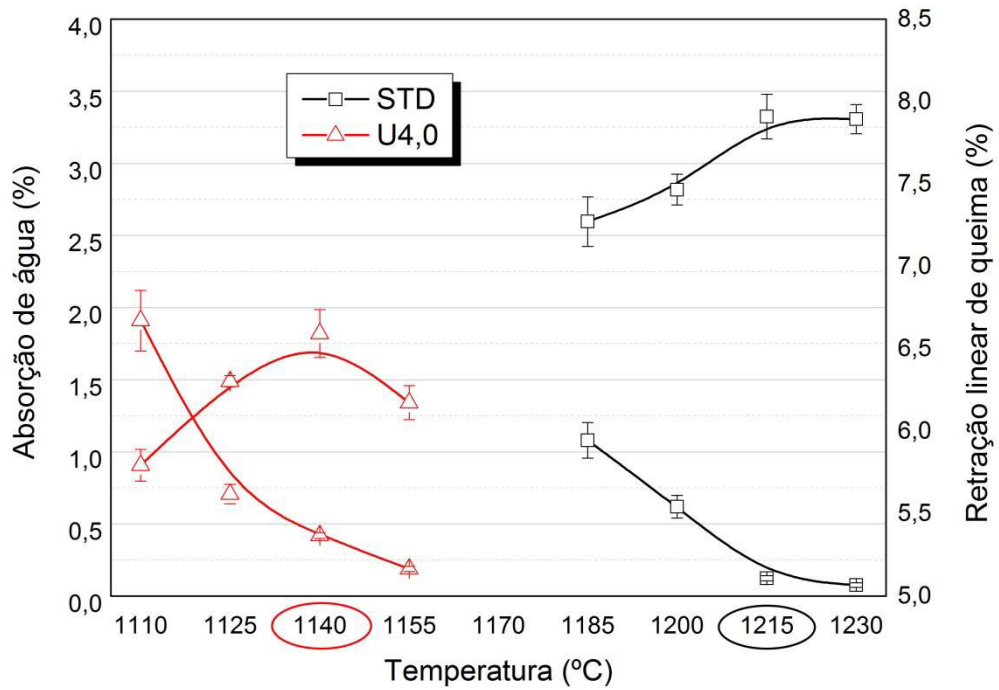


Figura 6.11 Curvas de gresificação comparativas U4,0 e STD.

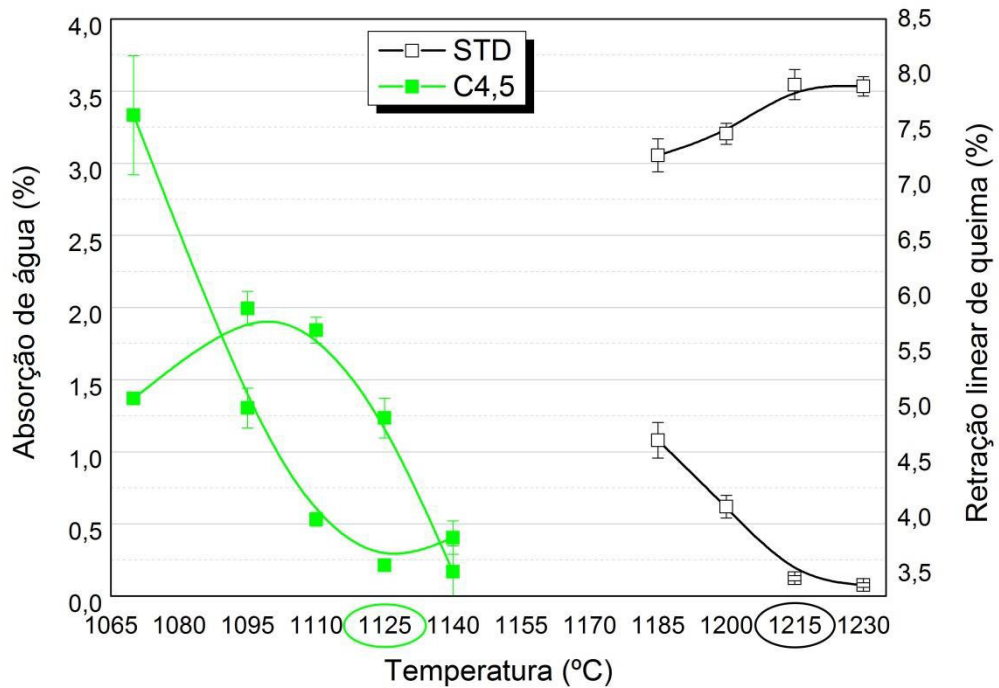


Figura 6.12 Curvas de gresificação comparativas C4,5 e STD.

### 6.3.4.1.1 Sobrequeima

Apesar de uma redução expressiva de temperatura de queima, como no caso da colemanita, aparentemente apresentar maior vantagem, a cinética de sinterização foi muito alterada. Uma curva de gresificação de porcelanatos, com indicação das temperaturas típicas em comportamento padrão é apresentada na Figura 6.13.

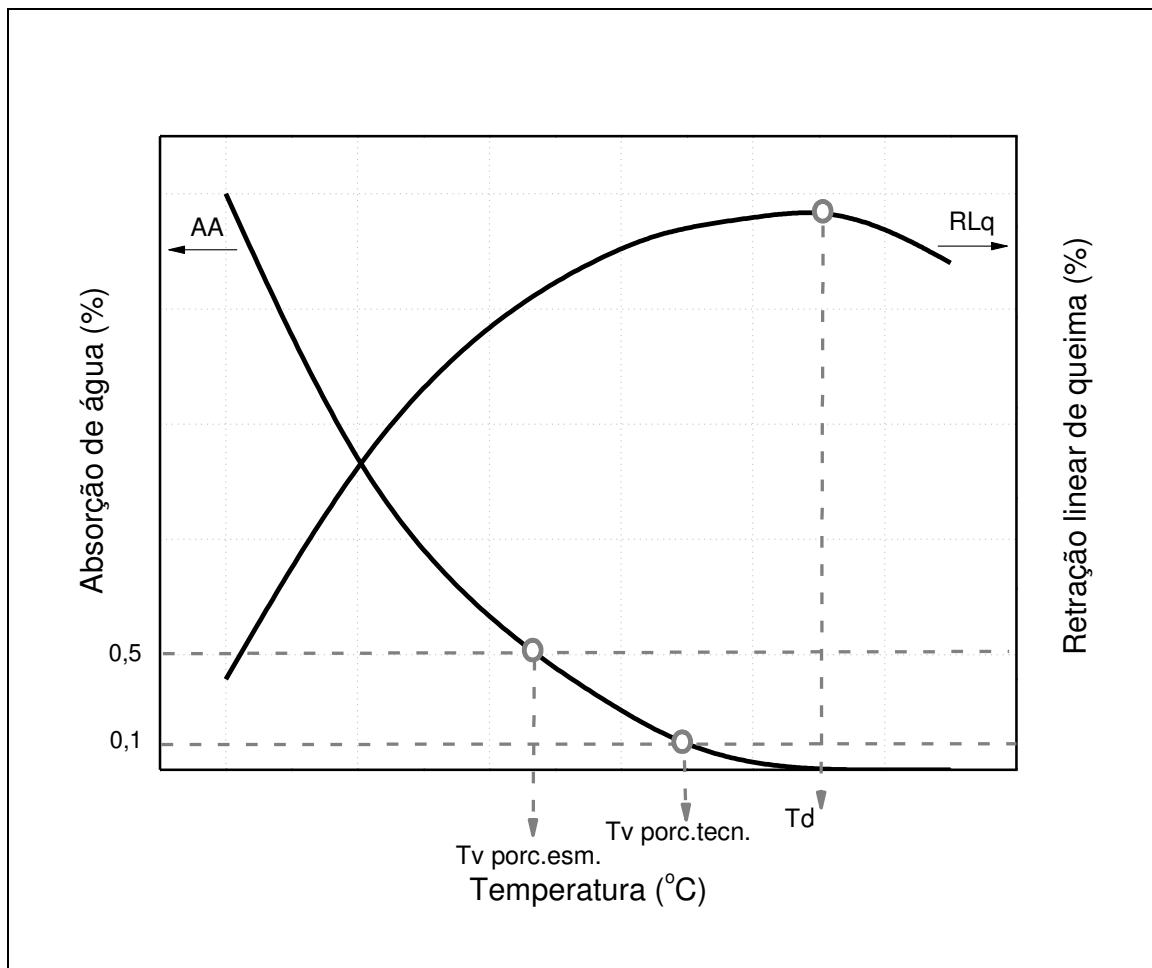


Figura 6.13 Representação da curva de gresificação de uma massa de porcelanato, com indicações das temperaturas de máxima densificação ( $T_d$ ) e de vitrificação ( $T_v$ ) para porcelanato esmaltado e técnico [102].

No caso da formulação C4,5, a queima muito acelerada pela fase líquida abundante em temperatura muito baixa, não dá condições de desenvolvimento



homogêneo da microestrutura. Sua curva de gresificação apresentou característica de sobrequeima, isto é, a temperatura de máxima densificação ( $T_d$ ) foi atingida antes da absorção de água chegar ao valor requerido de 0,5% ( $T_v$ ), invertendo o posicionamento das curvas. Como indicado na Figura 6.12, quando esta absorção é alcançada, a peça já sofre processo de inchamento, causado pela expansão dos gases aprisionados no interior dos poros fechados em temperaturas elevadas. Este fenômeno prejudica a peça em diversos aspectos, como estético, dimensional, além dos tecnológicos, uma vez que pode comprometer sua resistência ao manchamento no caso de produtos polidos e resistência mecânica pelo aumento do volume dos poros.

Possíveis medidas para se evitar este problema podem encontrar-se inicialmente na redução da porcentagem de colemanita adicionada à massa, visto que seu comportamento foi muito além do previsto pelo modelo, ou, conforme proposto em estudos anteriores [102], duas principais saídas são apontadas: aumento da densidade da peça antes da queima e planejamento do desenho de curvas de queima com patamares mais longos.

#### **6.3.4.1.2 Óxidos modificadores**

Retomando as composições das fases líquidas (Tabela 6.11) conjuntamente com os resultados da queima, nota-se que as formulações que tiveram o comportamento previsto pelo modelo de Fluegel foram aquelas onde predominam os óxidos modificadores alcalinoterrosos (colunas com destaque amarelo). Aquelas onde predominam os óxidos modificadores alcalinos (colunas com destaque azul) foram as formulações em que a capacidade de sinterização foi um pouco além do previsto. Enquanto as que destoaram totalmente da previsão do modelo foram as únicas matérias-primas com aporte de  $B_2O_3$  (colunas vermelhas).

O maior efeito do espodumênio e do fonolito parecem estar associados ao aporte de íons de Li e Na à fase líquida, provocando interações mais complexas do que o modelo foi capaz de prever. Óxidos alcalinos geram oxigênios não-ponteantes na rede dos vidros, onde se localizam pontos de descontinuidade reticular, o que enfraquece a coesão e leva à diminuição da

viscosidade. Além disso, o raio e a intensidade do campo (razão entre a carga e o raio) dos cátions também estão associados à influência que exercem sobre a viscosidade [137,138].

Tabela 6.11 Composições das fase líquidas de cada formulação, separadas por cores, de acordo com os óxidos de ação fundente predominantes. As colunas amarelas os óxidos alcalinoterrosos, azul alcalinos e vermelho os boratos.

	STD	W6,5	U4,0	C4,5	D12	F14	E20
SiO <sub>2</sub>	66,02	64,95	64,17	63,64	64,82	64,32	65,94
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1,11	2,63			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,63	18,38	19,12	18,85	17,65	20,01	21,41
Na <sub>2</sub> O			0,48	0,17	0,07	1,56	0,04
K <sub>2</sub> O	5,18	4,85	5,04	4,97	4,68	5,10	4,18
MgO	3,65	3,48	3,67	3,52	5,33	3,31	3,02
CaO	0,11	3,26	1,10	1,04	2,60	0,32	0,09
Li <sub>2</sub> O							0,84
ZrO <sub>2</sub>	0,37	0,35	0,36	0,36	0,33	0,34	0,30
BaO						0,01	
SrO						0,02	
TiO <sub>2</sub>	1,53	1,43	1,50	1,46	1,35	1,37	1,23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,42	3,22	3,38	3,29	3,09	3,49	2,88
MnO <sub>2</sub>	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
SO <sub>3</sub>			0,01			0,03	

Sob as mesmas condições, a viscosidade diminui com a diminuição do raio iônico. Assim, com seu pequeno raio iônico e alto coeficiente de difusão, K, Na e Li modificam as propriedades da fase vítrea mais rapidamente e aparentam ter maior poder de redução da viscosidade.

Os óxidos alcalinoterrosos, em contrapartida, Ca e Mg presentes na wollastonita e no diopsídio, também atuam como modificadores, enfraquecendo a rede do vidro. Mas pela carga dupla que apresentam, seu efeito tende a ser reduzido quando comparado aos alcalinos, uma vez que, eles funcionam como ponte ao ligar-se a dois oxigênios [110] e por causa da maior intensidade do

campo, que melhora sua capacidade de estabilizar a carga na configuração tetraédrica [139,140].

Ainda que a presença de determinados íons direcione as discussões na busca de explicar o comportamento da viscosidade em vidros, o próprio Fluegel foi capaz de prever que o comportamento esperado pode ser distinto dependendo da composição total do vidro, o que deixa claro que a interação entre elementos também tem papel fundamental no comportamento da viscosidade [116]. Esta condição é ainda mais significativa no comportamento de massas de porcelanato, uma vez que a composição da fase vítrea não é constante como nos vidros comuns, mas dinâmica, transformada com a temperatura e toda a interação da microestrutura [103].

Além disso, a viscosidade é também dependente do tempo. As curvas de queima extremamente rápidas dos produtos de revestimentos cerâmicos não permitem que se atinja o equilíbrio, condição na qual as descrições de comportamento costuma ser feitas.

#### **6.3.4.2 Quantificação de fases**

A fim de buscar explicações para os resultados encontrados, nova quantificação de fases foi realizada a partir das amostras queimadas na temperatura de queima (Tabela 6.12). Tendo em vista a complexidade do sistema, a interação com a fase cristalina e as considerações iniciais para determinar a composição das fases líquidas, o objetivo inicial foi verificar se a composição química estimada para a fase líquida de cada formulação se aproxima da composição desenvolvida efetivamente e medida a partir da fase vítrea dos corpos queimados. Os resultados são apresentados na Tabela 6.13, com destaque para os óxidos modificadores mais responsáveis pela ação fundente em cada um.

A composição mineralógica das formulações (Tabela 6.12) indica teores distintos de fase vítrea para cada massa, indicando que algumas formulações tiveram a formação de maior volume de fase líquida durante a queima, sobretudo a formulação com fonolito (F14), enquanto outras tiveram menor volume de fase líquida, inclusive os boratos.

Tabela 6.12 Composição mineralógica das massas após a queima.

	STD	W6,5	U4	C4,5	D12	F14	E20
<b>Quartzo</b>	27,20	25,80	29,30	27,60	28,90	24,40	27,70
<b>Mulita</b>	7,70	3,90	7,00	7,00	3,70	3,60	7,90
<b>Plagioclásio</b>	0,50	3,30	1,10	1,50	1,80	0,90	
<b>K-feldspato</b>		1,40	0,70	0,80	1,00		
<b>Diopsídio</b>					2,50		
<b>Esodumênio</b>							6,90
<b>Fase vítrea</b>	64,60	65,60	61,90	63,10	62,10	71,10	57,50

Tabela 6.13 Comparação entre as composições químicas estimadas e as medidas após a queima. Destaque para os elementos responsáveis pela fundência que indicam a adequação ou afastamento da temperatura de queima prevista.

	Estimada						Medida					
	W6,5	U4,0	C4,5	D12	F14	E20	W6,5	U4,0	C4,5	D12	F14	E20
<b>Redução</b>	30°C						30°C	75°C	90°C	30°C	45°C	45°C
<b>SiO<sub>2</sub></b>	64,95	64,17	63,64	64,82	64,32	65,94	63,23	61,24	61,48	60,28	61,46	63,69
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,00	1,11	2,63	0,00	0,00	0,00	0,00	1,81	4,08	0,00	0,00	0,00
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18,38	19,12	18,85	17,65	20,01	21,41	20,02	20,01	19,08	21,21	22,83	22,17
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,00	0,48	0,17	0,07	1,56	0,04	0,00	0,78	0,27	0,10	1,97	0,07
<b>K<sub>2</sub>O</b>	4,85	5,04	4,97	4,68	5,10	4,18	4,44	5,10	4,89	4,66	4,95	4,73
<b>MgO</b>	3,48	3,67	3,52	5,33	3,31	3,02	3,47	3,91	3,63	6,01	3,10	3,48
<b>CaO</b>	3,26	1,10	1,04	2,60	0,32	0,09	3,81	1,51	1,23	2,64	0,46	0,25
<b>Li<sub>2</sub>O</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,84	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,47
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,35	0,36	0,36	0,33	0,34	0,30	0,34	0,37	0,37	0,34	0,31	0,34
<b>BaO</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
<b>SrO</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,43	1,50	1,46	1,35	1,37	1,23	1,42	1,58	1,50	1,41	1,27	1,39
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,22	3,38	3,29	3,09	3,49	2,88	3,19	3,58	3,39	3,26	3,43	3,33
<b>MnO<sub>2</sub></b>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,07	0,02
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,07
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,04	0,00

De maneira geral, as composições medidas indicam menores teores de  $\text{SiO}_2$  e maiores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . As formulações W6,5 e D12, com adição de wollastonita e dióxido de silício respectivamente, foram aquelas em que a redução prevista na temperatura de queima de  $30^\circ\text{C}$  foi exatamente a atingida. A composição da fase líquida medida para estas massas realmente não apresenta grandes variações quando comparadas às composições estimadas. Os teores de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  têm pequenas variações, as quais parecem não ser expressivas para a influência na temperatura de queima.

A formulação com fonolito (F14), que teve redução de temperatura um pouco além do esperado, apresenta pequena variação no  $\text{Na}_2\text{O}$ , o que acarretaria também em pequeno aumento na razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ . Neste caso, os resultados sugerem que a ação mais enérgica do Na tem maior influência na derrubada da temperatura de queima do que os óxidos alcalinoterrosos. Além disso, um maior volume de fase líquida pode também ter contribuído.

No caso da formulação E20 em que a redução foi de  $45^\circ\text{C}$ , como no anterior, um pouco além do previsto, existe uma pequena variação no teor de  $\text{K}_2\text{O}$ . No entanto, a adição de espodumênio foi programada por conta da adição de Li na fase líquida do porcelanato e a composição medida apresenta teor de  $\text{Li}_2\text{O}$  menor do que a composição estimada. Isto pode ser explicado pela presença de grande quantidade de espodumênio cristalizado no sistema (Tabela 6.12), o que indica que a primeira hipótese considerada, de que as matérias-primas adicionadas fundiriam totalmente incorporando-se à fase líquida, não é válida. Além do caso mais expressivo do espodumênio, em outras formulações também existe a presença de fases distintas da massa padrão.

A composição química para as formulações com boratos estimou teores de  $\text{B}_2\text{O}_3$  aquém dos presentes na composição medida, sobretudo no caso da colemanita, matéria-prima que teve o efeito mais significativo na sinterização da massa padrão. A presença de  $\text{B}_2\text{O}_3$  em maiores quantidades do que o esperado sugere que a fase líquida tem maior contribuição das matérias-primas fundentes do que o previsto. Visto que a hipótese era de fusão total do

fundente, a diferença deve estar na redução da contribuição da fase líquida proveniente da massa padrão.

Entretanto, a composição química implica também em outras características da fase líquida, como viscosidade e tensão superficial. A partir do modelamento de Fluegel feito com base nas composições medidas, a Tabela 6.14 apresenta um resumo das características de viscosidade na temperatura de queima de cada formulação. A viscosidade da fase líquida da massa padrão foi a menor entre todas as formulações analisadas. A tensão superficial foi inferida através dos modelos de Appen [141] e Dietzel [142].

Tabela 6.14 Parâmetros do modelamento de Fluegel e características físicas das fases líquidas.

	<b>T (°C)</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>T<sub>0</sub></b>	<b>Viscosidade (Log<sub>10</sub> Pa.s)</b>	<b>Tensão sup. (mN m<sup>-1</sup>)</b>
<b>STD</b>	1215	-3,3957	8767,75	86,6703	4,37	346,60
<b>W6,5</b>	1185	-3,8163	8729,19	127,532	4,44	361,04
<b>U4,0</b>	1140	-4,0017	9363,84	60,3121	4,67	356,91
<b>C4,5</b>	1125	-4,3363	10073,8	19,8427	4,78	349,25
<b>D12</b>	1185	-4,117	9420,29	95,6776	4,53	369,40
<b>F14</b>	1170	-3,377	8600,21	82,485	4,53	359,08
<b>E20</b>	1170	-3,1606	8198,35	113,733	4,60	360,95

Uma vez que a fase líquida foi tomada inicialmente como variável de estudo para a redução na temperatura de queima, a Figura 6.14 apresenta gráficos de correlação entre este fator (temperatura de queima) e as características da fase líquida. O volume de fase líquida e a tensão superficial não apresentam qualquer correlação. Entretanto, a viscosidade apresenta uma boa correlação e mostra que quanto menor a temperatura de queima, maior a viscosidade, o que indica que massas com temperatura de queima mais baixa

densificam sem chegar a atingir viscosidade tão reduzida quanto na massa padrão.

Desta maneira, a segunda hipótese da metodologia de que a viscosidade seria fator suficiente para prever o comportamento da sinterização não é verdadeira. Entretanto, isso não invalida todo o modelo, apenas aponta que novas considerações iniciais seriam necessárias para uma melhor aplicação dele.

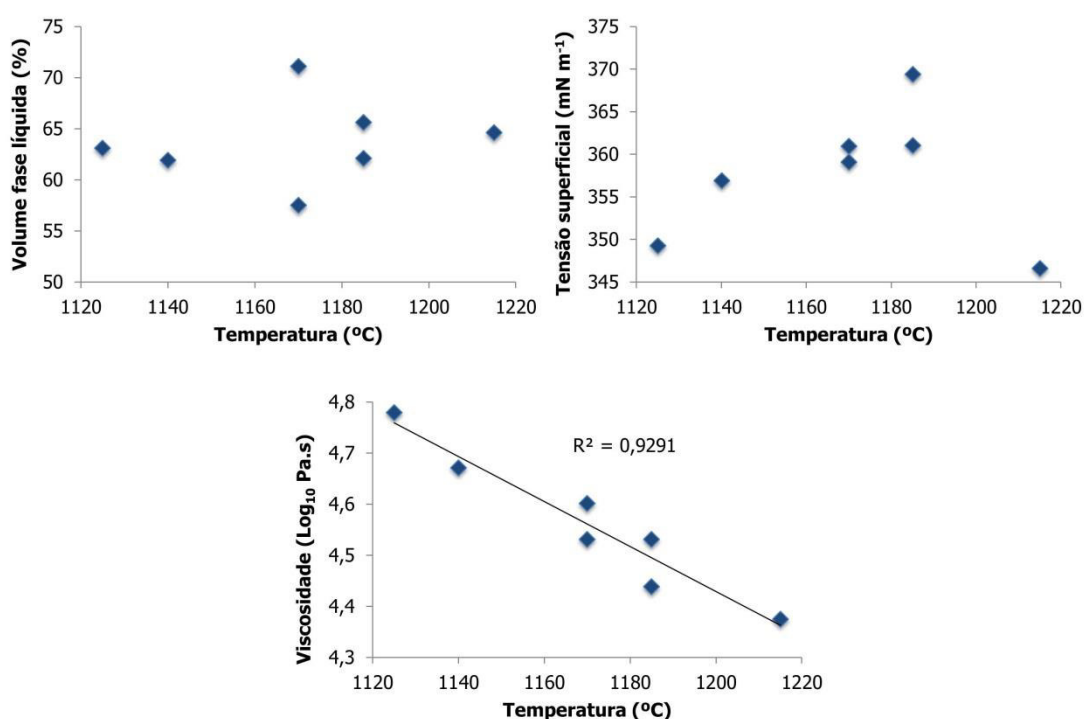


Figura 6.14 Correlações entre as características da fase líquida e a temperatura de queima.

A viscosidade da fase líquida segue sendo um fator de influência significativa. As curvas de viscosidade segundo o modelo de Fluegel têm inclinações distintas. Porém, para a faixa de temperatura de interesse deste estudo, as formulações de boratos, U4,0 e C4,5, são as menos viscosas, seguidas daquelas com aporte de óxidos alcalinoterrosos, W6,5 e F14, e por fim aquelas com óxidos alcalinos, D12 e E20, conforme apresentado na Figura 6.15.

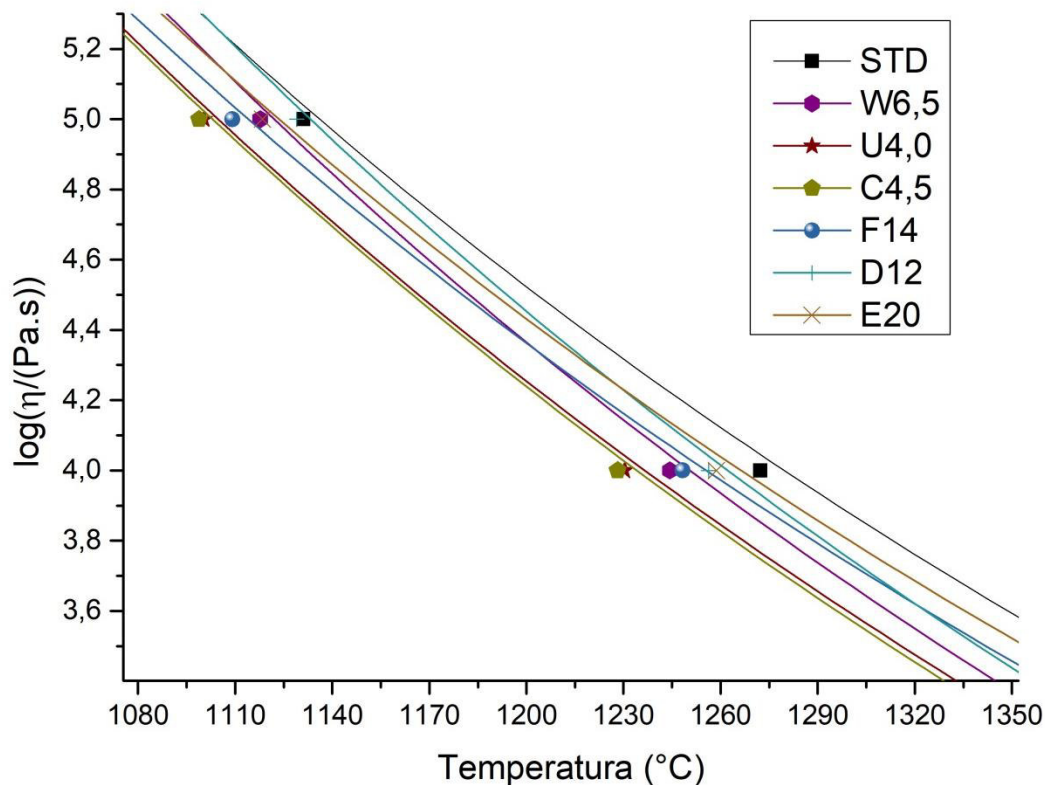


Figura 6.15 Curvas de viscosidade segundo o modelo de Fluegel para as composições químicas medidas a partir das amostras queimadas na temperatura de queima.

Reduzir a sinterização de uma massa complexa como a de porcelanatos a composição química ou viscosidade da fase líquida não será capaz de explicar todas as nuances de comportamento das massas. Outras tantas variáveis estão presentes. Mas, ainda que as hipóteses iniciais da metodologia deste trabalho não tenham se confirmado, o modelo de Fluegel foi capaz de prever o comportamento para fundentes com óxidos alcalinoterrosos e apresentou uma aproximação no caso dos fundentes com óxidos alcalinos. Para os boratos, todavia, a previsão afastou-se significativamente do resultado. De maneira geral, pode-se dizer que o modelo apresenta apenas uma indicação inicial comparativa sobre o comportamento de queima de massas de porcelanato, a qual pode ser útil como ponto de partida.

Por outro lado, visando à redução de temperatura de queima, os resultados foram muito relevantes.



### 6.3.4.3 Caracterização adicional

Estabelecida a temperatura de queima de cada formulação, outras características como o módulo de ruptura à flexão, deformação piropiástica, coeficiente de dilatação térmica e cor de queima foram analisadas nesta condição. A Tabela 6.15 apresenta de maneira resumida e comparativa todos os resultados da caracterização após a queima.

Tabela 6.15 Resumo dos resultados da caracterização das amostras após a queima.

	<b>STD</b>	<b>W6,5</b>	<b>U4,0</b>	<b>C4,5</b>	<b>D12</b>	<b>F14</b>	<b>E20</b>	
Temperatura de queima (°C)	1215	1185	1140	1125	1185	1170	1170	
Absorção de água (%)	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,0	
Retração linear de queima (%)	7,9 ± 0,1	7,7 ± 0,2	6,6 ± 0,1	4,9 ± 0,2	8,0 ± 0,1	7,9 ± 0,2	7,6 ± 0,1	
Módulo de ruptura à flexão (MPa)	52 ± 1	51 ± 2	47 ± 2	41 ± 2	56 ± 1	52 ± 2	34 ± 3	
Índice de piropiasticidade (cm <sup>-1</sup> )	3,5E-05	4,9E-05	3,7E-05	5,2E-05	4,9E-05	4,1E-05	4,2E-05	
Coeficiente de dilatação térmica (°C <sup>-1</sup> )	73,9E-7	73,9E-7	74,6E-7	75,9E-7	76,5E-7	82,1E-7	64,4E-7	
Coordenadas cromáticas	L*	54,3	52,6	54,4	54,3	53,6	49,8	55,7
	a*	1,6	3,1	6,4	7,1	2,6	5,3	4,9
	b*	11,0	12,2	14,2	14,7	11,5	11,8	13,4

Destaca-se que para se analisar as características pós-queima da formulação C4,5, é preciso considerar que na temperatura de queima (AA <

0,5%) a formulação já desenvolve o fenômeno de sobrequeima, o qual pode influenciar significativamente seu comportamento.

De maneira geral, a adição dos fundentes não alterou as características finais do produto.

A adição dos fundentes não foi prejudicial às características de resistência mecânica da massa, salvo exceção do espodumênio, o qual apresentou uma redução no módulo de ruptura à flexão mais significativa, de 52 MPa no STD para 34 MPa.

O coeficiente de dilatação térmica foi mantido na maioria das formulações. F14 apresentou coeficiente um pouco maior e E20 menor.

A brancura da peça queimada foi mais comprometida com o uso de fonolito, enquanto todos os fundentes contribuíram para intensificar o vermelho na cor de queima, alguns mais outros menos.

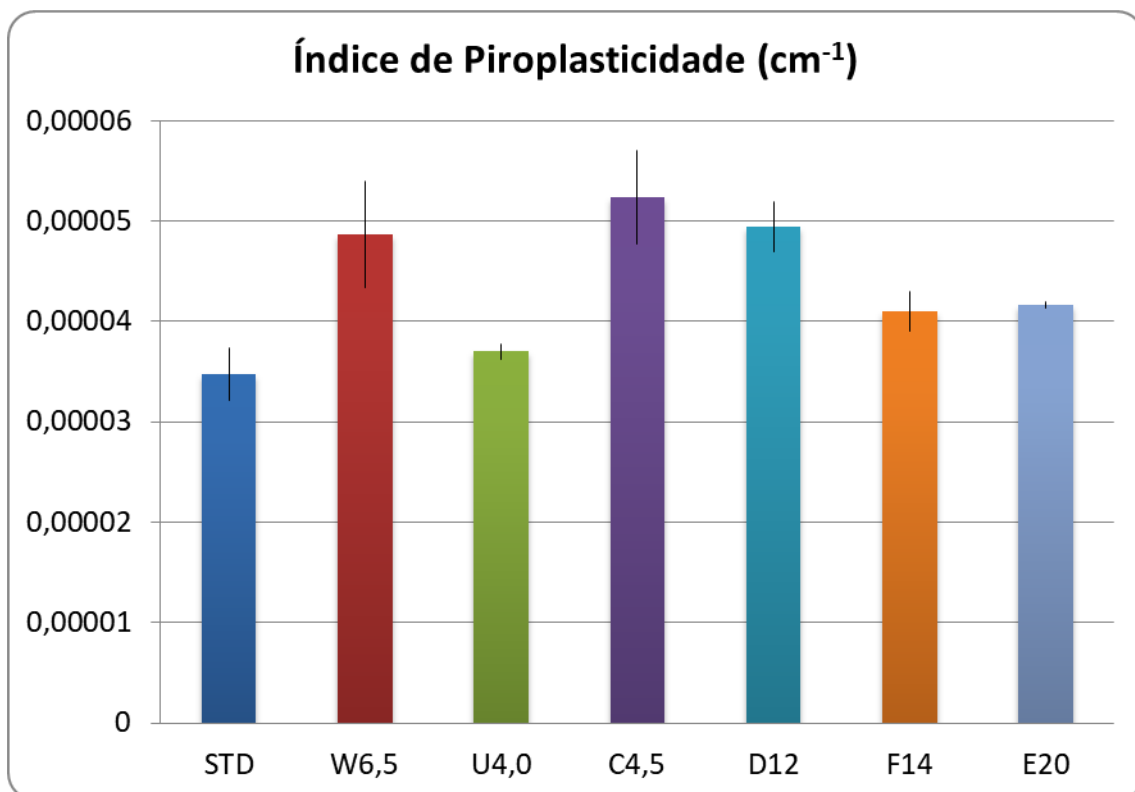


Figura 6.16 Gráfico de barras comparativo entre o índice de piroplasticidade das formulações.

No entanto, a característica mais afetada foi a deformação piropoplástica, como já esperado (Figura 6.16). Dentre todas, destaca-se o fundente ulexita por apresentar a deformação mais próxima à da massa padrão.

Pela grande redução na temperatura de queima que foi capaz de proporcionar, sem incorrer em prejuízos como a sobrequeima e deformação piropoplástica muito acentuada, a ulexita foi a matéria-prima fundente que indicou os melhores resultados.

#### **6.3.4.4 Previsão do modelo de Fluegel**

A primeira dificuldade em se adequar o modelo de Fluegel para a sinterização de porcelanatos é a diferença entre estas duas realidades. A composição nos vidros é constante, enquanto nos produtos cerâmicos a formação de fase líquida evolui ao longo da queima. Sua interação com as fases cristalinas faz com que a composição da fase líquida de um porcelanato seja variável, o que não é considerado na adaptação do modelo. As quantidades de sílica e alumina na fase líquida, por exemplo, variam em função da estabilidade do quartzo e da mulita com a fase líquida em equilíbrio. Uma dissolução mais rápida da mulita gera um líquido cada vez mais rico em Al, enquanto o quartzo o satura em sílica. Esses mecanismos afetam profundamente a viscosidade das fases líquidas [120].

Além das diferenças entre os vidros nos quais o modelo se baseia e o porcelanato, um grande obstáculo para a aplicação do modelo da Fluegel ao sistema de porcelanato é reduzir as variáveis que afetam um fenômeno tão complexo como sinterização de fluxo viscoso ou vitrificação, para uma única variável, a viscosidade. Para se compreender mais profundamente o fenômeno atuante na sinterização por fluxo viscoso, deve-se também considerar os efeitos das fases cristalinas presentes.

Outro aspecto que merece destaque é o fato de o modelo da Fluegel ter limites de composição. Algumas vezes eles foram superados para as composições utilizadas (Tabela 6.16), principalmente pela quantidade elevada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presente nos produtos cerâmicos, mas também pelos teores mais elevados de outros óxidos como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , os quais diferem das

composições típicas de vidros. Isto faz com que o modelo alerte para erros de previsão além dos limites e os resultados sejam apenas uma extrapolação.

Tabela 6.16 Número de vezes que os limites de composição do modelo de Fluegel foram excedidos em cada formulação.

<b>log(<math>\eta</math>/(Pa.s))</b>	<b>STD</b>	<b>W6,5</b>	<b>U4,0</b>	<b>C4,5</b>	<b>D12</b>	<b>F14</b>	<b>E20</b>
<b>1,5</b>	59	54	57	56	57	57	57
<b>6,6</b>	43	29	36	35	27	53	49
<b>12</b>	39	38	50	50	39	44	49

Nas viscosidades mais elevadas, referentes ao processo inicial de aquecimento e à formação das primeiras fases líquidas, os boratos apresentam o maior número de desvios dos limites, o que pode também contribuir para seu desenvolvimento de microestrutura tão distinto do previsto.

## 7 CONCLUSÕES

O presente estudo mostrou como a Avaliação de Ciclo de Vida tem sido usada para avaliação ambiental dos produtos de revestimentos, inclusive como ferramenta comparativa entre produtos distintos.

No universo dos revestimentos cerâmicos, cada estudo tem diretrizes próprias, por conta da característica da ACV como uma técnica que permite esta flexibilidade. Entretanto, apesar das diferenças, a maioria dos estudos já realizados indicam resultados muito próximos. São eles: o maior impacto destes produtos está na etapa de fabricação, motivo pelo qual alguns autores escolhem um estudo apenas do berço ao portão; dentro da fabricação, a etapa de queima é a maior responsável pelos impactos, seguida da atomização; além destes, as matérias-primas utilizadas nos esmaltes e o transporte de matérias-primas das jazidas às fábricas também são apontados como etapas chave na responsabilidade ambiental.

As sugestões de melhoria ambiental enfocam principalmente as etapas determinadas como mais críticas e, portanto, coincidem em vários pontos. Elas podem ser divididas em três grandes grupos: energia, resíduos e matérias-primas, em ordem de relevância.

O Brasil, entretanto, tem um cenário produtivo com características muito particulares que o diferem do resto do mundo, sobretudo pela via seca, rota principal de fabricação no país. Por outro lado, seus escassos estudos de ACV não dão enfoque a essas diferenças, o que caracteriza um potencial ainda inexplorado na compreensão dos aspectos ambientais da indústria cerâmica brasileira.

Apesar disso, o material deste estudo já permite destacar alguns fatores da indústria brasileira que se apresentam como vantagens em termos ambientais e podem ser importantes sugestões de melhoria da indústria se melhor explorados: a rota de fabricação por via seca, juntamente com a proximidade de suas matérias-primas das unidades fabris, e o uso de matérias-primas com comportamento mais fundente.

Portanto, o uso de fundentes enérgicos, aliado ao uso da rota de fabricação por via seca, se mostra como uma alternativa para redução na temperatura de queima dos porcelanatos.

A meta estabelecida de redução de 30 °C na temperatura de queima foi atingida em todas as formulações propostas e superada em algumas. Entretanto, isso mostra que a capacidade de previsão do modelo de Fluegel não foi eficaz para todos os casos.

Os resultados indicaram que a composição química estimada da fase líquida apresentou pequenas diferenças com relação à composição medida a partir dos corpos queimados, o que corroborou com as variações do comportamento previsto.

Dentre todas as características físicas da fase líquida analisadas, a única que apresentou correlação com a temperatura de queima foi a viscosidade, mostrando que as massas com temperatura de queima mais baixa são capazes de densificar sem atingir viscosidade tão reduzida quanto a da massa padrão.

Apesar de todas as diferenças entre a base em que o modelo Fluegel é baseado e o sistema de porcelanato, o modelo poderia ser aplicado com boa precisão para prever a redução da temperatura de queima de um porcelanato após a adição dos fundentes wollastonita e diopsídio, portadores de óxidos modificadores alcalinoterrosos. Para os fundentes espodumênio e fonolito, portadores de óxidos modificadores alcalinos, a previsão do modelo não foi tão precisa, mas serve como uma boa diretriz para uma abordagem teórica inicial. Para os boratos, entretanto, o comportamento foi muito diferente do previsto pelo modelo.

## **8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Desenvolvimento de ACV completa dos revestimentos cerâmicos brasileiros, divididos por tipologia, a fim de verificar as inferências feitas neste trabalho e aprofundar o conhecimento ambiental da realidade destes produtos no Brasil, sobretudo no que se refere aos produtos fabricados por via seca.

Desenvolvimento de uma ACV completa com base nos fundamentos propostos por este estudo, a fim de quantificar a efetiva melhoria da etapa de queima e avaliar o desempenho ambiental do porcelanato ao longo de todo o ciclo de vida.

Desenvolvimento de um modelo de viscosidade para prever o comportamento da viscosidade em altas temperaturas mais adequado à realidade dos porcelanatos, o qual deve considerar a composição química variável ao longo da temperatura por conta das interações com as fases cristalinas.

Aperfeiçoamento das hipóteses iniciais para permitir melhor utilização do modelo de Fluegel na previsão do comportamento de sinterização de massas de porcelanato.





## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WCED - WORLD COMMISSION ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT. **Our Common Future**. Oxford: Oxford University Press, 1987.
- [2] ALEXANDRE ANDRÉ FEIL; DUSAN SCHREIBER. Sustentabilidade e desenvolvimento sustentável: desvendando as sobreposições e alcances de seus significados. **Cad. EBAPE.BR**, v. 14, n. 3, p. 667–681, 2017.
- [3] LINDSEY, T. C. Sustainable principles: common values for achieving sustainability. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 5, p. 561–565, 1 Mar. 2011.
- [4] GAZZOLA, P.; CAMPO, A. G. DEL; ONYANGO, V. Going green vs going smart for sustainable development: Quo vadis? **Journal of Cleaner Production**, v. 214, p. 881–892, 20 Mar. 2019.
- [5] SILVESTRE, B. S.; ȚÎRCĂ, D. M. Innovations for sustainable development: Moving toward a sustainable future. **Journal of Cleaner Production**, v. 208, p. 325–332, 20 Jan. 2019.
- [6] MIKULČIĆ, H. et al. Troubleshooting the problems arising from sustainable development. **Journal of Environmental Management**, v. 232, p. 52–57, 15 Feb. 2019.
- [7] ASHBY, M. F. **Materials and sustainable development**. 1st Editio ed. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2016.
- [8] GARCÍA-BARRAGÁN, J. F.; EYCKMANS, J.; ROUSSEAU, S. Defining and Measuring the Circular Economy: A Mathematical Approach. **Ecological Economics**, v. 157, p. 369–372, 1 Mar. 2019.
- [9] MILLAR, N.; MCLAUGHLIN, E.; BÖRGER, T. The Circular Economy: Swings and Roundabouts? **Ecological Economics**, v. 158, p. 11–19, 1 Apr. 2019.
- [10] PIERONI, M. P. P.; MCALOONE, T. C.; PIGOSSO, D. C. A. Business model innovation for circular economy and sustainability: A review of approaches. **Journal of Cleaner Production**, v. 215, p. 198–216, 1 Apr. 2019.
- [11] ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO: 14001. Sistemas de Gestão Ambiental - Requisitos com orientações para uso**. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.
- [12] BOUSTEAD, I. LCA — how it came about. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 1, n. 3, p. 147–150, 1996.
- [13] MARSMANN, M. The ISO 14040 family. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 5, n. 6, p. 317–318, 2000.
- [14] HAUSCHILD, M.; JESWIET, J.; ALTING, L. From Life Cycle Assessment to Sustainable Production: Status and Perspectives. **CIRP Annals**, v. 54, n. 2, p. 1–21, 1 Jan. 2005.
- [15] EUROPEAN COMMISSION. **International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook - General guide for Life Cycle Assessment -**

**Detailed guidance.** First edit ed. Luxembourg: Joint Research Centre – Institute for Environment and Sustainability, 2010.

[16] OBATA, S. H. et al. LEED certification as booster for sustainable buildings: Insights for a Brazilian context. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 145, p. 170–178, 1 Jun. 2019.

[17] SANT'ANNA, D. O. et al. Indoor environmental quality perception and users' satisfaction of conventional and green buildings in Brazil. **Sustainable Cities and Society**, v. 43, p. 95–110, 1 Nov. 2018.

[18] MONFORT, E. **¿Qué papel juegan las baldosas crámcas en la compra verde y edificación sostenible?** Qualicer 2012 - Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. **Anais...**Castellón: 2012

[19] **ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA DE REVESTIMENTO.** Disponível em <http://www.anfacer.org.br/>: [s.n.].

[20] MONFORT, E. et al. Brasil x Espanha: Consumo de Energia Térmica e Emissões de CO<sub>2</sub> Envolvidos na Fabricação de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, p. 13–20, 2011.

[21] CETESB. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo.** [s.l: s.n.].

[22] PINI, M. et al. Life cycle assessment of a large, thin ceramic tile with advantageous technological properties. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 19, p. 1567–1580, 2014.

[23] HAN, B. et al. Life cycle assessment of ceramic façade material and its comparative analysis with three other common façade materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 99, p. 86–93, 2015.

[24] ALMEIDA, M. I. et al. Environmental profile of ceramic tiles and their potential for improvement. **Journal of Cleaner Production**, v. 131, p. 583–593, 2016.

[25] ROS-DOSDÁ, T. et al. Environmental profile of Spanish porcelain stoneware tiles. **Int J Life Cycle Assess**, v. 23, n. 8, p. 1562–1580, 2018.

[26] ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO: 14031. Gestão Ambiental - Avaliação de Desempenho ambiental - Diretrizes.** Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

[27] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14040: Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - princípios e estrutura.** [s.l: s.n.].

[28] CHEHEBE, J. R. B. **Análise do ciclo de vida de produtos: ferramenta gerencial da ISO 14000.** Rio de Janeiro: Qualitymark Ed., 1997.

[29] BOVEA, M. D. et al. Environmental performance of ceramic tiles: Improvement proposals. **Materials and Design**, v. 31, n. 1, p. 35–41, 2010.

[30] BELUSSI, L. et al. LCA study and testing of a photovoltaic ceramic tile prototype. **Renewable Energy**, v. 74, p. 263–270, 1 Feb. 2015.

[31] PINI, M. et al. Environmental and human health assessment of life cycle of

nanoTiO<sub>2</sub>functionalized porcelain stoneware tile. **Science of the Total Environment**, v. 577, p. 113–121, 2017.

[32] SOUZA, D. M. DE et al. Comparative life cycle assessment of ceramic brick, concrete brick and cast-in-place reinforced concrete exterior walls. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 70–82, 2016.

[33] HADDAD, A. N. et al. Life Cycle Assessment: A Comparison of Ceramic Brick Inventories to Subsidize the Development of Databases in Brazil. **Applied Mechanics and Materials**, v. 431, p. 370–377, 2013.

[34] SOUZA, D. M. DE et al. Comparative Life Cycle Assessment of ceramic versus concrete roof tiles in the Brazilian context. **Journal of Cleaner Production**, v. 89, p. 165–173, 2015.

[35] SOARES, S. R.; PEREIRA, S. W. Inventário da produção de pisos e tijolos cerâmicos no contexto da análise do ciclo de via. **Revista Ambiente Construído**, v. 4, n. 2, p. 83–94, 2004.

[36] HANSEN, A. P.; SEO, E. S. M.; KULAY, L. A. Identification of environmental performance improvement opportunities in a material ceramics production process by Life Cycle Assessment (LCA) approach applying. **Revista Produção Online**, v. 10, n. 4, p. 912–936, 2010.

[37] VIEIRA, L. L. DOS S. A. et al. **Avaliação do Ciclo de Vida na indústria cerâmica de revestimento**. VII Congresso Brasileiro de Engenharia de Produção. **Anais...**2017

[38] POTTING, J.; BLOK, K. Life-cycle assessment of four types of floor covering. **Journal of Cleaner Production**, v. 3, n. 4, p. 201–213, 1995.

[39] JÖNSSON, Å.; TILLMAN, A-M.; SVENSSON, T. Life cycle assessment of flooring materials: Case study. **Building and Environment**, v. 32, n. 3, p. 245–255, 1997.

[40] GÜNTHER, A.; LANGOWSKI, H.-C. Life cycle assessment study on resilient floor coverings. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 2, n. 2, p. 73–80, 1997.

[41] PETERSEN, A. K.; SOLBERG, B. Substitution between floor constructions in wood and natural stone: comparison of energy consumption, greenhouse gas emissions, and costs over the life cycle. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 33, n. 6, p. 1061–1075, 2003.

[42] PETERSEN, A. K.; SOLBERG, B. Greenhouse gas emissions and costs over the Life Cycle of wood and alternative flooring materials. **Climatic Change**, v. 64, n. 1/2, p. 143–167, May 2004.

[43] NICOLETTI, G. M.; NOTARNICOLA, B.; TASSIELLI, G. Comparative Life Cycle Assessment of flooring materials: Ceramic versus marble tiles. **Journal of Cleaner Production**, v. 10, n. 3, p. 283–296, 2002.

[44] GENG, A.; ZHANG, H.; YANG, H. Greenhouse gas reduction and cost efficiency of using wood flooring as an alternative to ceramic tile: A case study in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 166, p. 438–448, 10 Nov. 2017.

[45] ESCORIHUELA SALES, C.; PITARCH, R.; M., Á. **Comparativa técnica y**

**ambiental mediante ACV de pavimentos de gres y mármol.** Qualicer 2016 - Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. **Anais...**Castellón: 2016

[46] BOVEA, M. D. et al. Cradle-to-gate study of red clay for use in the ceramic industry. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 12, n. 6, p. 439–447, 2007.

[47] BOVEA, M. D. et al. Application of life cycle assessment to improve the environmental performance of a ceramic tile packaging system. **Packaging Technology and Science**, v. 19, n. 2, p. 83–95, 2006.

[48] BENVENISTE, G. et al. Análisis de ciclo de vida y reglas de categoría de producto en la construcción. El caso de las baldosas cerámicas. **Informes de la Construcción**, v. 63, n. 522, p. 71–81, 2011.

[49] IBANEZ-FORES, V.; BOVEA, M. D.; SIMO, A. Life cycle assessment of ceramic tiles. Environmental and statistical analysis. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 16, n. 9, p. 916–928, 2011.

[50] BLUNDO, D. S. et al. Sustainability as source of competitive advantages in mature sectors: the case of Ceramic District of Sassuolo (Italy). **Smart and Sustainable Built Environment**, v. 8, n. 1, p. 53–79, 2019.

[51] BLUNDO, D. S. et al. Lifecycle-oriented design of ceramic tiles in sustainable supply chains (SSCs). **Asia Pacific Journal of Innovation and Entrepreneurship**, v. 12, n. 3, p. 323–337, 2018.

[52] FERRARI, A. et al. Building a Sustainability Benchmarking Framework of Ceramic Tiles Based on Life Cycle Sustainability Assessment (LCSA). **Resources**, v. 8, n. 1, p. 11, 2019.

[53] SANGWAN, K. S.; CHOUDHARY, K.; BATRA, C. Environmental impact assessment of a ceramic tile supply chain—a case study. **International Journal of Sustainable Engineering**, v. 11, n. 3, p. 211–216, 2018.

[54] TIKUL, N.; SRICHANDR, P. Assessing the environmental impact of ceramic tile production in Thailand. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 118, n. 1382, p. 887–894, 2010.

[55] YE, L. et al. Life cycle environmental and economic assessment of ceramic tile production: A case study in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 189, p. 432–441, 10 Jul. 2018.

[56] CARVALHO, E. F. U. DE. **Desenvolvimento de um adsorvedor inorgânico sólido para reduzir a emissão de fluoreto na indústria cerâmica.** Tese (doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo: [s.n.].

[57] FUNDACENTRO. **Manual de controle da poeira no setor de revestimentos cerâmicos - Programa Nacional de Eliminação da Silicose (PNES).** São Paulo: ASPACER, 2010.

[58] BALETA, J. et al. Integration of energy, water and environmental systems for a sustainable development. **Journal of Cleaner Production**, v. 215, p. 1424–1436, 1 Apr. 2019.

- [59] PENTEADO, C. S. G.; CARVALHO, E. V. DE; LINTZ, R. C. C. Reusing ceramic tile polishing waste in paving block manufacturing. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 514–520, 2016.
- [60] STEINER, L. R.; BERNARDIN, A. M.; PELISSER, F. Effectiveness of ceramic tile polishing residues as supplementary cementitious materials for cement mortars. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 4, p. 30–35, 1 Jul. 2015.
- [61] KARA, Ç.; KARACASU, M. Investigation of waste ceramic tile additive in hot mix asphalt using fuzzy logic approach. **Construction and Building Materials**, v. 141, p. 598–607, 15 Jun. 2017.
- [62] KESHAVARZ, Z.; MOSTOFINEJAD, D. Porcelain and red ceramic wastes used as replacements for coarse aggregate in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 195, p. 218–230, 20 Jan. 2019.
- [63] AMIN, S. K. et al. The use of sewage sludge in the production of ceramic floor tiles. **HBRC Journal**, v. 14, n. 3, p. 309–315, 1 Dec. 2018.
- [64] TARHAN, M.; TARHAN, B.; AYDIN, T. The effects of fine fire clay sanitaryware wastes on ceramic wall tiles. **Ceramics International**, v. 42, n. 15, p. 17110–17115, 15 Nov. 2016.
- [65] KE, S. et al. Recycling of polished tile waste as a main raw material in porcelain tiles. **Journal of Cleaner Production**, v. 115, p. 238–244, 2015.
- [66] CHRISTOFOLETTI, S. R.; MORENO, M. M. Sustentabilidade da Mineração no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, São Paulo -Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 16, n. 3, p. 35–42, 2011.
- [67] BARBA, A. et al. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. 2ª ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2002.
- [68] ZANELLI, C. et al. **Sintering Mechanisms of Porcelain Stoneware Tiles**. In: Qualicer 2004 - Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. **Anais...**Castellón: 2004
- [69] BENLLOCH, A. E.; ALBARO, J. L. A.; NAVARRO, J. E. E. Estudio de pastas de gres para pavimentos. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 20, n. 1, p. 17–24, 1981.
- [70] NORRIS, A. W. ; TAYLOR, D. ; THORPE, I. Range Curves: An Experimental Method for the Study of Vitreous Pottery Bodies. **Trans. J. Br. Ceram. Soc.**, v. 78, p. 102–108, 1979.
- [71] LLORENS, F. G. Matérias-primas fundentes para a fabricação de grês porcelanato. **Cerâmica e Informação**, v. 9, p. 51–55, 2000.
- [72] BAUCIA JR, J. A et al. Estudo de fundentes alternativos para uso em formulações de porcelanato. **Cerâmica**, v. 56, p. 262–272, 2010.
- [73] HOFFMANN, F. S.; SANTOS, G. DOS; MORELLI, M. R. Estudo de fundente e argilito com potencial para uso em formulações de porcelanato. **Cerâmica**, v. 58, n. 346, p. 174–185, 2012.
- [74] OLIVEIRA, D. C. et al. **Avaliação da viabilidade econômica da utilização de nefelina como fonte alternativa de álcalis em porcelanatos**.

- 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica. **Anais...Águas de Lindóia: 2016**
- [75] AUMOND, J. J.; SCHEIBE, L. F. **O Fonolito de Lages - SC, Um Novo Fundente Cerâmico Brasileiro***Cerâmica Industrial*, 1996.
- [76] MORENO, A. et al. **Feasibility of using frits as raw materials in porcelain tile compositions**. Qualicer 2000 - Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. **Anais...Castellón: 2000**
- [77] GIBERTONI, C.; PAULIN F., P. I.; MORELLI, M. R. Caracterização de cerâmicas sinterizadas por fluxo viscoso. **Cerâmica**, v. 51, p. 331–335, 2005.
- [78] BRAGANÇA, S. R.; LENGLER, H. C. M.; BERGMANN, C. P. Rocha com espodumênio como fundente para massas cerâmicas tradicionais. **Cerâmica**, v. 56, n. 339, p. 291–299, 2010.
- [79] TULYAGANOV, D. U. et al. Influence of lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 7, p. 1131–1139, 2006.
- [80] J. GARCÍA-TEN, E. S. **Aplicación de el espodumeno como fundente de las composiciones de gres porcelánico**. Qualicer 2000 - Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. **Anais...Castellón: 2000**
- [81] SÁNCHEZ, E. Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos Introdução Matérias-Primas para a Fabricação. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 3/4, p. 32–40, 1997.
- [82] TURKMEN, O.; KUCUK, A.; AKPINAR, S. Effect of wollastonite addition on sintering of hard porcelain. **Ceramics International**, v. 41, n. 4, p. 5505–5512, 1 May 2015.
- [83] BARGUES, V. et al. **Utilización de la wollastonita en la fabricación de azulejos**. Qualicer 2010 - Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. **Anais...Castellón: 2010**
- [84] LLOP, J. et al. **Estudios de gresificación a composiciones de gres porcelánico con la introducción de nuevos fundentes y materias primas nacionales**. Qualicer 2010 - Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. **Anais...Castellón: 2010**
- [85] MOTTA, J. F. M. et al. **Dióxido natural: Una nueva materia prima para baldosas de gres porcelánico**. Qualicer 2018 - Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. **Anais...2018**
- [86] LENGLER, H. C. DE 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.
- [87] MORENO, A. et al. **El boro como fundente auxiliar en las composiciones de gres porcelánico**. In: Qualicer 2000 - Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. **Anais...2000**
- [88] MELCHIADES, F. G. et al. Gres porcelánico esmaltado producido por vía seca: materias primas fundentes. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 51, n. 2, p. 133–138, 2012.
- [89] PAULA, S. M. DE; ALBERS, A. P. F.; BALDO, J. B. **El efecto de los**

**boratos sobre el comportamiento en la vitrificación de una pasta de gres porcelánico.** Qualicer 2002 - Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. **Anais...2002**

[90] BAYCA, S. U. Effects of the addition of ulexite to the sintering behavior of a ceramic body. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 10, n. 2, p. 162–166, 2009.

[91] SOMANY, S. et al. **Aumento de la producción de baldosas gresificadas mediante el uso de un borato fundente.** Qualicer 2014 - Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. **Anais...Castellón: 2014**

[92] EDIZ, N.; YURDAKUL, A. Development of body formulations using colemanite waste in porcelain tile production. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 10, n. 6, p. 758–769, 2009.

[93] KORÇ, G. Ç. et al. **Desarrollo de pastas de gres porcelánico de cocción a baja temperatura con minerales de boro de bajo grado mediante vía seca.** Qualicer 2018 - Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. **Anais...Castellón: 2018**

[94] ZANELLI, C. et al. Recycling of residual boron muds into ceramic tiles. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, 2019.

[95] GÓMEZ-TENA, M. P. et al. Utilización de una nueva materia prima borácica para la formulación de esmaltes. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 49, n. 4, p. 319–326, 2010.

[96] ALVES, H. J. et al. Porosidade Susceptível ao Manchar em Porcelanato Polido. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 1, p. 21–26, 2009.

[97] MORELLI, A. C.; BALDO, J. B. Barbotinas Cerâmicas Contendo Rejeito de Vidro Soda Cal para Maturação em Baixa Temperatura. v. 8, n. 3, p. 42–46, 2003.

[98] TARVORNPANICH, T.; SOUZA, G. P.; LEE, W. E. Microstructural evolution on firing soda-lime-silica glass fluxed whitewares. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 5, p. 1302–1308, 2005.

[99] MATTEUCCI, F.; DONDI, M.; GUARINI, G. Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles. v. 28, p. 873–880, 2002.

[100] SOUZA, G. P. et al. Microstructural Variation in Porcelain Stoneware as a Function of Flux System. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 10, p. 1959–1966, 2005.

[101] TUCCI, A. et al. Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 1, p. 83–92, 1 Jan. 2004.

[102] CONTARTESI, F.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Anticipated Overfiring in Porcelain Tiles: Effects of the firing cycle and green bulk density. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, 2018.

[103] ZANELLI, C. et al. **Revisión de la sinterización por flujo viscoso en el gres porcelánico.** Qualicer 2018 - Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo

y del Pavimento Cerámico. **Anais**...Castellón: 2018

[104] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1976.

[105] CAMBIER, F.; LERICHE, A. Vitrification. In: CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. (Eds.). . **Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment - Volume 17 B, Processing of Ceramics, Part II**. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1996. p. 123–144.

[106] BARSOUM, M. W. **Fundamentals Of Ceramics**. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Pub, 2003.

[107] KEMETHMÜLLER, S. et al. Viscous flow as the driving force for the densification of low-temperature co-fired ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 1, p. 64–70, 2007.

[108] ANSEAU, M. R.; CAMBIER, F.; LERICHE, A. Vitrification. In: BROOK, R. J. (Ed.). . **Concise encyclopedia of advanced ceramic materials**. Oxford: Pergamon Press, 1991. p. 588.

[109] ZANELLI, C. et al. The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 16–17, p. 3251–3260, 2011.

[110] NAVARRO, J. M. F. **El Vidrio (The glass)**. 3<sup>a</sup> ed. Madrid: CSIC, 2003.

[111] VOGEL, H. Temperature dependence of viscosity of melts. **Phys. Z.**, v. 22, p. 645–646, 1921.

[112] FULCHER, G. S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 8, p. 339–355, 1925.

[113] TAMMANN, G.; HESSE, W. The dependence of the viscosity upon the temperature of supercooled liquids. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v. 156, p. 245–257, 1926.

[114] LAKATOS, T.; JOHANSSON, L.-G.; SIMMINGSKÖLD, B. The effect of some glass components on the viscosity of glass. **Glasteknisk Tidskrift**, v. 27, n. 2, p. 25–28, 1972.

[115] URBAIN, G.; BOTTINGA, Y.; RICHET, P. Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 46, n. 6, p. 1061–1072, 1 Jun. 1982.

[116] FLUEGEL, A. Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach. **Glass Technology**, v. 48, n. 1, p. 13–30, 2007.

[117] GIORDANO, D.; RUSSELL, J. K.; DINGWELL, D. B. Viscosity of magmatic liquids: A model. v. 271, p. 123–134, 2008.

[118] GIORDANO, D.; DINGWELL, D. B. Non-Arrhenian multicomponent melt viscosity: A model. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 208, n. 3–4, p. 337–349, 2003.

[119] HRMA, P. Glass viscosity as a function of temperature and composition: A model based on Adam-Gibbs equation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 29, p. 3389–3399, 2008.



- [120] CONTE, S. et al. **Viscosidad a alta temperatura de pastas de gres porcelánico**. Qualicer 2018 - Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. **Anais...**Castellón: 2018
- [121] FLUEGEL, A. **Viscosity calculation program, model validity limits, inverse information and correlation matrices available in <http://glassproperties.com/viscosity/>**.
- [122] LILLIE, H. R. A Method for Measuring the Flow Point of Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 35, n. 6, p. 149–155, Jun. 1952.
- [123] SEWARD, T. P.; VASCOTT, T. **High temperature glass melt property database for process modeling**. Westerville, Ohio: American Ceramic Society, 2005.
- [124] YAN, J. et al. Modeling high-temperature glass molding process by coupling heat transfer and viscous deformation analysis. **Precision Engineering**, v. 33, n. 2, p. 150–159, 1 Apr. 2009.
- [125] ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 54, p. 3841, 1932.
- [126] RAWSON, H. Oxide Glasses. In: **Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment - Volume 9, Glasses and Amorphous Materials**). [s.l: s.n.]. p. 279–330.
- [127] DINGWELL, D. B.; KNOCHE, R.; WEBB, S. L. The effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the viscosity of haplogranitic liquids. **American Mineralogist**, v. 77, p. 457–461, 1992.
- [128] MELCHIADES, F. G. **Estudo comparativo entre as tecnologias via úmida e via seca para a preparação de massas de porcelanato**. Tese (doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos: [s.n.].
- [129] MELCHIADES, F. G.; DAROS, M. T.; BOSCHI, A. O. Porcelain tiles by the dry route. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 49, n. 4, p. 221–226, 2010.
- [130] ROS-DOSDÁ, T. et al. How can the European ceramic tile industry meet the EU's low-carbon targets? A life cycle perspective. **Journal of Cleaner Production**, v. 199, p. 554–564, 2018.
- [131] PENG, J. et al. CO<sub>2</sub> Emission Calculation and Reduction Options in Ceramic Tile Manufacture-The Foshan Case. **Energy Procedia**, v. 16, p. 467–476, 2012.
- [132] SOUZA, W. J. V. DE; SCUR, G.; HILSDORF, W. D. C. Eco-innovation practices in the brazilian ceramic tile industry : The case of the Santa Gertrudes and Criciúma clusters. **Journal of Cleaner Production**, v. 199, p. 1007–1019, 2018.
- [133] MEZQUITA, A. et al. How to reduce energy and water consumption in the preparation of raw materials for ceramic tile manufacturing: Dry versus wet route. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 1566–1570, 2017.
- [134] MOTTA, J. F. M. et al. Características do Pólo de Revestimentos Cerâmicos de Santa Gertrudes - SP , com ênfase na produção de argilas .

**Cerâmica Industrial**, v. 9, n. 1, p. 1–6, 2004.

[135] CABRAL JUNIOR, M. et al. Potencial das Reservas de Argila para o Suprimento do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes-SP: Onde o Recurso Mineral faz a Diferença. **Cerâmica Industrial**, v. 18, n. 2, p. 10–16, 2013.

[136] CONTE, S. et al. Predicting Viscosity and Surface Tension at High Temperature of Porcelain Stoneware Bodies: A Methodological Approach. **Materials**, v. 11, n. 12, p. 2475, 2018.

[137] WANG, J. et al. Correlation between viscosity, electrical resistivity and network connectivity of alkali-free boroaluminosilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 509, p. 88–94, 1 Apr. 2019.

[138] CHARPENTIER, T.; OLLIER, N.; LI, H. RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-alkaline earth-aluminosilicate fiber glasses: Melt properties, crystallization, and the network structures. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 492, p. 115–125, 15 Jul. 2018.

[139] ZHANG, X. H.; YUE, Y. L.; WU, H. T. Effects of cation field strength on structure and properties of boroaluminosilicate glasses. **Materials Research Innovations**, v. 17, n. 3, p. 212–217, 12 Apr. 2013.

[140] GRUND BÄCK, L. et al. Mixed alkali/alkaline earth-silicate glasses: Physical properties and structure by vibrational spectroscopy. **International Journal of Applied Glass Science**, 21 Feb. 2019.

[141] APPEN, A. A. **Chemistry of Glass (Russ.)**. Leningrad, Russia: Khimiya, 1974.

[142] DIETZEL, A. Relation between the surface tension and the structure of molten glass. **Kolloid-Z**, v. 100, p. 368–380, 1942.