

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

**ESTUDO DOS EFEITOS DA SUBSTITUIÇÃO DE FELDSPATO POR FILITO  
EM MASSAS DE PORCELANATO**

Miguel Yesid Hernández Sánchez

São Carlos - SP, Brasil

2018



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

**ESTUDO DOS EFEITOS DA SUBSTITUIÇÃO DE FELDSPATO POR FILITO  
EM MASSAS DE PORCELANATO**

Miguel Yesid Hernández Sánchez

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

Orientador: Dr. Anselmo Ortega Boschi

Coorientador: Prof. Michele Dondi

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos - SP, Brasil

2018



## **DEDICATÓRIA**

*A Deus.*

*A Sónia, minha irmã.*

*A meus pais: Jael e José Miguel*

## **VITAE DO CANDIDATO**

Mestre em Ciência e Engenharia: Materiais e Processos pela Universidade Nacional da Colômbia – Sede Medellín (2014), Bacharel em Engenharia Física pela Universidade Nacional da Colômbia – Sede Medellín (2008).





**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 do candidato Miguel Yesid Hernandez Sanchez, realizada em 21/11/2018:

---

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi  
UFSCar

---

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli  
UFSCar

---

Prof. Dr. João Baptista Baldo  
UFSCar

---

Profa. Dra. Ana Paula Margarido Menegazzo  
CCB

---

Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan  
USP





## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela abenço de me permitir estar aqui neste momento.

Meus sinceros agradecimentos ao meu orientador Dr. Anselmo Boschi quem me deu a oportunidade de trabalhar baixo sua orientação e basta experiência no contexto cerâmico, que em momentos difíceis me ofereceu estímulo, e conselhos na elaboração deste trabalho.

Ao Fabio Melchiades, pelos esclarecimentos e aportes que muito contribuíram na elaboração e execução deste trabalho.

Ao professor Márcio Morelli por seus aportes e ensinamentos.

A Patrícia Aguiar pela sua disposição de ajudar e amizade. Paty, muito obrigado.

Aos meus amigos João Paulo Duarte da Cruz, Mileine Paris e sua família pelo grande apoio, ajuda e grande amizade durante todos estes anos.

Aos amigos Josimeire Meneses Júlio, Valdete Nave, Wagner Batista, Maria Eugenia “Kena”, levgeniia Iermak pela amizade e ajuda nas correções idiomáticas.

A Tailiny Silva pela companhia, paciência e ajuda.

Aos técnicos do laboratório de cerâmica: Walter, pela ajuda na caracterização dilatométrica e Binoto pelo apoio prestado.

As colegas Flavia, Ana, Suelen, Lisandra e Camila por me auxiliaram nestes anos.

Ao LaRC pela disponibilidade de seu espaço e equipamentos.

Ao PPGCEM – UFSCar.

A todos aquelas pessoas que me acompanharam no desenvolvimento da pesquisa e participaram de algum modo desta etapa da minha vida.

Ao professor Michele Dondi do ISTECH (Institute of Science and Technology for Ceramic) pelos seus aportes, parceria e orientação.

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



## RESUMO

O porcelanato como revestimento cerâmico se destaca no mercado mundial atual apresentando excelentes características técnicas e estéticas. Na Europa, as massas utilizadas na fabricação de porcelanas e porcelanatos baseiam-se no clássico triaxial cerâmico, argila, quartzo e feldspato, sendo que este último desempenha a função de fundente. Massas desse tipo foram exaustivamente estudadas. No Brasil, por motivos diversos, praticamente todas as indústrias que produzem porcelanatos esmaltados substituíram o feldspato pelo filito. Muito embora essa prática, a substituição do feldspato pelo filito, já ocorra há algumas décadas, não se tem notícia de nenhum estudo que tenha sistematicamente estudado suas implicações. O **objetivo geral** deste trabalho foi identificar e buscar explicações para as diferenças de comportamento durante a queima decorrentes da substituição do feldspato pelo filito nas massas empregadas na fabricação de porcelanatos esmaltados. Para isso avaliou-se comparativamente as matérias-primas sozinhas, feldspato e filitos, assim como massas contendo o mesmo teor das mesmas. Com os resultados produzidos por várias técnicas de caracterização, dentre elas as curvas de gresificação e a composição química das fases vítreas após a queima, chegou-se às seguintes conclusões: 1) o comportamento das matérias-primas, feldspato e filitos, durante a queima são bastante diferentes; 2) diferentes filitos apresentam comportamentos significativamente distintos durante a queima; 3) as diferenças de comportamento entre os filitos é majoritariamente decorrente da variação do teor de sericita (mica muscovita de granulação fina); 4) o comportamento das matérias-primas puras, sozinhas, é transferido para as massas que as contém; 5) muito embora os minerais responsáveis pela formação da fase líquida durante a queima sejam significativamente diferentes, uma mistura de feldspatos, albita e ortoclásio, e sericita, as composições químicas das fases vítreas formadas são similares; 6) a variação do volume de fase líquida durante a queima parece ser uma das principais variáveis responsáveis pelas diferenças observadas.

**Palavras chaves:** Porcelanato; filito cerâmico; sericita; fluxo viscoso; gresificação.



## ABSTRACT

### EFFECTS OF SUBSTITUTING FELDSPAR BY BRAZILIAN PHYLLITE IN GLAZED PORCELAIN BODIES

Porcelain stoneware tiles, porcelanatos, present excellent technical and aesthetic characteristics. In Europe, the bodies used in the manufacture of porcelain and porcelanatos are based on the classic triaxial ceramic, clay, quartz and feldspar, and the latter plays the role of flux. Bodies of this type have been thoroughly studied. In Brazil, for various reasons, virtually all the industries that produce glazed porcelain stoneware tiles replaced feldspar by the phyllites. Although this practice, the replacement of feldspar by phyllites, has already occurred for some decades, the implications of this substitution have not been properly studied. The general objective of this work was to identify and seek explanations for the differences in behavior during firing caused by the substitution of feldspar by phyllite in the bodies used in the manufacture of glazed porcelain stoneware tiles. For this, the raw materials alone, feldspar and phyllites, as well as bodies containing the same content of these raw materials, were evaluated comparatively. Based on the results produced by several characterization techniques, among them the gresification curves and the chemical composition of the vitreous phases after the firing, the following conclusions were reached: 1) the behavior of the raw materials, feldspar and phyllites during firing are quite different; 2) different phyllites exhibit significantly different behavior during firing; 3) the differences in behavior between the phyllites is mainly due to the variation of the sericite content (muscovite fine-grained mica); 4) the behavior of pure raw materials is transferred to the masses which contain them.; 5) although the minerals responsible for forming the liquid phase during firing are significantly different, a mixture of feldspar, albite and orthoclase, and sericite, the chemical compositions of the vitreous phases formed are similar; 6) the volume of liquid phase during sintering seems to be one of the main variable responsible for the observed differences in the behaviour during firing.

**Keywords:** Porcelain tile; phyllite; sericite; viscous flow; gresification.



## PUBLICAÇÕES

- SÁNCHEZ, M. H.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Comparative evaluation of fluxes for porcelain tiles: brazilian phylites and a typical feldspar. Em: **ICC7- 7º International Congress in Ceramic & 62º congresso brasileiro de cerâmica**, pôster, Foz de Iguaçu, PR, 2018.

- SÁNCHEZ, M. H.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Efeito da substituição do feldspato por filito sobre a deformação pirolástica em massas de porcelanato esmaltado, submetido para ser publicado na revista ***Cerâmica Industrial***, 2018.

- SÁNCHEZ, M. H.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Effects of substituting feldspar by Brazilian phyllite in glazed porcelain bodies, submetido para ser publicado na revista ***Ceramic Forum International***, 2018.





## SUMÁRIO

	Pág.
<b>FOLHA DE APROVAÇÃO .....</b>	<b>i</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>iii</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>v</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>vii</b>
<b>PUBLICAÇÕES.....</b>	<b>ix</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>xi</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>xv</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>	<b>xix</b>
<b>SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....</b>	<b>xxi</b>
<b>1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>5</b>
3.1 O porcelanato .....	5
3.2 O Feldspato .....	16
3.3 O Filito cerâmico .....	19
3.4 A queima: o efeito da temperatura sobre porcelanato .....	20
3.5 Sinterização .....	27
3.5.1 O fenômeno de sinterização-densificação.....	27
3.5.2 Sinterização com ou sem presença de fase líquida .....	27
3.5.3 Sinterização via fase sólida .....	28
3.5.4 Sinterização via fase líquida.....	29

3.5.5	Sinterização com presença de fase líquida (vitrificação) ou sinterização por fluxo viscoso .....	29
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS GERAIS .....</b>	<b>33</b>
4.1	Seleção das matérias-primas .....	33
4.2	Formulação da massa de porcelanato .....	33
4.3	Preparação dos corpos de prova (fundentes e massas) .....	34
4.3.1	Preparação dos “pós” a partir da desagregação.....	34
4.3.2	Moagem a úmido, granulação e envelhecimento.....	34
4.3.3	Conformação: Granulação e Prensagem, Secagem, densidade à verde, medidas dimensionais e seleção. ....	35
4.3.4	Queima e sinterização .....	36
4.4	Composições químicas e análise mineralógica .....	36
4.5	Curvas de gresificação .....	36
4.5.1	Porcentagem de absorção de água .....	36
4.5.2	Porosidade aparente.....	37
4.5.3	Retração linear de queima .....	37
4.6	Módulos de resistência à flexão (M.R.F.) após secagem e queima ....	38
4.7	Viscosidade durante a queima .....	38
4.8	Análise dilatométrica .....	39
4.8.1	Análise dilatométrica de amostras cruas .....	40
4.8.2	Dilatometria de amostras queimadas - coeficiente de expansão térmica	40
4.9	Índice de piroplasticidade (IP) .....	40
4.10	Cor de queima .....	41
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>43</b>
5.1	PARTE I: DIFERENÇAS ENTRE FELDSPATO E FILITO.....	43
5.1.1	OBJETIVO DO CAPÍTULO .....	43
5.1.2	MATERIAIS E METODOS .....	43

5.1.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1.3.1	Características das suspensões e confecção dos compactos.....	44
5.1.3.2	Composições químicas e mineralógicas.....	44
5.1.3.3	Curvas de gresificação.....	47
5.1.3.4	Cor de queima.....	54
5.1.4	CONCLUSÕES PARCIAIS.....	56
5.2	PARTE II: DIFERENÇAS ENTRE FILITOS.....	57
5.2.1	OBJETIVO DO CAPÍTULO.....	57
5.2.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
5.2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.2.3.1	Variação da fusibilidade dos filitos.....	59
5.2.3.2	Análise Estatística do grau de brancura.....	64
5.2.4	CONCLUSÕES PARCIAIS.....	66
5.3	PARTE III: EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DE FELDSPATO POR FILITO NA MASSA DE PORCELANATO.....	67
5.3.1	OBJETIVO DO CAPÍTULO.....	67
5.3.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
5.3.2.1	Viscosidade da fase vítrea e a tensão superficial.....	68
5.3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
5.3.3.1	Comportamento das massas antes da queima.....	69
5.3.3.2	Caraterísticas complementares: Módulo de resistência à flexão após queima, Expansão térmica linear, piroplasticidade.....	86
5.3.3.3	Dilatometria de peças cruas.....	89
5.3.3.4	Cor de queima.....	91
5.3.4	CONCLUSÕES PARCIAIS.....	94
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS.....</b>	<b>95</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>97</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>99</b>

**APÊNDICE A: Propriedades físico-cerâmicas das matérias-primas ..... 117**

**APÊNDICE B: Propriedades físico-cerâmicas das massas ..... 119**

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 3.1 - Relação histórica do surgimento da porcelana até porcelanato. <sup>i</sup> Sánchez [3]; <sup>ii</sup> Carty [9]; <sup>iii</sup> Geller [10]; <sup>iv</sup> Angelieri [11]; <sup>v</sup> Noni [7]; <sup>vi</sup> ABNT [2]. ...	6
Figura 3.2 - Principais produtores mundiais 2009 – 2017. Fonte: elaborado pelo autor a partir de informações da Anfacer e ACIMAC [1,12,13]. .....	7
Figura 3.3 - Produção brasileira de revestimentos cerâmicos 2008-2017. Fonte: elaborado pelo autor a partir de informações da Anfacer e ACIMAC [1,12,13].	8
Figura 3.4 - Principais exportadores mundiais 2010 – 2017. Fonte: elaborado pelo autor a partir de informações da Anfacer e ACIMAC [1,12,13]. .....	9
Figura 3.5 - Destino das exportações Brasileiras 2015. Fonte: elaborado pelo autor a partir de informações da ANFACER (2016). .....	9
Figura 3.6 - Processo de fabricação de materiais de revestimento (placas cerâmicas) por via úmida (direita) e por via seca (esquerda) [17]. .....	10
Figura 3.7 - Triaxial cerâmico: porcelanato argila-quartzo-feldspato [29]. .....	14
Figura 3.8 - Classificação de feldspatos [22]. .....	17
Figura 3.9 - Principais Insumos minerais consumidos na indústria cerâmica brasileira (esquerda). Regiões produtoras de minerais industriais cerâmicos (direita) [67]. .....	18
Figura 3.10 - Diagrama de evolução das reações de decomposição e transformação de fase que acontecem durante o processo de sinterização (acima) para uma massa de monoporosa [5] e (abaixo) para uma massa triaxial de porcelanato [36]. .....	21
Figura 3.11 - Evolução de fases em função da temperatura de queima de uma massa de porcelana de ciclo lento, Norton [61], pág. 263. ....	22
Figura 3.12 - Reações típicas das argilas durante a queima [25]. ....	25
Figura 3.13 - Tipos de sinterização [88]. .....	28
Figura 4.1 - Posicionamento da peça para a determinação do índice de piroplasticidade. ....	41
Figura 5.1 - Curva de gresificação, variação da retração linear e absorção de água com a temperatura, do filito FG e do feldspato. ....	48

Figura 5.2 - Representação esquemática da variação da densidade de um compacto de porcelanato durante a queima, com a identificação dos principais mecanismos responsáveis pelas mudanças observadas [98,91,36,95].	50
Figura 5.3 - Variação da viscosidade dos líquidos formados a partir da fusão dos fundentes presentes no filito FG e feldspato utilizado neste estudo com a temperatura. (modelo de Giordano [93]).	53
Figura 5.4 - Curvas dilatométricas dos compactos crus do filito FG e do feldspato.	54
Figura 5.5 - Imagem dos corpos de prova após queima nas distintas temperaturas de queima estudadas com os valores das coordenadas colorimétricas.	55
Figura 5.6 - Variação da coordenada $L^*$ com a temperatura de queima (A) e com a absorção da água (B).	55
Figura 5.7 - Variação da absorção de água com a temperatura de queima para todos os filitos estudados.	60
Figura 5.8 - Variação da retração linear de queima com a temperatura de queima para os todos os filitos estudados.	61
Figura 5.9 - Regressões lineares da variação da porcentagem de absorção de água em função do teor de mica muscovita, estimado através da análise racional (Tabela 5.3.) com os respectivos coeficientes de determinação $R^2$ , para todos os filitos estudados.	62
Figura 5.10 - Regressões lineares da variação da porcentagem de retração linear de queima em função do teor de mica muscovita, estimado através da análise racional (Tabela 5.3.) com os respectivos $R^2$ , para todos os filitos estudados.	62
Figura 5.11 - Variação do coeficientes de determinação $R^2$ com a temperatura, conforme os valores apresentados na Figura 5.9 e Figura 5.10.	63
Figura 5.12 - Diagrama de dispersão: Correlação entre a $L^*$ e a proporção $Al_2O_3/(TiO_2+Fe_2O_3)$ à distintas temperaturas de queima.	65
Figura 5.13 - Curvas de absorção de água das massas porcelânicas.	73
Figura 5.14 - Curvas de retração linear de queima das massas porcelânicas.	73

Figura 5.15 - Comparação entre as curvas de gresificação das massas matérias-primas sozinha, feldspato e filito <i>FG</i> , e massas contendo essas matérias-primas, <i>mFeld</i> e <i>mMédia</i> , respectivamente. ....	74
Figura 5.16 - Variação da absorção de água com o teor de mica nos filitos utilizados nas massas a diversas temperaturas. ....	75
Figura 5.17 - Variação da retração linear com o teor de mica nos filitos utilizados nas massas a diversas temperaturas. ....	76
Figura 5.18 - Variação da absorção de água com a temperatura das massas selecionadas com a identificação das faixas para diferentes tipologias de produtos, segundo a Norma Técnica NBR 13.818 [18]. ....	77
Figura 5.19 - Variação da retração linear com a temperatura para as massas selecionadas. ....	77
Figura 5.20 - Densidade após queima das massas porcelânicas. ....	78
Figura 5.21 - Teores de fase vítrea das diferentes massas contendo filitos ( <i>mM</i> - Refratária, <i>mFG</i> - Média e <i>mT</i> - Fundente) e Feldspato como fundentes para diferentes temperaturas. ....	80
Figura 5.22 - Teores de fase quartzo das diferentes massas contendo filitos ( <i>mM</i> - Refratária, <i>mFG</i> - Média e <i>mT</i> - Fundente) e Feldspato como fundentes para diferentes temperaturas. ....	82
Figura 5.23 - Variação do teor de K-Feldspato na massa feldspática com o aumento da temperatura de queima. ....	83
Figura 5.24 - Diagrama de evolução das fases mineralógicas em função da temperatura da massa contendo filito ( <i>mT</i> - fundente). ....	83
Figura 5.25 - Módulo de resistência à flexão das massas porcelânicas. ....	87
Figura 5.26 - Correlação entre o Módulo de Resistência à Flexão e a absorção de água das massas fundente, média, refratária e feldspática. ....	88
Figura 5.27 - Análise dilatométrica das massas porcelânicas. ....	90
Figura 5.28 - Análise dilatométrica das massas porcelânicas, destaque. ....	91
Figura 5.29 - Variação da coordenada $L^*$ com a temperatura de queima (A) e com a absorção da água (B). ....	92
Figura 5.30 - Imagem das massas antes e após queima nas distintas temperaturas estudadas. ....	93

Figura A.1 - DRX dos fundentes: filitos e o feldspato. .... 117



## ÍNDICE DE TABELAS

	<b>Pág.</b>
Tabela 3.1 - Classificação para o porcelanato, segundo a norma NBR 15.463:2013 [2]. .....	11
Tabela 3.2 - Requisitos técnicos segundo as normas ASTM, ISO e NBR. Adaptado de Sacmi [5]. .....	12
Tabela 3.3 - Classificação de referências de interesse. ....	13
Tabela 3.4 - Composições típicas de revestimentos cerâmicos brasileiros [63]. .....	16
Tabela 3.5 - Reação de uma massa triaxial (Norton) [61]. .....	23
Tabela 3.6 - Etapas da sinterização via fase sólida [87]. ....	29
Tabela 3.7 - Etapas da sinterização com presença de fase líquida [87]. .....	30
Tabela 4.1 - Classificação e nomenclatura das matérias-primas de estudo ...	33
Tabela 4.2 - Formulações das massas porcelânicas .....	34
Tabela 5.1 - Características das suspensões. ....	44
Tabela 5.2 - Análise química das matérias-primas. ....	45
Tabela 5.3 - Composição mineralógica das matérias-primas estimadas através da análise racional, baseada na composição química e nas fases cristalinas identificadas por difração de raios X. ....	46
Tabela 5.4 - Composições químicas teóricas da mica e dos feldspatos ortoclásio e albita. ....	47
Tabela 5.5 - Composição química e mineralógica, estimada através da análise racional, absorção de água e luminosidade ( $L^*$ ) relativas a várias temperaturas de queima, para os filitos estudados na Tabela 2.1. ....	59
Tabela 5.6 - Características das barbotinas.....	70
Tabela 5.7 - Características dos corpos de prova antes da queima .....	71
Tabela 5.8 - Composição mineralógica estimada das massas porcelânicas. .	71
Tabela 5.9 - Filitos selecionados segundo seu comportamento durante a queima. .....	76
Tabela 5.10 - Características físico-cerâmicas das massas porcelânicas (valores médios entre massas refratárias, todas as massas e as massas fundentes).	79

Tabela 5.11 - Composição mineralógica de fases das massas porcelânicas..	79
Tabela 5.12 - Composição química estimada da fase vítrea das massas porcelânicas. ....	84
Tabela 5.13 - Viscosidade e tensão superficial das massas porcelânicas. ....	85
Tabela 5.14 - Características das massas porcelânicas .....	88
Tabela 5.15 - Coordenadas colorimétricas das massas contendo fundentes após queima.....	92
Tabela A.1 - ICSD das fases mineralógicas. ....	117
Tabela A.2 - Pressão de prensagem e densidade dos compactos a seco. ...	117
Tabela A.3 - Propriedades: Porcentagem de absorção da água das matérias-primas.....	118
Tabela A.4 - Propriedades: Retração linear de queima das matérias-primas.	118
Tabela A.5 - Propriedades: Análises colorimétricas das MP de estudo após queima.....	118
Tabela B.1 - Análise química das massas porcelânicas. ....	119
Tabela B.2 - Propriedades: Porcentagem de absorção da água das massas porcelânicas. ....	119
Tabela B.3 - Propriedades: Retração linear de queima das massas porcelânicas. ....	119
Tabela B.4 - Propriedades: Densidade aparente após queima das massas porcelânicas. ....	120
Tabela B.5 - Módulo Resistencia à Flexão após queima (MPa) das massas porcelânicas. ....	120
Tabela B.6 - Características das massas porcelânicas .....	120
Tabela B.7 - Propriedades: Análises colorimétricas das massas de estudo após queima.....	120

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Abreviatura	Termo
$X, X_1, X_2, \dots, X_K$	Variáveis de entrada
$\alpha_{25-325^\circ C}$	Coeficiente de expansão térmica linear calculado de 25-325°C
$\sigma$	Desvio padrão
$\sigma^2$	Variância
$a^*$	Coordenada cromática indicadora de tonalidade vermelho (+) – Verde (-)
AA	Absorção de água
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	“ <i>American Standard Test Method</i> ”
ATD	Análise térmica diferencial
$b$	Largura
$b^*$	Coordenada cromática indicadora de tonalidade amarelo (+) – azul (-)
CIE <sub>Lab</sub>	Espaço colorimétrico em coordenadas $L^*, a^*, b^*$ da “ <i>Commission Internationale de L’éclairage</i> ”
$C_q$	Comprimento do corpo de prova queimado seco
$C_s$	Comprimento do corpo a verde seco (mm)
D65	Iluminante “ <i>Daily</i> ” 6500K
$D_a$	Densidade absoluta
$D_{ap}$	Densidade aparente
$D_{apq}$	Densidade aparente após a queima
$D_{susp}$	Densidade da suspensão
$F$	Carga aplicada até ruptura (N)
FRX	Fluorescência de raios X
$h$	Espessura
I.P.	Índice de piroplasticidade
$L$	Distância entre os apoios ou suportes
$L^*$	Coordenada cromática indicadora de luminosidade “ <i>lightness</i> ” 0 – 100 claro/escuro

**Abreviatura Termo**


---

$L_0$	Comprimento inicial da amostra (mm)
M.R.F.	Módulo de resistência a flexão
M.R.F.q	Módulo de resistência a flexão após queima
M.R.F.s	Módulo de resistência a flexão seco
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
$M_i$	Massa queimada úmida imersa
MP	Matéria(s)-prima(s)
$M_q$	Massa queimada seca
$M_{qu}$	Massa queimada úmida
$M_s$	Massa seca
$M_{Sól.Susp}$	Massa de sólidos na suspensão
$U_m$	Massa úmida
NBR	Norma Brasileira
P.F	Perda ao fogo
Pap	Porosidade aparente
$R^2$	Coeficiente de determinação
$R^2_{Adj}$	Coeficiente de determinação ajustado
RLq	Retração linear de queima
RLs	Retração linear a seco
Rpm	Revoluções por minuto
S	Deformação máxima
T	Temperatura (°C) ou Temperatura (K);
$T_1$ e $T_2$	Temperaturas inicial e final, respetivamente (°C)
$T_{máx}$	Temperatura máxima de queima
TPF	Tripolifosfato de sódio
Y	Variável resposta
A	Coeficiente de expansão térmica linear
$\Delta L$	Retração linear
$\Delta L$	Diferença entre os comprimentos $L_{T_1}$ e $L_{T_2}$ (mm)
E	Erro aleatório experimental
H	Viscosidade

**Abreviatura    Termo**

---

$\eta_{\text{eff}}$	Viscosidade efetiva
$\mu\text{m}$	Micrometro
$\phi$	Fração de sólidos



## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A produção, de porcelanatos tem crescido consideravelmente no mundo todo [1].

A norma ABNT NBR 15463:2013 [2] foi a primeira no mundo a definir e estabelecer especificações técnicas para o produto cerâmico porcelanato. Segundo esta norma, os porcelanatos são placas cerâmicas para revestimento constituídas por argilas, feldspatos e outras matérias primas inorgânicas, utilizados para revestir pisos e paredes, podendo ser conformados por prensagem, extrusão ou por outros processos e são classificados em duas categorias, porcelanato técnico e porcelanato esmaltado. Uma das características utilizadas para classificar os revestimentos cerâmicos como porcelanato é a absorção de água. Segundo esse critério a absorção de água dos porcelanatos técnicos e esmaltados devem ser inferiores a 0,1 e 0,5%, respectivamente. Para alcançar absorções de água tão baixas, as massas utilizadas na fabricação dessa tipologia de produto contêm elevados teores de fundentes. De um modo geral, as massas utilizadas na fabricação de porcelanatos são baseadas no clássico triaxial cerâmico e utilizam o feldspato como fundente. Massas desse tipo foram exaustivamente estudadas. No Brasil, por motivos diversos (custo, disponibilidade, proximidade de mercado, localização, qualidade do minério), praticamente todas as indústrias que produzem porcelanato esmaltado substituíram o tradicional feldspato pelo filito brasileiro. Muito embora o filito venha sendo utilizado como fundente há muitos anos nas indústrias cerâmicas brasileiras, não se tem notícia de nenhum estudo que tenha sistematicamente estudado as implicações da substituição do feldspato pelo filito nas massas utilizadas na fabricação de porcelanatos.

Em vista do exposto acima, pode-se afirmar que o presente trabalho é inédito e representa uma importante contribuição para o desenvolvimento da indústria brasileira de revestimentos cerâmicos.





## 2 OBJETIVOS

O **objetivo geral** do presente estudo foi *identificar e buscar explicações para as diferenças de comportamento decorrentes da substituição do feldspato pelo filito nas massas empregadas na fabricação de porcelanatos esmaltados.*

Para atingir esse objetivo, o trabalho foi subdividido em três partes, sendo que cada uma delas tem objetivos específicos que se complementam de forma a atenderem ao objetivo geral. Tendo em vista esta subdivisão, para facilitar a compreensão do trabalho realizado, optou-se por apresentar, além da metodologia geral, quando necessário, a metodologia específica, os resultados e discussões e as conclusões parciais de cada parte e ao final as conclusões gerais do trabalho.

Objetivo da Parte I:

Levantar as diferenças de comportamento entre filito e feldspato durante a queima.

Objetivo da Parte II:

Determinar as diferenças de comportamento de diversos filitos durante a queima e buscar identificar as principais características responsáveis pelas diferenças observadas.

Objetivo da Parte III:

Determinar as implicações da substituição do feldspato pelo filito em uma massa de porcelanato esmaltado e buscar explicar as diferenças observadas.



### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 O porcelanato

O conceito do porcelanato foi concebido inicialmente na Itália no final da década de 70 [3,4], sendo denominado “*grès porcellanato*” [5], o conceito “*grès*” na terminologia cerâmica refere-se a um produto altamente compactado, constituído por diversas fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea, e o conceito “*porcellanato*” originário do termo porcelana, refere-se a um produto cerâmico totalmente vitrificado, impermeável (com ou sem esmalte), branco ou artificialmente colorido, translúcido (dependendo da espessura) e ressonante [3]; na língua inglesa este é referido ao tipo de produto como “*porcelain tile*” ou “*porcelain stoneware*”. Em espanhol usa-se o termo “*gres porcelánico*”. No Brasil, o produto foi conhecido inicialmente como “*grês porcelanato*” [3,4,6] e a primeira empresa a fabricar este tipo de produto foi Eliane Revestimentos Cerâmicos, localizada em Criciúma, a partir de 1996 [7], hoje é conhecido como “*porcelanato*”. A Figura 3.1 apresenta uma linha cronológica dos principais acontecimentos relacionados ao surgimento do porcelanato até à atualidade.

O Brasil é o maior produtor e consumidor das Américas e o segundo no mundo atualmente. O Estado de São Paulo se destaca como o principal produtor e consumidor de cerâmica de revestimento, o que representa 70% da produção nacional; aliás, 85% da produção do estado se localiza no Pólo de Santa Gertrudes (formado pelos municípios de Rio Claro, Santa Gertrudes, Cordeirópolis, Iracemápolis, Limeira, Piracicaba e Ipeúna) e gera uma produção de cerca de 600 milhões de m<sup>2</sup>/ano. Os dados são da Associação Paulista das cerâmicas de revestimento (ASPACER) [8], que representa o setor cerâmico e possui 29 empresas associadas.

De acordo com a ANFACER, o Brasil possui 92 empresas de revestimentos cerâmicos, distribuídas em 18 estados, com maior concentração nas regiões Sudeste e Sul, e em expansão no Nordeste do país. Segmento produtivo de capital essencialmente nacional, é também um grande gerador de empregos,

com cerca de 27 mil postos de trabalho diretos e em torno de 200 mil indiretos, ao longo de sua cadeia produtiva.

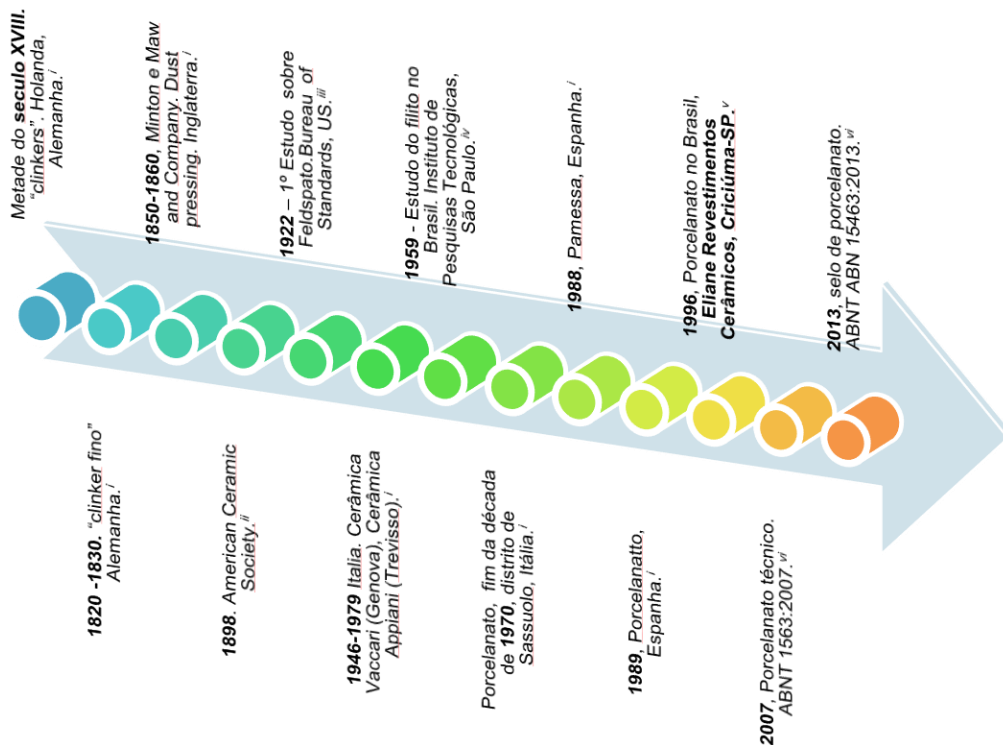


Figura 3.1 - Relação histórica do surgimento da porcelana até porcelanato.

<sup>i</sup>.Sánchez [3]; <sup>ii</sup>.Carty [9]; <sup>iii</sup>.Geller [10]; <sup>iv</sup>.Angelieri [11]; <sup>v</sup>.Noni [7]; <sup>vi</sup>.ABNT [2].

Os principais produtores mundiais no ano 2017 são, em ordem decrescente: China, Índia, Brasil, Espanha e Irã.

O Brasil participa de forma significativa do mercado mundial de revestimentos. Em 2014, a produção brasileira atingiu 903,3 milhões de metros quadrados, mas mostra uma suave queda do volume em 0,43% produzido no ano de 2015. Esse patamar de produção coloca o país como segundo maior produtor mundial por quantidade de peças, sendo superado apenas pela China, como se mostra na Figura 3.2.

O setor venha apresentando um crescimento no volume da produção de 40,9% entre 2008-2014. Desde 2015, tem se ratificado uma queda da produção nacional, em 12,5%, como consequência, principalmente, da recessão econômica, Figura 3.3. Uma característica típica da produção brasileira é a

utilização de dois processos produtivos de fabricação distintos em seu parque industrial, a via seca com uma participação de 73% e a via úmida com uma participação de 27%.

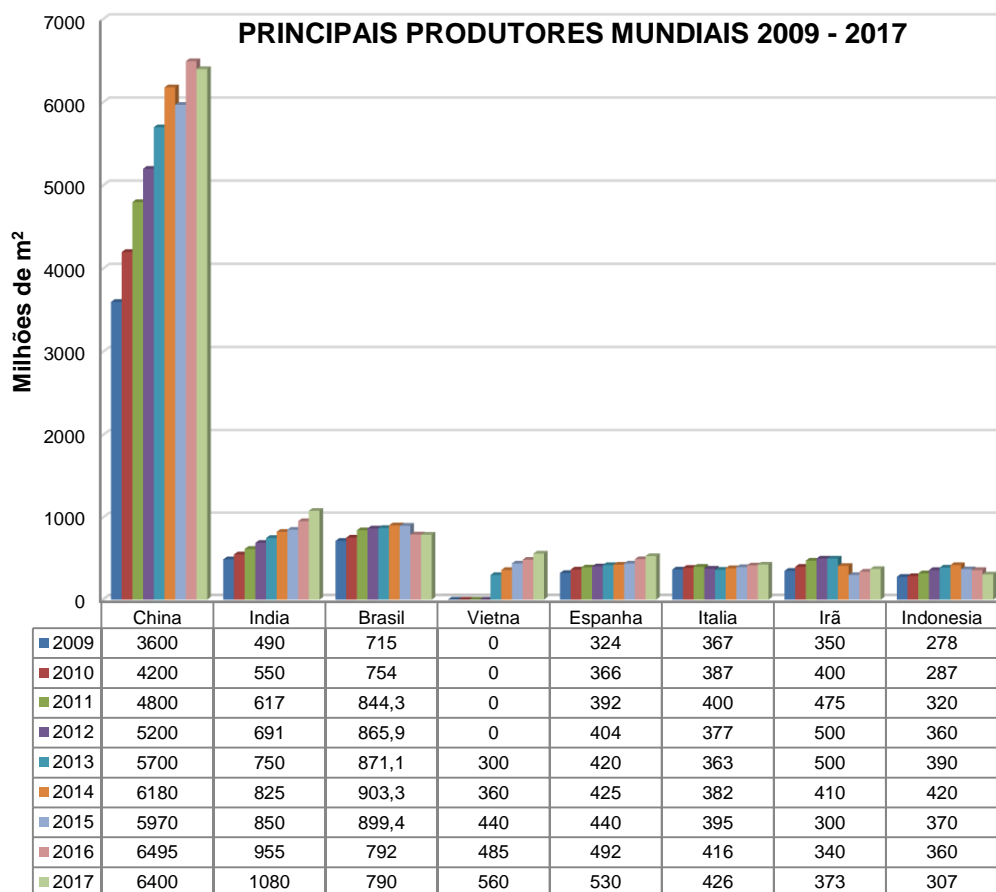


Figura 3.2 - Principais produtores mundiais 2009 – 2017. Fonte: elaborado pelo autor a partir de informações da Anfacer e ACIMAC [1,12,13].

O Brasil é o sétimo maior exportador, atrás da China, Espanha, Itália, Índia, Irã e Turquia [11]. Em 2015, o Brasil exportou 76,8 milhões de metros quadrados, próximo de 8,8% do volume produzido, em 2016, a exportação, totalizou 94,3 milhões de metros quadrados, próximo de 11,9% do volume produzido, o que mostra um aumento nas exportações. As exportações brasileiras têm como principais destinos: América do Sul, América Central, América do Norte e África, como se mostra na Figura 3.5.

A produção brasileira de revestimentos cerâmicos está distribuída principalmente nas regiões Sul, Sudeste e Nordeste, através de três polos que

reúnem as empresas responsáveis pela maior parcela de produção, a) região de Criciúma no estado de Santa Catarina, b) região de Cordeirópolis e Santa Gertrudes também no estado de São Paulo, e c) região do Nordeste.

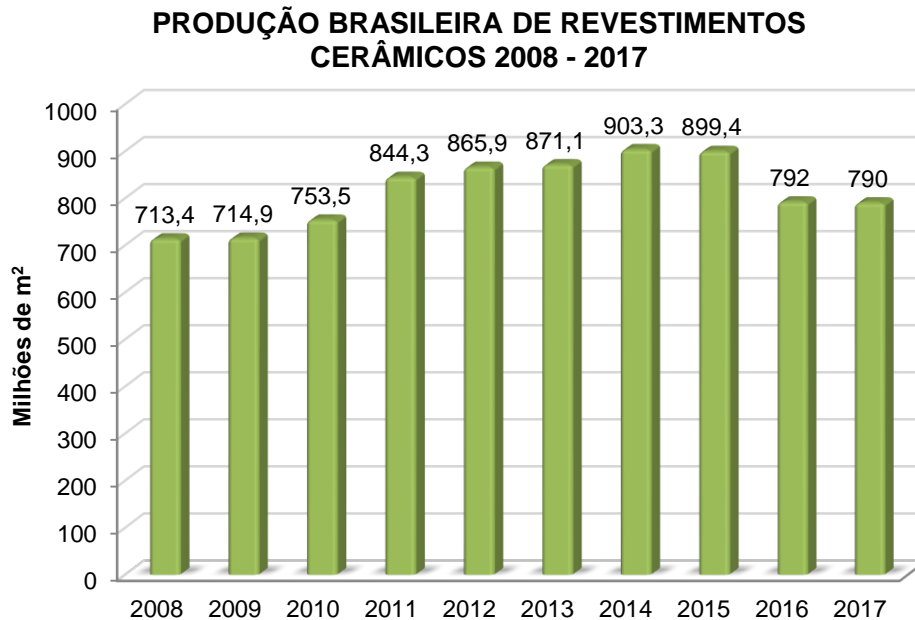


Figura 3.3 - Produção brasileira de revestimentos cerâmicos 2008-2017. Fonte: elaborado pelo autor a partir de informações da Anfacer e ACIMAC [1,12,13].

A Figura 3.6 apresenta um fluxograma do processo de fabricação de revestimento cerâmico (placas cerâmicas) por via seca e via úmida. Melchiades realizou um estudo comparativo entre a tecnologia de via seca e a tecnologia de via úmida na fabricação de massa para porcelanato [14], diferenciando claramente o método de conformação, moagem, acabamento superficial e variados tratamentos térmicos que corresponde à queima do produto, onde ocorrem as reações físicas e químicas que permitem desenvolver a microestrutura e suas propriedades [3,6,15,16].

**Principais Exportadores 2010 – 2017**

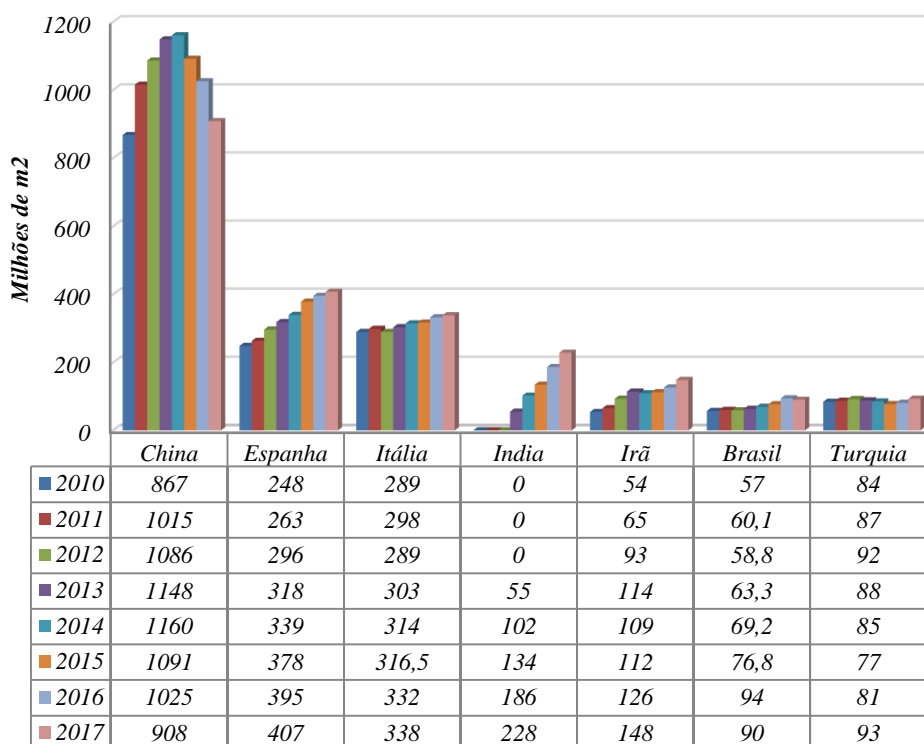


Figura 3.4 - Principais exportadores mundiais 2010 – 2017. Fonte: elaborado pelo autor a partir de informações da Anfacer e ACIMAC [1,12,13].

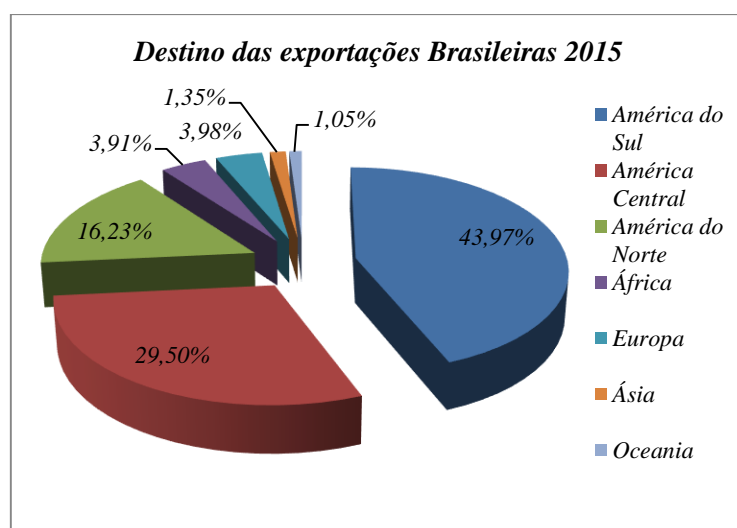


Figura 3.5 - Destino das exportações Brasileiras 2015. Fonte: elaborado pelo autor a partir de informações da ANFACER (2016).

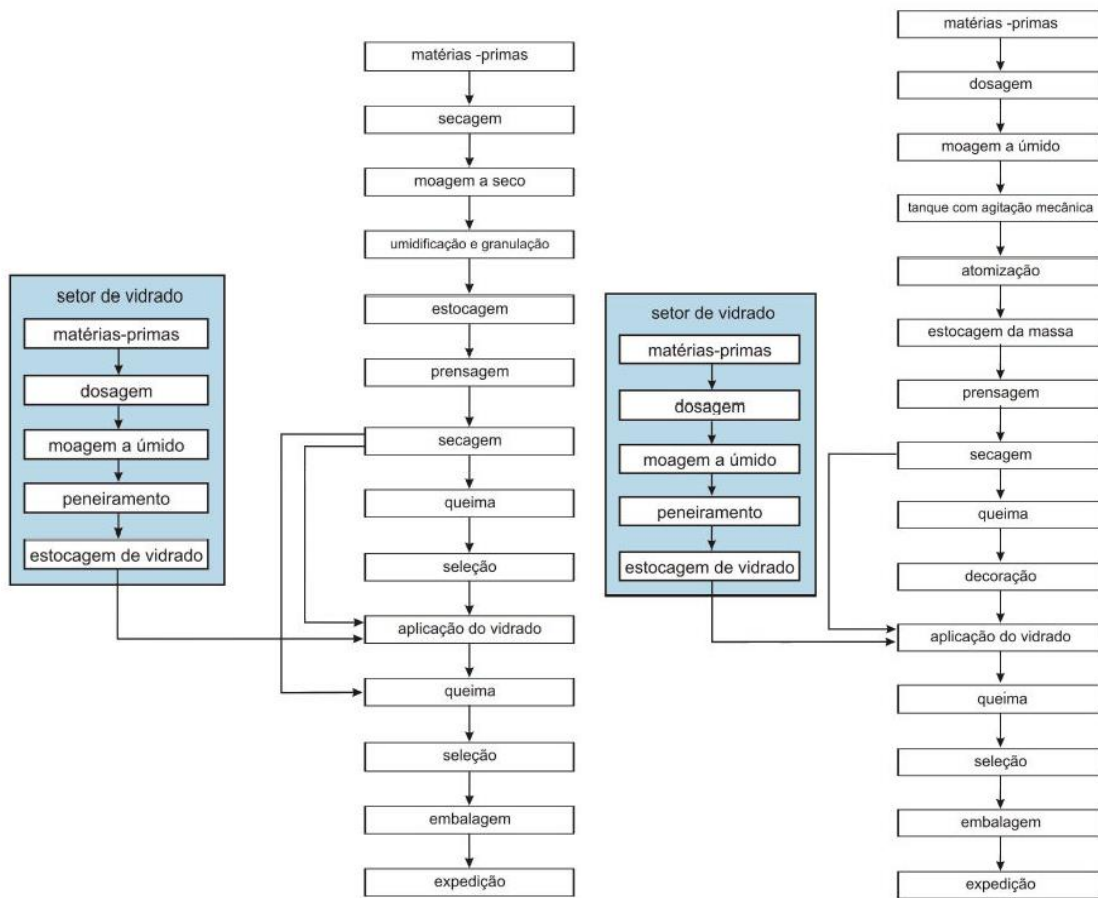


Figura 3.6 - Processo de fabricação de materiais de revestimento (placas cerâmicas) por via úmida (direita) e por via seca (esquerda) [17].

A Norma ISO 13006:2018 [5], classifica o porcelanato dentro do grupo BIa, descrito, como um material gresificado, porosidade baixa (<0,5%) expressada em termos de absorção de água. A norma NBR 15463:2013, define-o e classifica-o em duas categorias, porcelanato técnico (AA < 0,1%) e porcelanato esmaltado (AA < 0,5%), conforme descrito na Tabela 3.1.

A Tabela 3.2, apresenta comparativamente os requisitos técnicos exigidas pelas normas NBR 15.463:2013 [2], NBR 13.818:1997 [18] e a equivalência internacional das normas ISO e ASTM, solicitadas em produtos cerâmicos semi-porosos (classe BI1b), porcelanatos técnicos e esmaltados.

. Classifica-se o estudo de distintos autores referente ao porcelanato no mundo e no Brasil, Tabela 3.3.



Tabela 3.1 - Classificação para o porcelanato, segundo a norma NBR 15.463:2013 [2].

Propriedade		Unidade	Produto com área < 50 cm <sup>2</sup>		Produto com área > 50 cm <sup>2</sup>	
			Técnico	Esmaltado	Técnico	Esmaltado
Absorção de água (AA)	Media	%	≤ 0,1	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 0,5
	Individual (máximo)	%	0,2	0,6	0,2	0,6
Módulo de resistência à flexão	Media	MPa	≥ 45		≥ 45	≥ 37
	Individual (mínimo)	MPa	42		42	35
Carga de ruptura	6,0 < Espessura < 7,5mm	N	≥ 900		≥ 900	≥ 900
	Espessura > 7,5mm	N	≥ 900		≥ 1800	≥ 1500
Resistencia a abrasão (sem esmalte)		mm <sup>3</sup>	≤ 175	Não aplica	≤ 175	Não aplica

Tabela 3.2 - Requisitos técnicos segundo as normas ASTM, ISO e NBR.

Adaptado de Sacmi [5].

<b>Característica técnica</b>	<b>Norma</b>		
	<i>ASTM</i>	<i>ISO</i>	<i>NBR</i>
<i>Aceitação das amostras</i>	<i>ANSI A.137.1</i>	<i>ISO 10545.1</i>	<i>NBR 13.818</i>
<i>Dimensões e análise visual do aspecto superficial</i>	<i>ASTM C485 ASTM C499 ASTM C502</i>	<i>ISO 10545.2</i>	<i>Anexo A, NBR 13.818</i>
<i>Absorção de água</i>	<i>ASTM C373/vácuo</i>	<i>ISO 10545.3 Vácuo</i>	<i>Anexo B, NBR 13.818</i>
<i>Módulo de ruptura* à flexão</i>	<i>ASTM C648 ASTM C1505</i>	<i>ISO 10545.4</i>	<i>Anexo C, NBR 13.818</i>
<i>Carga de ruptura</i>	<i>ASTM C648 ASTM C1505</i>	<i>ISO 10545.4</i>	<i>Anexo C, NBR 13.818</i>
<i>Resistência à abrasão profunda</i>	<i>ASTM C1243</i>	<i>ISO 10545.6</i>	<i>Anexo E, NBR 13.818</i>
<i>Resistência à abrasão superficial**</i>	<i>ASTM C1027</i>	<i>ISO 10545.7</i>	<i>Anexo D, NBR 13.818</i>
<i>Coefficiente de dilatação térmica</i>	<i>ASTM C372</i>	<i>ISO 10545.8</i>	<i>Anexo K, NBR 13.818</i>
<i>Resistência ao choque térmico</i>	<i>ASTM C484</i>	<i>ISO 10545.9</i>	<i>Anexo L, NBR 13.818</i>
<i>Expansão por umidade</i>	-	<i>ISO 10545.10</i>	<i>NBR 13.818</i>
<i>Resistência ao gretamento</i>	<i>ASTM C424</i>	<i>ISO 10545.11</i>	<i>Anexo F, NBR 13.818</i>
<i>Resistência ao congelamento</i>	<i>ASTM C1026</i>	<i>ISO 10545.12</i>	<i>Anexo M, NBR 13.818</i>
<i>Resistência ao ataque químico</i>	<i>ASTM C650</i>	<i>ISO 10545.13</i>	<i>Anexo H, NBR 13.818</i>
<i>Resistência aos ácidos</i>	<i>ASTM C650</i>	<i>ISO 10545.13</i>	<i>Anexo B, NBR 13.818</i>
<i>Resistência ao manchamento</i>	<i>ASTM C1378</i>	<i>ISO 10545.14</i>	<i>Anexo G, NBR 13.818</i>
<i>Liberção de Pb e Cd do esmalte</i>	<i>ASTM C738-94 (2011)</i>	<i>ISO 10545.15</i>	<i>Anexo P, NBR 13.818</i>
<i>Diferenças de tonalidade</i>	<i>ASTM C609</i>	<i>ISO 10545.16</i>	<i>Anexo R, NBR 13.818</i>
<i>Coefficiente de atrito</i>	<i>ANSI A326.3</i>	-	<i>Anexo N, NBR 13.818</i>

\*Em virtude da espessura (&lt;7,5 mm, ≥ 7,5mm), \*\*Só no uso como pavimento

Tabela 3.3 - Classificação de referências de interesse.

<b>Temas</b>		<b>Tópicos ou Contribuições</b>	<b>Fontes/Referências</b>
<b>Porcelanato</b>	<i>História/ Conceito</i>	<i>Conceito, Análise histórica</i>	<i>Sánchez (2002) [3], Tite (2012) [19] McConville(2005) [20], Sacmi (2004) [5]</i>
	<i>Matérias-primas (MP)</i>	<i>Mistura tri-axial; caulim-feldspato-quartzo/ mica-caulim-quartzo Características</i>	<i>Geller (1930); Schramm (1936); Keating (1982) [21]; Amoros (1994) [22]; Tarnvornpanich-I (2008) [23]; Allegretta (2015); Brindley-Udagawa (1960) [24]</i>
	<i>Processamento</i>	<i>Via úmida - Via seca Secagem – envelhecimento Reações na Queima- Feldspato</i>	<i>Barba (2002) [25]; Melchiades (2013) [26]; Acchar, Dutra [27]; Carty (1998) [9]; Martín-Márquez (2009) [28]; Zanelli (2011) [29]</i>
	<i>Caracterização, microestrutura, fases</i>	<i>Mineralogia – Rietveld Análise térmica Dilatometria Microestruturas – fases</i>	<i>Kemetethmuller (2006) [30]; Gualtieri (2007) [31]; Ban (1992) [32] Miglani (1972) [33]; Iqbal e Lee (1999) [34]; Sánchez-Ort (2001) [35]; Zanelli (2003) [36]; Tarnvornpanich (2008) [37]; Salem (2010) [38]; Pérez (2014) [16]; Romero (2015) [15]</i>
	<i>Caraterísticas tecnológicas</i>	<i>Comportamento mecânico Retração Porosidade</i>	<i>Brindley III (1961) [39] Cole IV (1968) [40] Sánchez (2002) [3], Tite (2012) [19]</i>
<b>Brasil</b>	<i>História. MP Porcelanato</i>	<i>Argilas, caulins Via seca Características tecnológicas</i>	<i>Fróes (1973) [41]; Souza Santos (1975) [42]; Souza (2006) [43], Biscaro (2012) Gaspar (2004) [20]; Melchiades (2011) [14]; Gaspar (2003) [44,45]; Higashi (2000) [46]; Melo (2012) [47]; Noni Jr. (2007) [7]; Motta (2012) [48]</i>
	<i>Filito Cerâmico</i>	<i>Definição Características Reologia</i>	<i>Angelier (1960) [11]; Souza Santos (1975) [42]; Souza-Messer (2006) [43]; Miyahara (2015) [49]; Dondi (2018); Garzón (2010) [50]</i>

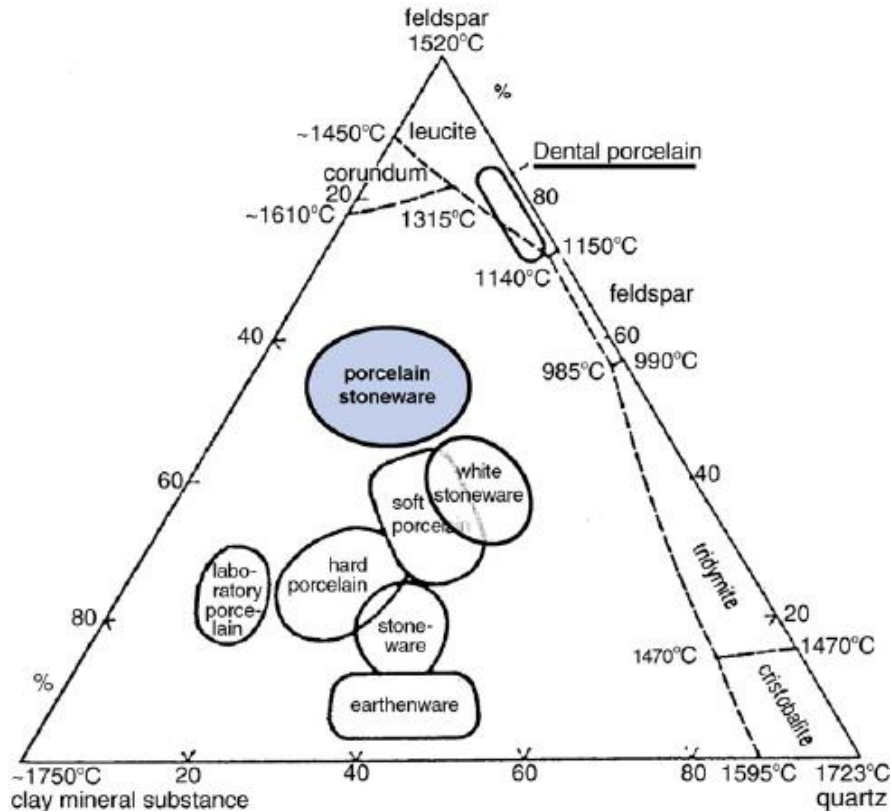


Figura 3.7 - Triaxial cerâmico: porcelanato argila-quartzo-feldspato [29].

O porcelanato é formado, em geral, por uma mistura tri-axial de argilominerais (caulim e argilas), quartzo e feldspatos [9,23,25,37,5,51,52], favorecendo a formação de fases vítreas, como se observa na Figura 3.7 do diagrama de composições.

Uma composição tradicional para ciclos de 30 a 50 horas e temperatura de trabalho de 1200°C até 1250°C, é composta principalmente por 30-45% de caulim, 12-18% de argilas plásticas, 12-18% de feldspato e 27-32% de quartzo [53].

Na atualidade, o uso de ciclos rápidos, de 60 a 70 minutos e temperatura de trabalho de 1200°C até 1250°C, modificou a formulação da massa utilizando fundentes auxiliares como talco, dolomita, ou calcário, este tipo de massa é composta principalmente por 12-18% de caulim, 27-32% de argilas plásticas, 42-48% de feldspato e 5-10% de quartzo e 0-3% de talco [5].

Os feldspatos alcalinos (sódicos, potássicos ou sódico-potássico) são os mais utilizados na indústria cerâmica de revestimentos, e na fabricação de

porcelanato no mundo todo [54,55]. Outros estudos mostram a substituição total ou parcial do feldspato por fundentes alternativos, por exemplo, fluxo [56,57], granito [58] ou sienito nefelínico [59] na composição de porcelanas e porcelanatos [60]. Durante a queima, as matérias-primas que contém minerais alcalinos fundentes reagem, facilitando assim, a sinterização com presença de fase líquida, a vitrificação e a densificação na massa [61,62]. A produção se faz conformação por prensagem pela via úmida, o granulado por atomização e a queima de ciclos rápidos entre 40 e 60 minutos com temperaturas máximas entre 1180°C e 1220°C [7,29]. Classifica-se o estudo de distintos autores referente ao porcelanato no mundo e no Brasil, fazendo-se menção ao filito como fundente, Tabela 3.3

. O produto corresponde à classe de revestimento com melhor desempenho técnico e exigentes características técnicas (Tabela 3.2), independentes do processo de fabricação (seco ou úmido), as propriedades de desempenho são determinadas pela microestrutura obtida após da sinterização. O estudo feito por Noni [7], afirma que, após a queima, o porcelanato está constituído basicamente por:

50 – 65%	de fase vítrea
10 – 25%	de quartzo
<10%	de mulita
0 – 10%	de feldspatos não fundidos
3 – 7%	de porosidade fechada

Cabral Junior apresenta uma classificação das composições típicas de revestimentos cerâmicos brasileiros, como se mostra na Tabela 3.4, na qual identifica-se que no estado de São Paulo a fabricação de porcelanato esmaltado possuem maior conteúdo de filito e menor de feldspato, contrariamente dos estados da região Nordeste, que possuem maior conteúdo de feldspato e menor de filito [63,48].

Tabela 3.4 - Composições típicas de revestimentos cerâmicos brasileiros [63].

Matérias-primas (%)	Porcelanato técnico	Porcelanato esmaltado	Via úmida Semi-grês Semi- Poroso	Via seca Semi Poroso	Monoporosa
Argilas claras cauliníticas	10 – 20	20 – 40	15 – 40	–	20 – 40
Argilas vermelhas Fundentes	–	0 – 5	0 – 30	100	–
Caulins	20 – 30	0 – 10	0 – 10	–	0 – 15
Filito	–	20 – 50	30 – 50	–	15 – 30
Feldspato	35 – 55	0 – 50	–	–	–
Carbonato/Talco	0 – 3	3 – 8	0 – 5	–	8 – 15
Bentonita	2 – 5	0 – 2	–	–	–
Zirconita	0 – 5	–	–	–	–

### 3.2 O Feldspato

O termo feldspato cobre uma série de alumino-silicatos alcalinos ou alcalinos terrosos. Os feldspatos naturais são normalmente uma mistura em diversas proporções de alumino-silicatos de potássio, de sódio, de cálcio, de lítio e ocasionalmente de bário e de célio [64].

Para a indústria cerâmica os feldspatos de maior importância são: o feldspato potássico ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ , ortoclásio) e o sódico ( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ , albita), por terem temperatura de fusão relativamente baixa, assim, empregados como geradores de “massa vítrea” nas massas cerâmicas ou nos vidrados [65]. No entanto, eles dificilmente são encontrados puros, em geral se apresentam em mistura, podendo também estar associados a outras impurezas. O elevado teor de álcalis que contém os feldspatos determina a facilidade de fundir e reagir com outros componentes. A albita,  $NaAlSi_3O_8$ , apresenta ponto de fusão congruente a  $1090^\circ C$  [66]. Ao contrário do ortoclásio,  $KAlSi_3O_8$ , que apresenta fusão incongruente a  $1180^\circ C$  transformando-se em leucita,  $KAlSi_2O_6$ . Os plagioclásios, como a anortita,  $CaAl_2Si_2O_8$ , apresentam fusão congruente rápida a  $1540-1550^\circ C$ , e seu uso necessariamente precisa de outros feldspatos.

No Brasil, o feldspato é usado em distintos segmentos de cerâmicos, como: Fabricação de vidro, fritas, esmaltes (vidrados), placas cerâmicas, isoladores elétricos de porcelana, louça de mesa e louça sanitária [67,64,41,42]. As jazidas encontram-se distribuídas em distintas regiões brasileiras (Figura 3.9).

Estruturalmente, os feldspatos responsáveis pelas fases vítreas são constituídos por grupos tetraédricos  $AlO_4$  e  $SiO_4$ , compartilhando todos os vértices e formando anéis de quatro membros. No ortoclásio e na albita, cada anel está constituído por um tetraedro de  $AlO_4$  e três de  $SiO_4$ , sendo requerida um mol do cátion monovalente para cada mol de  $Al^{3+}$  para que a estrutura seja eletricamente neutra. Na celsiana dois tetraedros de  $AlO_4$  e dois de  $SiO_4$  [22]. Uma classificação apresenta-se na Figura 3.8.

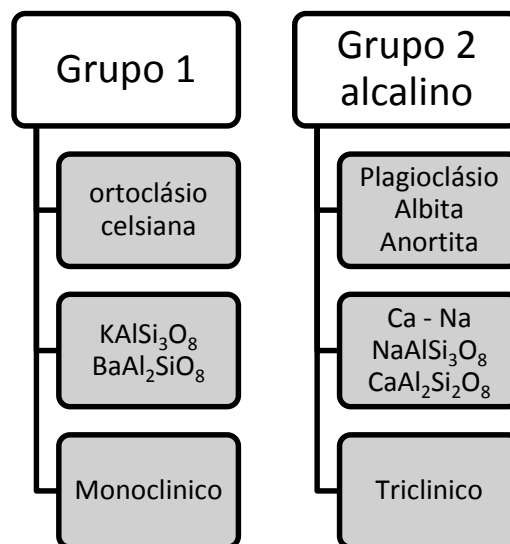


Figura 3.8 - Classificação de feldspatos [22].

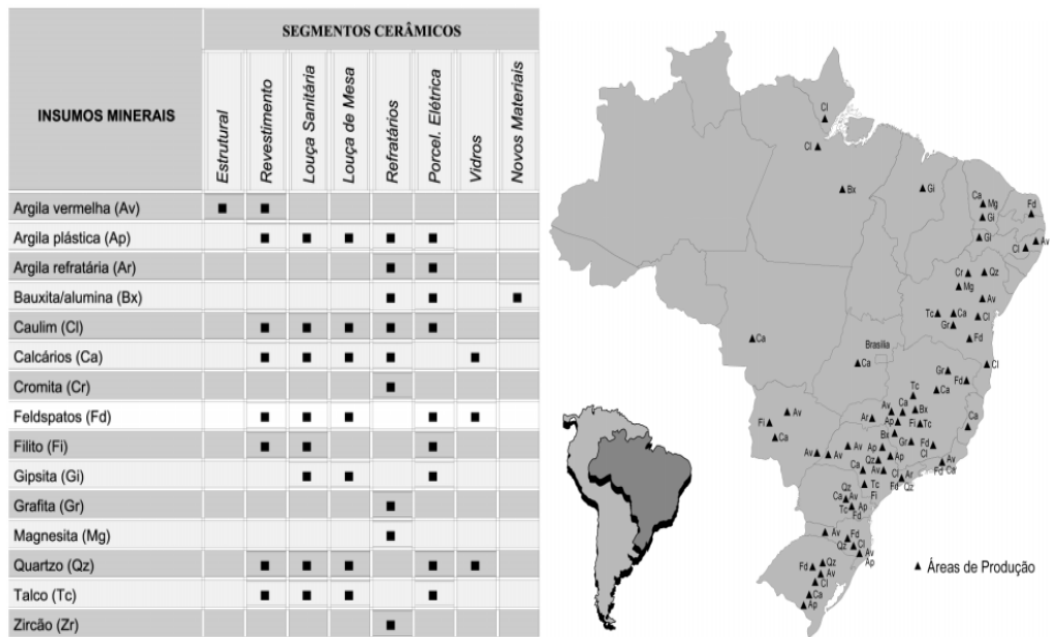


Figura 3.9 - Principais Insumos minerais consumidos na indústria cerâmica brasileira (esquerda). Regiões produtoras de minerais industriais cerâmicos (direita) [67].

Classicamente, os feldspatos têm um papel importante na fabricação de porcelanatos, de fato, cumprem a função de fundente, e são responsáveis pela formação de fases vítreas viscosas, formação de eutéticos com outros elementos, o processo de vitrificação e a resistência mecânica após queima e resfriamento [25,4,68]. Os feldspatos também promovem reações líquido-sólido e fusão incongruente. Como exemplo, para um sistema que contém quartzo ( $SiO_2$ ) + caulinita ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) + feldspato potássico ( $6SiO_2 \cdot K_2O \cdot Al_2O_3$ ) [33], representa uma massa típica de porcelana ou porcelanato; próximo aos  $1150^\circ C$ , o feldspato potássico funde em leucita ( $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$ ) mais uma fase vítrea ( $9SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$ ). A leucita dissolve-se gradualmente formando-se uma fase líquida que produz um líquido altamente viscoso (12,5%  $K_2O$ , 13,5%  $Al_2O_3$ , 74%  $SiO_2$ ) até a fusão aos  $1530^\circ C$ . Aos  $1300^\circ C$ , a viscosidade é igual a  $10^6$  poises.



### 3.3 O Filito cerâmico

O ceramista brasileiro dá o nome de filito cerâmico a uma rocha metamórfica, estratificada ou laminada, composta de uma mistura natural em proporções variáveis de quartzo, caulinita e mica muscovita finamente dividida ou sericita (componente responsável pelo elevado teor de potássio). O estudo feito por Angeleri [11], na década de 60, apresenta a caracterização química e mineralógica de filitos dos estados de São Paulo, Paraná e Minas Gerais [41]; também, descreve-se que os filitos apresentam cores claras no estado natural, com um teor de óxido de potássio geralmente da ordem de 3% a 5% [69], dando-lhes características fundentes, sendo rochas geralmente frágeis, friáveis e de fácil moagem. Devido a sua natureza química e mineralógica, o filito possui propriedades, tanto dos materiais plásticos como dos não-plásticos, podendo ser utilizado em até 50% na composição de muitas massas cerâmicas [70]. Souza [42] classifica os “filitos cerâmicos” como argilas claras, de cor branca, rósea ou cinza-clara com teores variáveis de  $Fe_2O_3$  que quando queimadas a  $1250^{\circ}C$ , vitrificam totalmente, adquirindo cores claras, geralmente de tonalidade cinza. Teores pouco acima de 1% de  $Fe_2O_3$  provocam cores escuras que os tornam inaproveitáveis em cerâmica branca. O filito explorado na região de Itapeva-SP, é conhecido no mercado como filito branco, leucofilito ou filito Itapeva [70,71,72].

Os filitos cerâmicos são uma contribuição original brasileira no campo da cerâmica, onde são utilizados como substitutos parciais do feldspato nas massas para cerâmica branca, especialmente na fabricação de sanitários e pastilhas de revestimento [42]. Na massa de grês sanitário, são utilizados como substitutos parciais da fração argilosa e do feldspato, além de serem empregados em várias proporções para aumentar a velocidade de sinterização de massas cerâmicas de faiança para louça de mesa, placas cerâmicas e alguns tipos de refratários.

Os principais usos do filito pós-beneficiamento atualmente observados são: segmento de argamassas, como plastificante; ração ou alimento animal; como pigmento; aglutinante ou absorvente de micro-toxinas e em concretos especiais [49]. A substituição de parte dos materiais argilosos por filito em suspensões de massas triaxiais para Cerâmica Branca, na ausência de defloculantes, causa uma diminuição da viscosidade aparente, devido aos filitos não aglomerarem, ao

contrário das argilas que possuem facilidade de aglomerar, ocasionando maior viscosidade nas suspensões [49].

No nordeste brasileiro, encontram-se algumas ocorrências de filito, Martinópolis, Cruzeta, Salgueiro, Santana dos Garrotes, e Lagarto. Nesses locais, no entanto, os filitos não apresentaram as mesmas características que em depósitos similares no Sul e Sudeste do país, sendo que estes últimos possuem granulação fina, elevado teor de  $K_2O$  e baixo teor de  $Fe_2O_3$  [73]. A presença variável de óxido de ferro limita a sua utilização em massas de porcelanatos não esmaltados, onde a cor de queima branca é um requisito fundamental para o produto acabado [25,9,14,26]. O filito cearense de Martinópolis, é utilizado como suplemento de matéria-prima da barbotina de artefatos da indústria de cerâmica branca e na indústria de material refratário [74].

Os filitos do Açungu, localizados na região de Campo Largo (Paraná), ao lado de Curitiba, encontram-se separados em dois tipos: o primeiro, com teores de  $Na_2O$  maiores que 0,8% e o segundo, com menos que 0,25% de  $Na_2O$ , ambos com cores de queima escuras, elevados índices de dilatação, elevados índices de retração (entre 13 e 16%) e baixos índices de resistência mecânica à flexão após a queima (entre 70 e 137  $Kgf/cm^2$ ) o que limita o uso em massas cerâmicas, entretanto, aproveitadas somente como fundentes [75].

No Brasil, em geral, o filito é utilizado em distintos segmentos de cerâmicos como fabricação de placas cerâmicas, isoladores elétricos de porcelana e louça sanitária como reportou Motta et al. [67]. As jazidas mineradas estão distribuídas em distintas regiões brasileiras (Figura 3.9) . Itapeva, Piedade no estado de São Paulo, Campo largo, Castro no estado de PR, Bambuí, quadrilátero, Vale Jequitinhonha no estado de Minas Gerais, Simão Dias, Lagarto em SE, Alagoa Grande PB, Cuiabá MT e Vila Propício Goiás [63]

### **3.4 A queima: o efeito da temperatura sobre porcelanato**

Apesar de existirem muitos trabalhos sobre a influência da temperatura na formação de fases vítreas nas massas de porcelanato usando feldspatos [9,25,28,31,33,36], percebe-se a falta de estudos explícitos que descrevam o

que acontece em massas que utilizam filito na sua formulação, sendo esta substituição total ou parcial. Outro fato, é que a maioria dos estudos referem-se a queimas de ciclos lentos (tempo de queima superiores a 10 horas); entretanto, as microestruturas dos produtos obtidos não diferem de maneira significativa [28,14,36,76,28,77], vistas como a evolução de fases durante a queima na Figura 3.10.

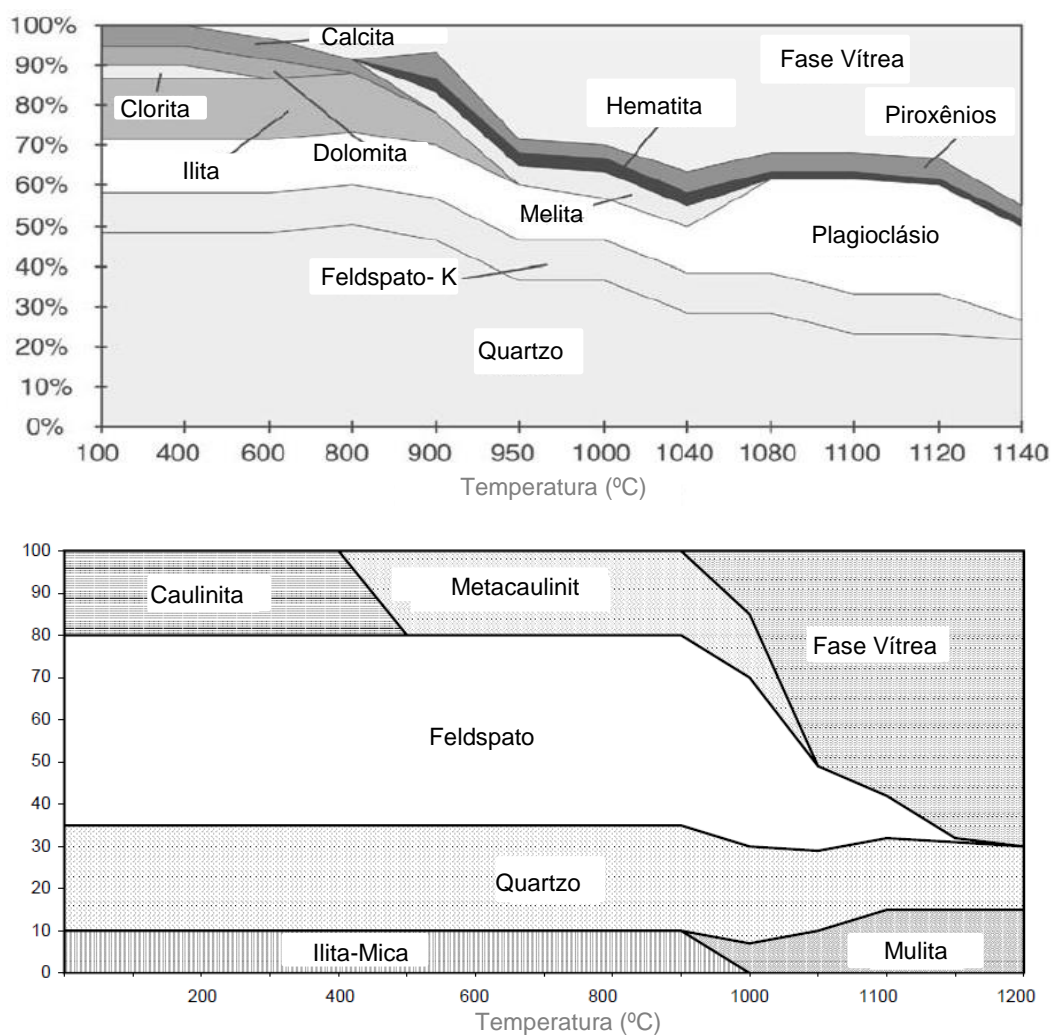


Figura 3.10 - Diagrama de evolução das reações de decomposição e transformação de fase que acontecem durante o processo de sinterização (acima) para uma massa de monoporosa [5] e (abaixo) para uma massa triaxial de porcelanato [36].

Muito embora o diagrama apresentado por Norton (Figura 3.11), para massas de porcelana queimada em ciclos lentos, pode-se afirmar que as transformações sofridas durante a queima pelas massa de porcelanato

atualmente fabricadas (Tabela 3.1), não diferem muito das fabricadas naquela época, como mostra Zanelli [29], mais recentemente, para ciclos rápidos de queima (Figura 3.10) [36]. Nos estágios finais da sinterização, temperaturas superiores a 1175°C, a velocidade de densificação é reduzida e o volume ocupado pelos poros fechados aumenta. Já, na etapa final de sinterização, a redução da viscosidade das fases vítreas tem um papel mais significativo; Martín-Márquez [28], afirma que para massas com 50% de caulinita, 40% feldspato e 10% quartzo, os poros fechados começam a aumentar de volume antes que a porosidade aberta fosse completamente eliminada. O que se confirma a direta relação com as propriedades mecânicas e a microestrutura formada [37].

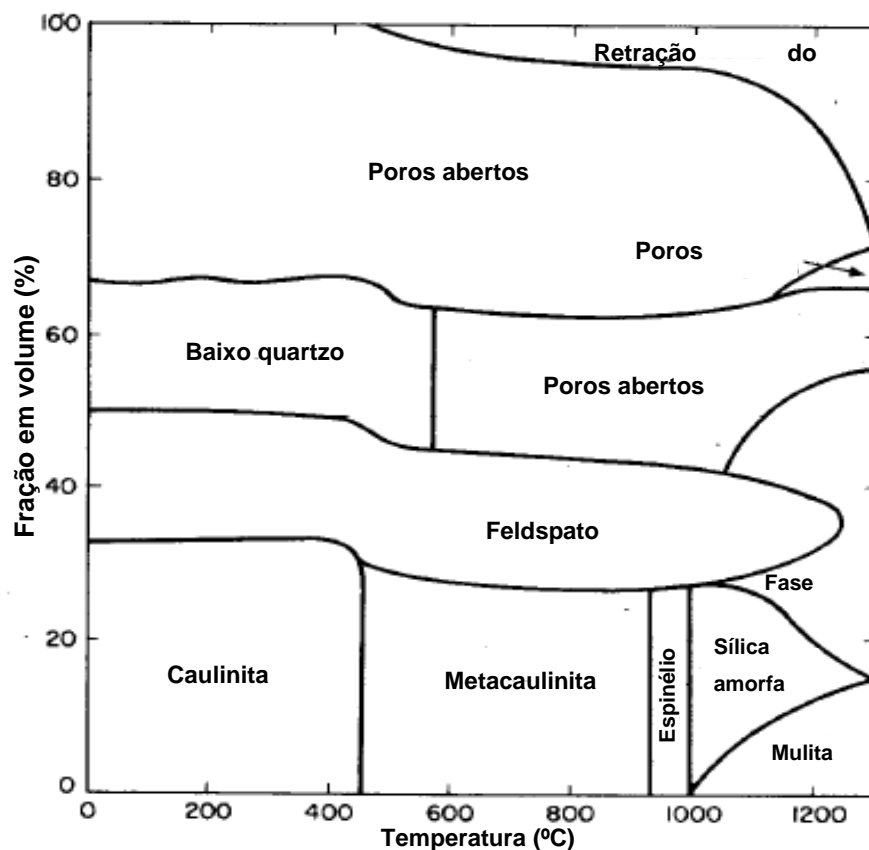


Figura 3.11 - Evolução de fases em função da temperatura de queima de uma massa de porcelana de ciclo lento, Norton [61], pág. 263.

Tabela 3.5 - Reação de uma massa triaxial (Norton) [61].

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tipo de Reação</b>
Até 100	<i>Perda de umidade.</i>
100-200	<i>Perda de água absorvida.</i>
450	<i>Decomposição estrutural da argila, incremento da porosidade.</i>
500	<i>Oxidação da material orgânico.</i>
573	<i>Inversão do quartzo na forma de alta temperatura.</i>
950	<i>Formação do espinélio.</i>
1100	<i>Formação de mulita.</i>
1100-1200	<i>O feldspato funde e é dissolvido na argila e cristobalita; aumento da contração; redução da porosidade.</i>
1300	<i>Aumento na proporção de fase líquida; agulhas de mulita maiores; presença de poros fechados.</i>

A densificação do porcelanato ocorre por meio de um mecanismo de sinterização com presença de fases líquidas. Ao aumentar a temperatura de queima, a porosidade diminui e ocorre o crescimento do tamanho dos poros pelo efeito da eliminação dos poros menores; em temperaturas altas (>1100°C), a proporção de fase líquida aumenta enquanto a viscosidade diminui, impossibilitando a remoção dos poros maiores, favorecendo as propriedades mecânicas. Apesar de ser um produto de baixa absorção de água e baixa porosidade aparente, o porcelanato apresenta um certo volume (5 a 12%) de poros isolados no interior do corpo, que constituem a chamada porosidade fechada [78].

Com o avanço da sinterização, o sistema de poros inicialmente comunicante perde conexão, e a porosidade fechada começa a se formar. O grau de vitrificação depende da composição, a temperatura de queima e o tempo de sinterização. Como é o caso do porcelanato, produtos prensados apresentam inicialmente dois tipos de poros, os intragranulares e os intergranulares. Ou seja, a estrutura porosa da microestrutura a verde obtida na prensagem constitui o ponto de partida das transformações que acontecem durante o aquecimento. Os poros intragranulares encontram-se situados entre o arranjo das partículas primárias que constituem os grânulos, aqui é onde a fase líquida formada pela

fusão de parte dos constituintes da massa escoa entre os espaços vazios, diminuindo a porosidade e promovendo a interação de atração devida as forças de capilaridade entre os grânulos, o que se relaciona com a densificação do corpo. Os poros intergranulares encontram-se situados entre o arranjo dos grânulos, inicialmente aprisionam o ar, que logo depois do aquecimento vira um reservatório, onde acumulam-se os gases das reações sofridas pelos componentes das massas, estes gases têm tendência de se expandir, expressando-se no aumento da porosidade fechada.

Estudos mais recentes quantificam a área de poros e o tamanho médio para massas contendo feldspato. Gultekin et. al. determinaram que o tamanho médio dos poros incrementa até os 1170°C, logo depois de começar a se formar a fase líquida vítrea na massa, o tamanho dos poros começa a diminuir, obtendo valores abaixo dos 0,4  $\mu\text{m}$ , isto é, devido ao fechamento dos canais intergranulares; a área total inicial de poros diminui constantemente de 24,5%; acima dos 1200°C começam a se estabilizarem na temperatura de 1230°C até registrar 6,4% [79]. Ao continuar com o aquecimento, as massas apresentam oclusão dos poros e inchamento, o que conduz a um leve incremento no volume dos poros.

A massa cerâmica submetida a um tratamento térmico acima dos 1000°C sofre transformações de estado sólido, que logo após o esfriamento permaneceram irreversíveis, mas mantendo algum teor de argila na composição [21].

Os estudos sobre as características da massa após queima comprovam que são distintas das apresentadas na matéria-prima inicial, acontecendo mudanças na forma, tamanho, estrutura ou composição [25]. As mudanças que acontecem durante o processo de queima são tanto físicas como químicas a seguir:

- I. Reações que não mudam a composição química.
  - a. Mudanças alotrópicas ou de inversão, neste tipo de reações acontecem pequenas variações estruturais, mantendo-se as ligações químicas fortes sem formação de novos enlaces. Um exemplo é o Quartzo, o qual tem uma reação de inversão forte aos 573°C [66].

- b. Sinterização é o processo no qual um sistema de partículas individuais ou um corpo poroso altera alguma das suas propriedades com a tendência de obter máxima compacidade.
  - c. Mudanças de estado sólido-líquido e líquido-gasoso.
- II. Reações que mudam a composição química.
- a. Oxidação da matéria orgânica.
  - b. Decomposição de compostos que contém oxigênio, como sulfatos e carbonatos.
  - c. Desidroxilação das argilas. Neste tipo de reação, os cristais do minério se descompõem em uma estrutura amorfa aleatória, causada pela perda de radicais  $\text{OH}^-$  na forma de água.
  - d. Cristalização. Ao se elevar a temperatura, o produto encontra-se em estado instável produzindo um estado amorfo, devido à desidroxilação do minério que começa a cristalizar.

Soluções sólidas. Cristais próximos de estrutura similar de dois materiais diferentes podem reagir entre si, formando-se uma solução sólida.

A Figura 3.12 mostra uma representação esquemática das reações físico-químicas que apresentam as argilas durante o aquecimento e o intervalo de temperaturas que são produzidas [25].

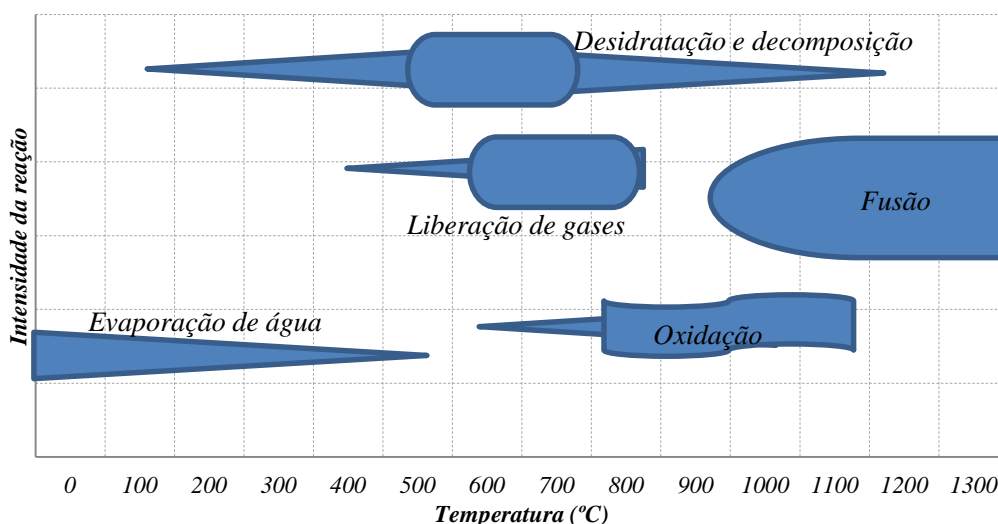


Figura 3.12 - Reações típicas das argilas durante a queima [25].

Identificação de minérios argilosos está baseada em picos endotérmicos ou exotérmicos do calor produzido ou absorvido durante a reação química a

determinada temperatura, estes picos são representados pela análise térmica diferencial (ATD).

Tipicamente, a muscovita produz uma curva de ATD padronizada que apresentando dois picos endotérmicos relativamente pequenos em 800-900°C e outro próximo a 1100°C [20,80,81,82]. O pico exotérmico em cerca de 980°C correspondente a formação de mulita nas argilas [83,84,39]. As argilas e materiais similares afetam o tipo de estrutura:

- a. Perda de água livre, adsorvida ou absorvida, que podem ser identificados com os picos endotérmicos na região entre 100-150°C.
- b. Decomposição de hidroxilas e outros minérios que contém água na rede cristalográfica (endotérmicos) sendo característicos para minerais específicos, dependendo do mineral, localizam-se entre 200 e 800°C. Como exemplo, o pico endotérmico em 500–600°C corresponde à temperatura de desidroxilação da caulinita, na qual o íon OH<sup>-</sup> estrutural é liberado na transformação da caulinita em metacaulinita [68,85]. O pico exotérmico em cerca de 980°C correspondente a formação de mulita nas argilas [40,86].
- c. Decomposição de compostos que contém oxigênio, como sulfatos e carbonatos, usualmente entre 500 e 1200°C.
- d. As reações de oxidação, típica da combustão da matéria orgânica e a transformação de sulfetos em sulfatos ou óxidos, têm caráter exotérmico.
- e. Reações de recristalização de fases amorfas não vítreas, as quais apresentam reações exotérmicas fortes.
- f. Mudança de estado, sólido-sólido ou líquido-gasoso apresentam efeitos endotérmicos definidos.
- g. As reações de conversão e inversão, assim como a sílice podem ser de tipo endotérmico ou exotérmico, de pequena magnitude.
- h. Liberações de gases em alta temperatura provocam um aumento no volume do produto.



## **3.5 Sinterização**

### **3.5.1 O fenômeno de sinterização-densificação**

O fenômeno de sinterização pode ser definido como o fenômeno de transição que sofre um compacto verde, processo de transição que passa por vários mecanismos de transporte de massa, que varia distintamente de material para outro, sob o efeito do tratamento térmico a alta temperatura, determinando a microestrutura [87]. A sinterização revela os defeitos de processamento do compacto verde antes da queima, como exemplo, a granulação do pó impacta diretamente sob a densificação e o crescimento do grão, então as diferenças na densidade do compacto podem gerar trincas ou variações de tamanho na peça final. O fenômeno sinterização envolvido nas matérias-primas ou nas massas cerâmicas, pode ser descrito e estudado através das curvas de gresificação, a análise térmica e a análise dilatométrica [38].

### **3.5.2 Sinterização com ou sem presença de fase líquida**

A sinterização exclui a fusão completa do material e pode acontecer sem a presença de fase líquida. Entretanto, a pouca ou abundante presença de fase líquida pode favorecer a fusão permitindo assim distinguir entre sinterização via fase sólida, sinterização via fase líquida e sinterização com presença de fase líquida ou vitrificação. A Figura 3.13 resume, de modo geral, os distintos tipos de sinterização.

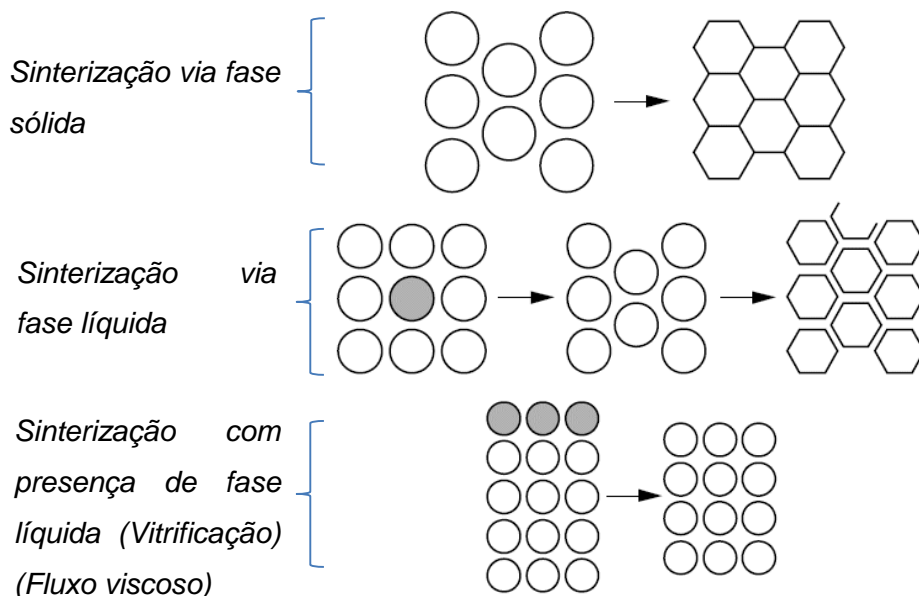


Figura 3.13 - Tipos de sinterização [88].

### 3.5.3 Sinterização via fase sólida

Na sinterização via fase sólida, a quantidade de líquido formado é zero ou tão baixo que não pode ser detectado (~0% líquido). A consolidação e eliminação da porosidade acontece através da modificação do arranjo intergranular, ou seja, após a sinterização, os grãos do policristal formados são maiores que as partículas de pó iniciais e também modifica sua morfologia. Este tipo de sinterização requer partículas muito finas ou micrométricas e temperaturas elevadas no tratamento térmico, que geralmente se apresentam para os metais. Durante a sinterização sólida ocorre o fenômeno de retração dos poros e o crescimento dos grãos simultaneamente. A Tabela 3.6 apresenta de modo resumido as etapas da sinterização via fase sólida.

Tabela 3.6 - Etapas da sinterização via fase sólida [87].

<b>Inicial:</b> <i>Contato entre grãos</i>	<i>Contato entre grãos e forças de ligação fracas; Formação de pescoços de sinterização; Retração limitada</i>
<b>Intermediária:</b> <i>Solução-reprecipitação</i>	<i>Transporte de matéria. Difusão no limite de grão; Precipitação na superfície; Solução sólido-sólido; Taxa de retração dos poros; Empilhamento de grãos entrelaçados em suas faces comuns; Porosidade aberta, pela formação de canais interconectados</i>
<b>Final:</b> <i>Densificação</i>	<i>Porosidade fechada. Diminuição da porosidade total, presença poros remanentes isolados nos contornos ou dentro deles ou presos nas posições intragranulares; Transporte de matéria por evaporação-condensação; Arranjo intergranular e reorientação dos grãos Recristalização secundária</i>

### 3.5.4 Sinterização via fase líquida

Na sinterização via fase líquida, a menor quantidade de líquido formado permite preencher a porosidade entre partículas (<20% líquido). Entretanto, o líquido contribui ao transporte de matéria pelo fenômeno de dissolução seguido de re-precipitação (solução-reprecipitação). A dissolução parcial das partículas modifica sua morfologia permitindo o desenvolvimento de novas fases. A Tabela 3.7 apresenta de modo resumido as etapas da sinterização com presença de fase líquida. Esta envolve os conceitos de solubilidade sólida no líquido, molhamento do líquido nos grãos sólidos e difusão da fase sólida no líquido. Em geral, o mecanismo de fase líquida permite fabricar refratários, isolantes de alumina, dielétricos de BaTiO<sub>3</sub>.

### 3.5.5 Sinterização com presença de fase líquida (vitrificação) ou sinterização por fluxo viscoso

Na sinterização com presença de fase líquida (vitrificação) ou sinterização por fluxo viscoso, apresenta uma abundante quantidade de fase líquida (≥20% líquido). Produto da fusão de alguns dos compostos iniciais ou da reação entre

eles. A fase líquida preenche os espaços entre as partículas não fundidas e ocorre uma primeira consolidação (retração) pela permeação e o fluxo do líquido viscoso pelos interstícios e ação das forças de capilaridade, logo então, a solidificação acontece durante o resfriamento, permitindo a cristalização de fases ou a formação de uma fase vítrea amorfa [89]. Em geral, este tipo de sinterização ocorre nas cerâmicas a base de silicatos, como a porcelana. Porém, a quantidade de fase líquida não deve ser excessiva, e a sua viscosidade não deve ser muito baixa pois causará a deformação do corpo sob a sua própria carga (peso/deformação piropiástica elevada), a resistência à fluência se reduz a temperaturas altas.

Tabela 3.7 - Etapas da sinterização com presença de fase líquida [87]..

<b>Inicial:</b> Fluxo viscoso e rearranjo dos grãos	<i>Formação de líquido que molha o sólido; Aparição/ação de forças de capilaridade; Redistribuição de grãos.</i>
<b>Intermediária:</b> Solução-precipitação	<i>Diminuição da energia superficial; Dissolução dos grãos; Precipitação na superfície.</i>
<b>Final:</b> Formação do esqueleto sólido e coalescência	<i>Crescimento dos grãos; Diminuição da porosidade total; Crescimento dos poros (Oswald rippening + coalescência).</i>
<i>Sobrequeima</i>	<i>Expansão dos gases ao interior dos poros; Aumento no volume do corpo; Aumento na deformação piropiástica.</i>

O estágio inicial trata do rearranjo das partículas, pois, o começo da densificação, consequência da acomodação das partículas pela formação de líquido, produz mudanças microestruturais significativas e inclui sinterização via fase sólida, coalescência, espalhamento do líquido, atração capilar, escorregamento de partículas, difusão (difusividade solubilidade) e desintegração-fragmentação de partículas. A formação do líquido associada com as forças de pressão capilar causam rearranjos e agrupamentos na microestrutura, isto ocorre entre as partículas e entre os agrupamentos das partículas, separadamente e como um todo [87].

O estágio intermediário trata fim do rearranjo da sinterização da fase líquida e a ação dominante do processo solução-precipitação, esta última, requer da solubilidade do sólido no líquido, que é uma característica do crescimento dos grãos, dissolução de grãos menores, arredondamento dos grãos, densificação e formação da estrutura esquelética do sólido. A eliminação da porosidade residual juntamente com o “*coarsening*” na microestrutura.

A taxa de densificação predominante depende da taxa de transferência de massa através do líquido. A competição entre as mudanças microestruturais, conjuntamente com o engrossamento dos grãos por “*coarsening*” e o rearranjo diminui a energia total do sistema pela eliminação da área superficial, ou seja, a contração dos poros enquanto os grãos crescem.

O estágio final corresponde ao período no qual o crescimento de grão continua sem uma densificação significativa enquanto o engrossamento dos grãos por “*coarsening*” continua. A máxima densidade do compacto alcançado depende fortemente das características dos poros e os gases neles retidos, podendo variar pela expansão dos poros.

Nas últimas etapas da sinterização, próximo à temperatura de máxima densificação, as interconexões entre os poros são fechadas, os poros pequenos (<5  $\mu\text{m}$ ) praticamente desaparecem e dão lugar a uma superfície porosa constituída principalmente de poros isolados relativamente grandes (>30 $\mu\text{m}$ ) [78].

Durante o crescimento dos grãos há mudanças simultâneas entre a distribuição de tamanho dos grãos, o tamanho e a forma dos poros, o tamanho dos pescoços intragranulares, a área interfacial grãos-matriz, o número grãos sólidos e a separação média entre os grãos. A microestrutura alcança a configuração de mínima energia sólido-líquido. Os grãos e a forma do líquido dependeram da energia superficial e a fração volumétrica de líquido. As mudanças na microestrutura no estágio final afetam as propriedades de resistência ao desgaste, resistência a flexão, dureza, entre outras.

As massas cerâmicas de porcelanato formam uma fase líquida durante a sinterização, a presença dos elementos incorporados nas MP se combinam, a

composição cerâmica favorece a formação de eutéticos, mesmo quando alguns dos componentes apresentam menores pontos de fusão.

Sinterização por fluxo viscoso ou sinterização vítrea viscosa, também é um tipo de sinterização líquida típica dos esmaltes cerâmicos, na qual forma-se somente líquido como vidro fundido e porosidade.

A vitrificação ou sinterização compósita viscosa é um tipo de sinterização líquida típica das cerâmicas brancas e porcelanas, na qual a formação do líquido é maior que 20%.

A sinterização por fluxo viscoso envolve os conceitos de solubilidade do líquido no sólido e solubilidade do sólido no líquido [90]. Uma elevada solubilidade do líquido no sólido e conduz a uma fase líquida transiente, considerável sensibilidade ao processamento e expansão do compacto durante o aquecimento.

Gilbertoni [56], afirma que o mecanismo de sinterização que ocorre durante a queima de porcelanato é o fluxo viscoso, fase líquida viscosa ou vitrificação. Logo, a seleção da matéria-prima fundente passa a ser importante. Como se explicou anteriormente, com temperaturas elevadas ocorrem a formação de uma fase líquida viscosa (baixa ou alta), que permite reduzir as forças de tensão superficial criadas pelo fluxo do líquido através dos poros finos do corpo prensado e que cercam os grânulos compactados, conjuntamente a retração aumenta, e, a porosidade aberta diminui.

A velocidade de vitrificação é controlada pela quantidade de fase líquida formada, o aumento da temperatura, e, principalmente pela alta ou baixa viscosidade da fase do líquido formado, a velocidade é acelerada conforme a viscosidade diminui (baixos valores de viscosidade, maior fluidez do líquido), e reduzida (desacelerada) conforme a viscosidade aumenta (altos valores de viscosidade, menor fluidez do líquido). A formação do líquido aumenta a taxa de sinterização, conseqüentemente, a densificação devida as forças de capilaridade do líquido sob as partículas sólidas retraem os grãos conforme o sólido se dissolve no líquido, assim, os grãos sólidos se rearranjam e empacotam na configuração de maior densidade e menor energia superficial.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS GERAIS

Neste capítulo se apresenta a metodologia geral na preparação e medições efetuadas aos corpos de prova, esta será referida em capítulos posteriores.

### 4.1 Seleção das matérias-primas

Para que os resultados deste estudo pudessem contribuir efetivamente para o aprimoramento e desenvolvimento das indústrias brasileiras que produzem porcelanatos esmaltados, as matérias-primas selecionadas foram fornecidas por distintas indústrias mineradoras que atuam nesse setor e localizadas em diferentes regiões.

Foram estudados oito filitos e um feldspato típico, ambos de uso comercial destinados usualmente à fabricação de porcelanatos. A Tabela 4.1 apresenta as matérias-primas utilizadas, assim como, as siglas utilizadas para identifica-las.

Tabela 4.1 - Classificação e nomenclatura das matérias-primas de estudo

<b><i>Matérias-primas</i></b>	<b><i>Classificação</i></b>
<i>Filito</i>	<i>A</i>
<i>Filito</i>	<i>F</i>
<i>Filito</i>	<i>FB</i>
<i>Filito</i>	<i>FG</i>
<i>Filito</i>	<i>M</i>
<i>Filito</i>	<i>N</i>
<i>Filito</i>	<i>R</i>
<i>Filito</i>	<i>T</i>
<i>Feldspato</i>	<i>Feld</i>

### 4.2 Formulação da massa de porcelanato

Selecionou-se uma massa de porcelanato padrão usualmente utilizada na indústria. Nesta massa se avaliam os efeitos causados pela matéria-prima fundente filito. A massa de porcelanato industrial, geralmente é preparada com feldspato, e que no presente estudo foi substituída por filito na mesma proporção, a formulação de cada uma das massas estudadas é detalhada na Tabela 4.2, na qual apresentam-se as proporções das matérias-primas comumente utilizadas na fabricação de porcelanatos esmaltados (argilas, talco, calcário e fundente).

As massas foram classificadas segundo a matéria-prima fundente contida na formulação.

Tabela 4.2 - Formulações das massas porcelânicas

<b>Matérias-primas</b>	<b>mA</b>	<b>mF</b>	<b>mFB</b>	<b>mFG</b>	<b>mM</b>	<b>mN</b>	<b>mR</b>	<b>mT</b>	<b>mFeld</b>
<i>Argila Santa Luzia (%)</i>	11	11	11	11	11	11	11	11	11
<i>Argila Minaplan AXP2 (%)</i>	5	5	5	5	5	5	5	5	5
<i>Argila EF-BCA</i>	14	14	14	14	14	14	14	14	14
<i>Argila Santa Adelaide (%)</i>	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<i>Argila J11 (%)</i>	8	8	8	8	8	8	8	8	8
<i>Talco (%)</i>	6	6	6	6	6	6	6	6	6
<i>Calcário Belocal (%)</i>	2	2	2	2	2	2	2	2	2
<i>Filito A (%)</i>	50	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Filito F (%)</i>	-	50	-	-	-	-	-	-	-
<i>Filito FB (%)</i>	-	-	50	-	-	-	-	-	-
<i>Filito G (%)</i>	-	-	-	50	-	-	-	-	-
<i>Filito M (%)</i>	-	-	-	-	50	-	-	-	-
<i>Filito N (%)</i>	-	-	-	-	-	50	-	-	-
<i>Filito R (%)</i>	-	-	-	-	-	-	50	-	-
<i>Filito T (%)</i>	-	-	-	-	-	-	-	50	-
<i>Feldspato (%)</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	50

### 4.3 Preparação dos corpos de prova (fundentes e massas)

#### 4.3.1 Preparação dos “pós” a partir da desagregação

Cada uma das matérias-primas, tanto feldspato como filitos, foram previamente secas em uma estufa a uma temperatura em torno de 110°C durante 24 horas. As que estavam em torrões foram moídas em moinho de martelos.

As argilas, talco e calcário encontram-se em pó, pronto para ser misturado na formulação da massa de porcelanato.

#### 4.3.2 Moagem a úmido, granulação e envelhecimento

Das MP secas, separam-se amostras de 350 gramas que foram moídas a úmido, com uma razão massa seca /água de 48% e 0,4% de silicato de sódio como defloculante para os fundentes, e com uma razão massa seca /água de 52% e 0,75% de silicato de sódio para as massas contendo fundente, todas realizadas em um moinho do tipo “periquito”. O tempo de moagem foi ajustado



para que o resíduo ficasse entre 3% e 6% em peneira Tyler 250 (ABNT #230, abertura de 63µm). Para o cálculo do resíduo usou-se a equação:

Equação 4.1

$$\%Residuo = 100 * \frac{M_s}{M_{Sól.Susp}}$$

Uma vez atingido o resíduo desejado, o moinho foi descarregado e, na sequência mediu-se a viscosidade da suspensão a 30 rpm no viscosímetro “Broockfield” e o grau de fluidez (plasticidade) no copo Ford #4. A seguir as suspensões e as barbotinas foram secas em estufa a 110°C durante 24 horas e posteriormente desagregada em almofariz.

#### **4.3.3 Conformação: Granulação e Prensagem, Secagem, densidade à verde, medidas dimensionais e seleção.**

Os pós obtidos foram umedecidos até alcançarem 6,5% sobre a massa seca para os fundentes e 7,0% sobre a massa seca para as massas contendo fundentes. Os pós umedecidos foram granulados em peneira, e descansaram por no mínimo 24 horas em recipiente selado, para garantir uma umectação homogênea. Posteriormente, corpos de provas na forma de barrinhas (60 mm x 20 mm) foram obtidos por prensagem uniaxial em uma prensa automática NANETTI PRESS EA, sob pressões entre 110 Kgf/cm<sup>2</sup> e 480 Kgf/cm<sup>2</sup> para os fundentes, e sob pressões entre 180 Kgf/cm<sup>2</sup> e 380 Kgf/cm<sup>2</sup> para as massas contendo fundentes. Essa variação foi necessária pois, para a avaliação comparativa do comportamento durante a queima dos fundentes puros e as massas contendo-as através das curvas de gresificação, é preciso que a variação da densidade aparente dos compactos seja a menor possível. Assim sendo, tendo em vista a grande diferença do comportamento dos filitos e feldspato na prensagem, foi necessário variar consideravelmente a pressão aplicada para que as densidades aparentes dos compactos fossem similares.

Determinou-se a densidade aparente dos compactos após a secagem (Dap) e para as massas contendo fundentes determinou-se a densidade aparente após a queima (Dapq), sendo a massa determinada em balança analítica e o volume aparente com paquímetro digital de precisão 0,01mm. Com

base nesses resultados os compactos com densidades similares foram selecionados e os demais descartados.

#### **4.3.4 Queima e sinterização**

Selecionaram-se cinco corpos de prova de cada uma das matérias-primas prensadas e secas, que logo depois foram queimadas no ciclo de queima rápida (tempo médio de 45 minutos de frio a frio, à taxa de aquecimento de 50°C/min, com 5 minutos na temperatura máxima, seguido esfriamento controlado) para distintas temperaturas (1100°C, 1150°C, 1200°C e 1240°C) no forno MAITEC/INTI - FQR 1300/60).

#### **4.4 Composições químicas e análise mineralógica**

A composição química de todas as MP foi determinada por espectrofotometria de Fluorescência de Raios X (*FRX, Phillips MagiX*), para pós moídos e secos, e passados por peneira Tyler 80 (ABNT #80, abertura de 180µm), na qual determinou-se quantitativamente a porcentagem de óxidos presentes na forma de porcentagem em peso, a perda ao fogo (PF) foi determinada pelo procedimento gravimétrico após calcinação.

A composição mineralógica das matérias-primas foi determinada qualitativamente por Difração de Raios X (*DRX, ULTIMA IV - Rigaku*), através do método do pó para pós moídos e passados por peneira Tyler 250 (ABNT #250, abertura de 63µm). Com base nas composições químicas e mineralógicas qualitativas calculou-se a composição mineralógica quantitativa através da análise racional.

#### **4.5 Curvas de gresificação**

O comportamento dos compactos (fundentes e massas) durante a queima foi avaliado através das curvas de gresificação.

##### **4.5.1 Porcentagem de absorção de água**

Determinou-se a porcentagem de absorção de água (%AA) de acordo como o procedimento descrito na norma NBR 13818 [18], onde se quantifica a

massa de água retida pelo corpo de prova após um período de duas horas de imersão em água fervente, o valor é calculado por meio da Equação 4.2.

Equação 4.2

$$\%AA = 100 * \frac{(M_{qu} - M_q)}{M_q}$$

Onde:

%AA: representa a porcentagem absorção de água (%);

$M_{qu}$ : representa a massa queimada úmida (g); e

$M_q$ : representa a massa queimada seca (g).

#### 4.5.2 Porosidade aparente

Para as massas contendo fundentes, determinou-se a porosidade aparente ( $Pap$ ) pelo princípio de Arquimedes após um período de duas horas de imersão em água fervente:

Equação 4.3.

$$\%Pap = 100 * \frac{(M_{qu} - M_i)}{(M_{qu} - M_i)}$$

Onde:

%Pap: representa a porcentagem de porosidade aparente (%);

$M_i$ : representa a massa queimada úmida imersa (g).

#### 4.5.3 Retração linear de queima

A retração linear de queima ( $RLq$ ) foi determinada geometricamente. As medidas dimensionais dos corpos sinterizados, foram feitas com paquímetro para cada uma das distintas temperaturas por meio das diferenças dimensionais de comprimento, calculado por meio da Equação 4.4.

Equação 4.4

$$RLq = 100 * \frac{(C_s - C_q)}{C_q}$$

Onde:

$RLq$ : representa a porcentagem de retração linear de queima (%);

$C_s$ : representa o comprimento do corpo a verde seco (mm); e

$C_q$ : representa o comprimento do corpo de prova queimado seco (mm).

As curvas de gresificação foram plotadas para cada MP, a fim de avaliar o comportamento durante a queima.

#### 4.6 Módulos de resistência à flexão (M.R.F.) após secagem e queima

Caracterizam-se mecanicamente os corpos de prova das massas através do ensaio de flexão à três pontos em flexímetro NANETTI CC-96-2016, para corpos de prova prensados secos de dimensões 60x20x5mm<sup>3</sup>, o módulo de resistência à flexão após secagem (*M.R.F.s*), e equivalentemente para os corpos de prova queimados, o módulo de resistência à flexão após queima (*M.R.F.q*).

O módulo de resistência à flexão, que é uma resistência intrínseca ao material, foi calculado pela expressão:

Equação 4.5.

$$M.R.F. = \frac{3 * F * L}{2 * b * h^2}$$

Onde:

F: representa a carga aplicada até ruptura (N);

L: representa a distância entre os apoios (mm).

b: representa a largura dos corpos de prova (mm); e,

h: a espessura dos corpos de prova (mm).

#### 4.7 Viscosidade durante a queima

Para determinar a viscosidade de um vidro baseado na sua composição química e a temperatura, existem dois modelos diferentes, um desenvolvido para vidros de silicato e outro para silicatos naturais fundidos [91]. Ambos modelos se fundamentam na função de viscosidade em altas temperaturas, estimada a partir da composição química e a modelagem por regressão múltipla das interações por mínimos quadrados nas curvas de viscosidade-temperatura dadas pela equação de Volger-Fulcher-Tamman [92,93]:

Equação 4.6.

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

Ou equivalentemente,

Equação 4.7.

$$f(T, x) = \log_{10}(\eta(T, x)) = \log_{10} \eta_{\infty}(x) + \frac{B(x)}{T - T_0} = A(x) + \frac{B(x)}{T - T_0}$$

Onde,

$T$ : representa a Temperatura (°C);

$x$ : composição química;

$\eta$ : representa a viscosidade do líquido formado (Poise); e  $B(x)$ ,  $A(x)$  e  $T_0$ , são constantes experimentais da regressão estatística da medida de viscosidade e função da composição química.

O modelo proposto por Fluegel foi desenvolvido usando a estatística de mais de 2200 dados experimentais de composição e viscosidade para vidros de silicato (soda-limo-sílica), vidros sódicos e cálcicos, vidros para garrafas, vidros de boro-silicato de baixa expansão entre outros [92], podendo-se usar para vidros, vidrados e líquidos fundidos, no entanto, o modelo considera no máximo 19% em peso de  $Al_2O_3$ .

O modelo proposto por Giordano et. al. foi desenvolvido para mais de 1770 dados experimentais de composição e viscosidade para fundidos multicomponente de anidros e vidrados de silicatos ricos em voláteis de composição conhecida, o modelo considera até 23% em peso de  $Al_2O_3$  [93].

#### 4.8 Análise dilatométrica

A curva dilatométrica permite quantificar a dilatação e retração linear ( $\Delta L/L_0$ ) de uma amostra enquanto se aquece a elevadas temperaturas.

As curvas dilatométricas fornecem informações sobre a variação dimensional da amostra em um intervalo de temperatura. Dessa forma pode-se calcular o coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ) segundo a expressão:

Equação 4.8.

$$\alpha_{T_1-T_2} = \frac{\Delta L}{L_0 * (T_2 - T_1)}$$

Onde,

$T_1$  e  $T_2$ : representa o as temperaturas inicial e final, respetivamente (°C);

$L_0$ : representa o comprimento inicial da amostra (mm); e

$\Delta L$ : representa a diferença entre os comprimentos  $L_{T_1}$  e  $L_{T_2}$  (mm).

#### 4.8.1 Análise dilatométrica de amostras cruas

Para a análise foi usado um dilatômetro NETZSCH 402C e o software próprio do equipamento, usou-se uma taxa de aquecimento de 20°C/min, de 25°C a 1240°C. A análise dilatométrica foi realizada para corpos de prova prensados de dimensões 20x5x5 mm<sup>3</sup>.

#### 4.8.2 Dilatometria de amostras queimadas - coeficiente de expansão térmica

Para a análise foi usado um dilatômetro modelo RB-3000 BP-Engenharia e o software “Sistema de Análises Térmicas RB-3000 – 20” próprio do equipamento, usou-se uma taxa de aquecimento de 5°C/min, de 25°C a 500°C. A análise dilatométrica foi realizada para corpos de prova de dimensões 50x8x8 mm<sup>3</sup>, e para análise dos resultados foram calculados os coeficientes de expansão térmica  $\alpha_{25-325^\circ C}$ , a partir dos dados obtidos de temperatura e dilatação linear.

#### 4.9 Índice de piroplasticidade (IP)

A magnitude da deformação piropelástica é determinada através do índice de piroplasticidade (IP) a partir da medida da curvatura após queima de um corpo apoiado sobre dois suportes refratários e calculado por meio da Equação 4.9. O IP foi determinado para os corpos de prova prensados em prensa hidráulica de dimensões 100x10x5 mm<sup>3</sup>, às mesmas pressões de compactação das massas contendo fundentes que obtiveram uma densidade aparente de 1,80g/cm<sup>3</sup>; seguidamente os corpos de prova foram queimados na temperatura correspondente ao 1,0% de absorção de água, determinada através das curvas de gresificação. A queima foi realizada sobre dois apoios refratários com 80mm de distância fixa entre eles.

Equação 4.9.

$$IP = \frac{4 * h^2 * S}{3 * L^4}$$

Onde:

IP: representa o índice de piroplasticidade ( $\text{cm}^{-1}$ );

S: representa a deformação máxima (cm);

h: representa a espessura da peça (cm); e,

L: a distância entre os suportes refratários (cm).

A Figura 4.1 mostra esquematicamente o posicionamento da peça sobre o suporte refratário antes da queima e identifica as dimensões necessárias para o cálculo.

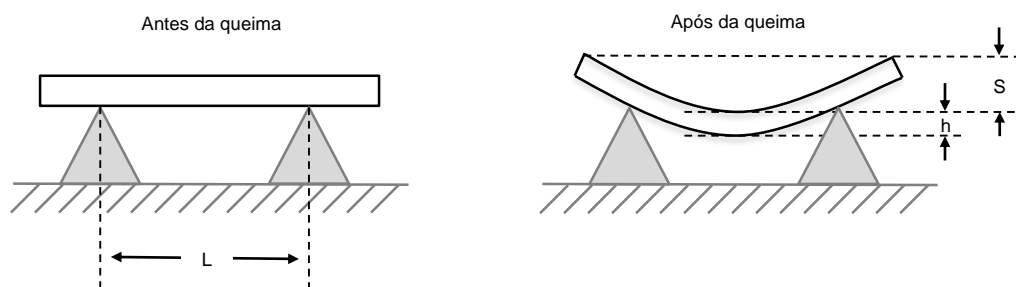


Figura 4.1 - Posicionamento da peça para a determinação do índice de piroplasticidade.

#### 4.10 Cor de queima

Determinou-se as coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , conforme o sistema colorimétrico *CIELab* (1976), em espectrofotômetro *MINOLTA2600D*, fonte de luz *D65* e observador  $10^\circ$ ; para os corpos de prova queimados nas distintas temperaturas, e assim, acompanhar a evolução cromática

A coordenada colorimétrica  $L^*$  ou “*lightness*” indica a luminosidade que tem um objeto, ou seja, indica o grau de claro ou escuro. Utilizou-se o valor  $L^*$  como indicador colorimétrico do grau de brancura dos corpos de prova.





## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 PARTE I: DIFERENÇAS ENTRE FELDSPATO E FILITO

#### 5.1.1 OBJETIVO DO CAPÍTULO

Levantar as diferenças do comportamento entre filito e feldspato durante a queima.

#### 5.1.2 MATERIAIS E METODOS

Nesta etapa do trabalho trabalhou-se com as matérias-primas puras.

A preparação das matérias-primas seguiu o procedimento geral, conforme item 4:

- Seleção das matérias-primas: conforme item 4.1;
- Preparação dos corpos de prova: conforme item 4.3; os pós obtidos foram umidificados, envelhecidos e prensados. Para obter valores próximos de densidade entre eles, os corpos foram prensados a distintos valores de pressão axial ( $110 \text{ Kgf/cm}^2$  –  $480 \text{ Kgf/cm}^2$ ), logo depois foram secos em estufa, como se descreve no item 4.3.3. Os corpos foram queimados: conforme item 4.3.4.
- Composições químicas e análise mineralógica: conforme item 4.4;

Os corpos de prova obtidos foram caracterizados através das seguintes análises:

- Densidade aparente após secagem: conforme procedimento descrito no item 4.3.3;
- Porcentagem de absorção de água 4.5.1;
- Retração linear de queima 4.5.3;
- Curvas de gresificação: conforme item 4.5;
- Viscosidade durante a queima: conforme item 4.7;
- Análise dilatométrica: conforme item 4.8;
- Cor de queima: conforme item 4.10;

### 5.1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1.3.1 Características das suspensões e confecção dos compactos

A Tabela 5.1 apresenta as condições de moagem e características das suspensões.

Tabela 5.1 - Características das suspensões.

<b>Matéria-prima</b>	<b>A</b>	<b>F</b>	<b>FB</b>	<b>FG</b>	<b>M</b>	<b>N</b>	<b>R</b>	<b>T</b>	<b>Feld</b>
<i>Tempo de moagem (mm:ss)</i>	10''	1'40''	3'30''	15''	2'30''	2'40''	2'30''	2'	8'
<i>Tempo de moagem (s)</i>	10	100	210	15	150	160	140	120	480
<i>Densidade barbotina (g/cm<sup>3</sup>)</i>	1,7135	1,7301	1,7273	1,7178	1,7284	1,7252	1,7311	1,7330	1,6995
<i>Viscosidade aparente (cP)</i>	52	68	64	76	116	46	124	46	24
<i>Tempo de escoamento (s)</i>	56	53	35	59	135	24	80	43	25
<i>Resíduo &gt;63 μm (%)</i>	5,6	4,5	3,9	3,1	4,9	5,2	5,8	5,6	4,7

Cabe destacar a diferença significativa entre o tempo de moagem necessária para atingir praticamente o mesmo resíduo nos filitos e feldspato, de 3% a 6%. Devido à maior dureza do feldspato, o tempo de moagem foi consideravelmente maior.

Como mencionado anteriormente, procurou-se produzir compactos com densidades aparentes similares, para permitir a avaliação comparativa, variando-se a pressão de compactação e selecionando os corpos de prova com densidades similares. Essa metodologia permitiu a obtenção de compactos com densidades aparentes de 1,70+/-0,003 g/cm<sup>3</sup> e 1,53+/-0,002 g/cm<sup>3</sup> para os filitos e feldspato, respectivamente. No caso dos feldspatos, devido a sua baixa compactabilidade, utilizou-se 0,02% de dextrina e, mesmo utilizando pressões elevadas entre, 380 e 480 Kgf/cm<sup>2</sup>, não foi possível atingir a mesma densidade dos compactos dos filitos.

#### 5.1.3.2 Composições químicas e mineralógicas

A Tabela 5.2 apresenta os resultados das análises químicas das matérias-primas utilizadas. Pode-se notar os elevados teores de ferro, titânio e magnésio dos filitos em relação ao feldspato. Além disso, no que se refere aos íons mais diretamente responsáveis pela fusibilidade, os teores de potássio e sódio nos filitos são inferiores aos do feldspato.

É preciso cuidado na interpretação das análises químicas, no que refere à previsão do comportamento durante a queima, pois os dois tipos de matérias-primas estudadas, filitos e feldspatos, na forma como chegam às indústrias, geralmente são misturas de vários minerais. O filito não é um mineral propriamente e sim uma mistura de pelo menos três minerais, a mica muscovita, quartzo e caulinita. O feldspato, além geralmente ser uma mistura de minerais da família dos feldspatos, dentre os quais os mais conhecidos são a albita, o ortoclásio e a anortita, geralmente contém outros minerais como o quartzo, por exemplo.

Tabela 5.2 - Análise química das matérias-primas.

<i>Óxidos (% em peso)</i>	<b>A</b>	<b>F</b>	<b>FB</b>	<b>FG</b>	<b>M</b>	<b>N</b>	<b>R</b>	<b>T</b>	<b>Feld</b>
<i>P.F. (%)</i>	4,43	3,64	2,46	4,12	4,93	2,58	2,90	3,41	0,29
<i>SiO<sub>2</sub> (%)</i>	68,70	75,00	80,20	74,20	72,00	76,00	73,60	67,50	72,60
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</i>	17,80	13,40	11,60	16,20	17,30	14,20	14,70	19,10	15,30
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</i>	2,88	3,02	0,62	0,98	1,22	1,53	1,25	1,66	0,08
<i>TiO<sub>2</sub> (%)</i>	0,92	0,71	0,57	0,76	0,72	0,72	0,62	1,70	<0,01
<i>CaO (%)</i>	0,04	0,06	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,19
<i>MgO (%)</i>	1,25	1,04	1,01	1,01	0,35	0,93	1,66	0,96	<0,1
<i>K<sub>2</sub>O (%)</i>	4,46	3,16	2,97	3,31	2,35	4,31	4,97	5,75	7,67
<i>Na<sub>2</sub>O (%)</i>	0,13	0,16	0,18	0,18	0,14	0,20	0,14	0,18	3,31
<i>MnO (%)</i>	<0,01	0,18	0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%)</i>	0,04	0,04	0,03	0,05	0,03	0,04	0,02	0,04	0,17

As análises de DRX mostraram que as amostras de filito são majoritariamente uma mistura de caulinita (C), quartzo (Q) e mica-muscovita (Mu) e hematita (H). O feldspato é uma mistura de ortoclásio (O), albita (A), quartzo e um pequeno teor de porcelana (I). Os difratogramas dos fundentes estudados são apresentados na figura A.1. do apêndice A.

Baseado nas análises químicas apresentados na Tabela 5.2 e nos resultados de identificação qualitativa de fases por mineralógicas presentes por DRX (Tabela A.1. no Apêndice A), as fases mineralógicas foram estimadas através do método de análise racional [94] e os resultados são apresentados na Tabela 5.3.

Considerando-se somente os principais minerais presentes, a análise racional, baseada nas formulas teóricas dos minerais, nos resultados das análises químicas e das difrações de raios X, permite estimar as porcentagens de quartzo, ortoclásio e albita, no feldspato, e de caulinita, quartzo, mica-muscovita (denominada sericita quando apresenta granulometria fina) e hematita, nos filitos.

Com base nessas informações, devido à variação dos teores dos minerais presentes nos filitos, pode-se inferir que o comportamento dos mesmos durante a queima será significativamente diferente.

Tabela 5.3 - Composição mineralógica das matérias-primas estimadas através da análise racional, baseada na composição química e nas fases cristalinas identificadas por difração de raios X.

<i>Minerais</i>	<i>A</i>	<i>F</i>	<i>FB</i>	<i>FG</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>R</i>	<i>T</i>	<i>Feld</i>
<i>Caulinita (%)</i>	8,4	7,9	5,0	13,8	24,5	0,5	3,7	1,1	-
<i>Mica (%)</i>	37,7	26,7	25,1	28,0	19,9	36,5	38,3	48,6	5,9
<i>Quartzo (%)</i>	47,6	59,2	66,5	55,1	51,6	59,2	56,2	44,9	23,1
<i>Ortoclásio (%)</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	42,2
<i>Albita (%)</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	28,0
<i>Hematita (%)</i>	2,9	3,0	0,6	1,0	1,2	1,5	1,3	1,7	0,0
<i>Outros (%)</i>	3,3	3,1	2,8	2,2	2,8	2,3	4,5	3,7	0,8

Como mencionado anteriormente, a fundência dos filitos se deve principalmente à presença da sericita. Assim sendo, a Tabela 5.4 apresenta a composição química genérica e teórica da mica-sericita.

Com base nas composições teóricas do ortoclásio e albita (Tabela 5.4) e as proporções desses minerais no feldspato utilizado neste estudo (Tabela 5.3), pode-se estimar a composição da mistura dos feldspatos, apresentada na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Composições químicas teóricas da mica e dos feldspatos ortoclásio e albita.

<b>Constituintes</b>	<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>K<sub>2</sub>O (%)</b>	<b>Na<sub>2</sub>O (%)</b>	<b>P.F. (%)</b>
<i>Muscovita (teórica)</i> <i>KAl<sub>2</sub>[Si<sub>3</sub>Al]O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub></i>	45,21	38,36	-	11,81	-	4,07
<i>Muscovita teórica sem P. F.</i>	<u>47,4</u>	<u>40,22</u>	-	<u>12,38</u>	-	-
<i>Ortoclásio</i> <i>(KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)</i>	64,8	18,4	-	16,9	-	-
<i>Albita</i> <i>(NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)</i>	68,7	19,5	-	-	-	-
<i>Mistura dos feldspatos</i>	<u>66,35</u>	<u>18,84</u>	-	<u>10,16</u>	<u>4,72</u>	-

### 5.1.3.3 Curvas de gresificação

O comportamento durante a queima foi avaliado através de curvas de gresificação, representação em um mesmo gráfico da variação da absorção de água e das dimensões dos corpos de provas (retração linear) com o aumento da temperatura.

Estudos preliminares mostraram que as curvas de gresificação de todos os filitos estudados apresentam comportamento similar. Assim sendo, para se avaliar comparativamente as curvas de gresificação dos filitos e do feldspato, nesta parte do estudo optou-se por utilizar somente o filito FG, pois o mesmo apresentou comportamento intermediário em relação aos demais, como será visto mais detalhadamente na Parte II deste (conforme item 5.2).

A Figura 5.1 apresenta a curva de gresificação do filito FG e do feldspato utilizado neste estudo. Pode-se perceber que, durante o aquecimento o comportamento dessas matérias-primas, sob o ponto de vista das variáveis representadas nas curvas de gresificação, são bastante diferentes.

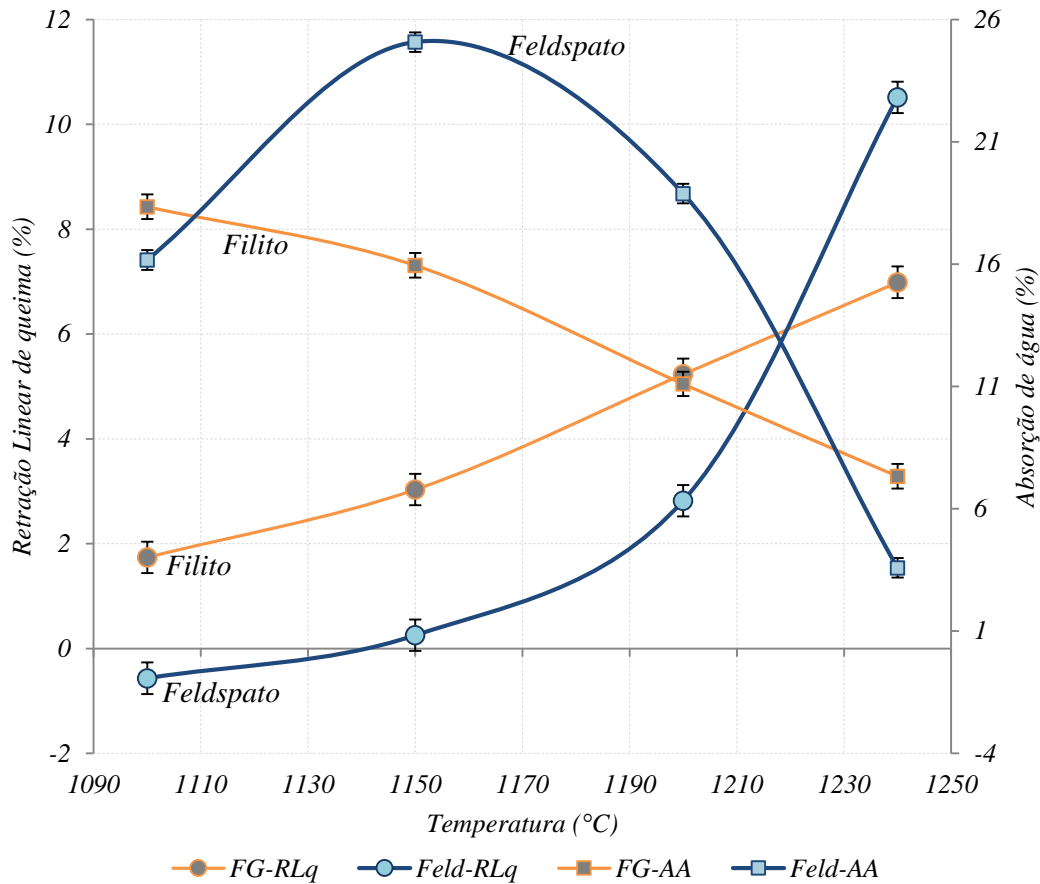


Figura 5.1 - Curva de gresificação, variação da retração linear e absorção de água com a temperatura, do filito FG e do feldspato.

Para tentar identificar e compreender as razões para essas diferenças, primeiramente consultou-se a literatura especializada. Nesse sentido, segundo artigo recente Zanelli *et. al.* [95] apresenta, com base na literatura e de forma resumida, o “amadurecimento” das massas de porcelanas e porcelanatos, baseadas no clássico triaxial (argila, quartzo e feldspato), durante a queima, a sequência de eventos é:

1. Depois da saída das hidroxilas das argilas e da transformação alotrópica do quartzo, as principais mudanças da microestrutura são causadas pelo surgimento de uma fase líquida, proveniente da  **fusão do feldspato, entre 1000 e 1100°C.**
2. **Entre 1100 e 1200°C a fase líquida permeia a estrutura porosa** formada pelas partículas dos minerais mais refratários, e, através das forças de capilaridade, **promove a densificação do compacto.**

3. A vazão da fase líquida através da estrutura porosa faz com que **parte das partículas dos minerais mais refratários sejam dissolvidas pela fase líquida** alterando assim a composição química da mesma e, conseqüentemente, suas propriedades. Particularmente interessantes nesse sistema são as **dissoluções parciais das partículas de quartzo** e o **surgimento de cristais alongados de mulita secundária**. O que torna essas reações particularmente interessantes: a) a dissolução do quartzo promove o aumento da viscosidade da fase líquida, e b) os cristais alongados de mulita dificultam a vazão da fase líquida. Assim sendo, os dois eventos resultam em uma desaceleração do processo de densificação.
4. A microestrutura final consiste em uma matriz vítrea com cristais, principalmente quartzo e mulita, embebidos.

A Figura 5.2 apresenta de forma esquemática o descrito acima.

Com base na síntese apresentada acima pode-se perceber que o comportamento do feldspato se encaixa perfeitamente na sequência dos eventos descritos ao passo que o filito FG apresenta comportamento bastante diferente, não só no que se refere às temperaturas e valores absolutos, mas também nas taxas de variação da absorção de água e retração linear.

As possíveis explicações para essas diferenças de comportamento começam com as diferenças das temperaturas de fusão do feldspato, que é constituído por uma mistura de albita e ortoclásio, e da mica muscovita, principal mineral responsável pela formação da fase líquida nos filitos. Muito embora se encontre na literatura valores consideravelmente diferentes para as temperaturas de fusão desses minerais, todos concordam que a fusão da mica tem início a temperaturas consideravelmente inferiores, entre 700 e 1000°C [96], às do feldspato, albita entre 1100°C a 1120°C e ortoclásio (microclínio) aos 1250°C [97]. As implicações dessa diferença podem ser vistas nas curvas de gresificação do filito FG e do Feldspato (Figura 5.1). O processo de densificação do filito se inicia a uma temperatura muito inferior ao ser comparado com a densificação do feldspato.

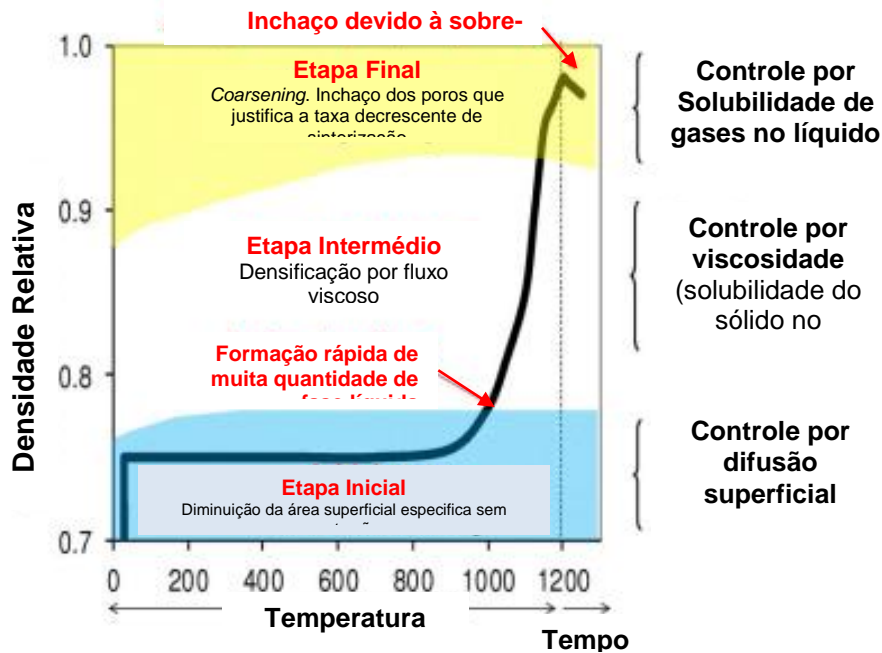


Figura 5.2 - Representação esquemática da variação da densidade de um compacto de porcelanato durante a queima, com a identificação dos principais mecanismos responsáveis pelas mudanças observadas [98,91,36,95].

Outro aspecto digno de nota é a diferença nas taxas de variação, tanto da porcentagem absorção de água como da retração linear de queima, com a temperatura. Três particularidades dessas matérias-primas permitem explicar essa diferença:

1. A composição química das fases líquidas formadas pela fusão de minerais diferentes, mica e uma mistura de feldspatos, são bastante diferentes. Assim sendo, as propriedades, principalmente a **viscosidade** e **tensão superficial**, da fase líquida, fundamentais na determinação do “amadurecimento” dos compactos formados por essas matérias-primas, também devem ser diferentes.
2. O **volume** de líquido formado também desempenha papel importante no “amadurecimento” dos compactos. Essa característica depende do teor dos minerais fundentes nas matérias-primas, 65,3% de albita e ortoclásio, no feldspato, e 28,0% de mica muscovita no filito FG.



3. Os demais minerais presentes, 23,1% de quartzo no feldspato e 13,8% de caulinita e 55,1% de quartzo no filito, totalizando 68,9%, vão interagir com a fase líquida, tanto no que se refere à **dissolução parcial** desses minerais, como na **difusão da fase líquida** através do compacto.

No intervalo de temperatura representado na Figura 5.1, o filito apresenta uma taxa de variação bem mais “suave” do que o feldspato. O feldspato, por sua vez, apresenta inicialmente uma taxa de variação relativamente baixa, até aproximadamente 1190°C, e acima dessa temperatura a taxa de variação é significativamente superior à apresentada pelo filito *FG*.

Cabe salientar que, como informado no item 5.1.3.1, a densidade a verde dos compactos produzidos com feldspato é menor do que a do filito *FG* (1,70+/-0,003 g/cm<sup>3</sup> e 1,53+/-0,002 g/cm<sup>3</sup> para os filitos e feldspato, respectivamente). Essa diferença de densidade é uma das justificativas para o fato de que os compactos de feldspato apresentaram retração final mais elevada do que o filito *FG* na máxima temperatura de queima utilizada, 1240°C.

Para o feldspato, no que se refere a variação da absorção de água com o aumento da temperatura, inicialmente (1100°C - 1150°C) há um aumento dessa característica que a seguir diminui muito mais rapidamente do que no filito. Considerando que o aumento inicial da absorção de água não afeta significativamente a retração linear, o mais provável é que nesse intervalo de temperatura o tamanho dos poros aumente, devido à fusão das partículas menores de feldspato, mais reativas, que assim deixam de preencher os espaços vazios entre as partículas maiores. Para temperaturas mais elevadas, devido ao aumento do volume e redução da viscosidade da fase líquida proveniente da fusão do feldspato, a mesma preenche os poros, diminuindo a absorção de água e, devido às forças de capilaridade, produz um aumento significativo da taxa de densificação (redução da absorção de água).

A relevância das reações entre as fases líquidas das duas matérias-primas e os demais minerais presentes, mencionada anteriormente, não foi avaliada nesta etapa do trabalho.

Outro aspecto digno de nota é o fato de que, o compacto de feldspato, mesmo partindo de uma densidade mais baixa do que o de filito, apresenta na máxima temperatura de queima, 1240°C, absorção de água consideravelmente menor, 3,59%, do que a do compacto de filito *FG*, 7,33%.

As diferenças observadas na Figura 5.1 têm relação com a natureza (composição química) e a quantidade das fases líquidas formadas (volume do líquido), que variam com o tempo e a temperatura. Esses aspectos serão detalhadamente abordados na Parte III deste trabalho, conforme item 5.3.

A uma determinada temperatura, a composição química da fase líquida determina a viscosidade e a tensão superficial da mesma. Para uma fase líquida, com determinada composição química, essas características, viscosidade e tensão superficial, são fortemente dependentes da temperatura. Portanto, essas características variam durante o aquecimento, sendo que, de um modo geral, diminuem com o aumento da temperatura.

Muito embora as matérias-primas estudadas nesta etapa do trabalho não façam parte de uma massa, como demonstram as composições químicas e o resultado da análise racional, tanto o feldspato como o filito contém teores significativos de outros minerais. Entretanto, os minerais responsáveis pela formação das fases líquidas são a mistura de feldspatos, albita e ortoclásio, e a mica muscovita, no feldspato e filito, respectivamente. Nesse contexto utilizou-se o modelo de viscosidade desenvolvido por Giordano *et. al.* [93] para estimar a variação da viscosidade das fases líquidas com a temperatura.

Apesar de suas limitações, esse modelo foi desenvolvido para vidros homogêneos e permite estimar a variação da viscosidade da fase líquida com a temperatura. Os resultados obtidos, apresentados na Figura 5.3, poderiam explicar a diferença de comportamento observada na Figura 5.1. Infelizmente, como será visto detalhadamente na Parte III deste, as previsões do modelo desenvolvido por Giordano *et. al.*, Figura 5.3, não são compatíveis com os valores mais confiáveis obtidos por outros métodos. Essa discrepância sugere que a premissa de que a viscosidade das fases líquidas presentes no feldspato e filito poderia ser estimada a partir da composição química teórica dos minerais fundentes presentes nessas matérias-primas não é verdadeira.

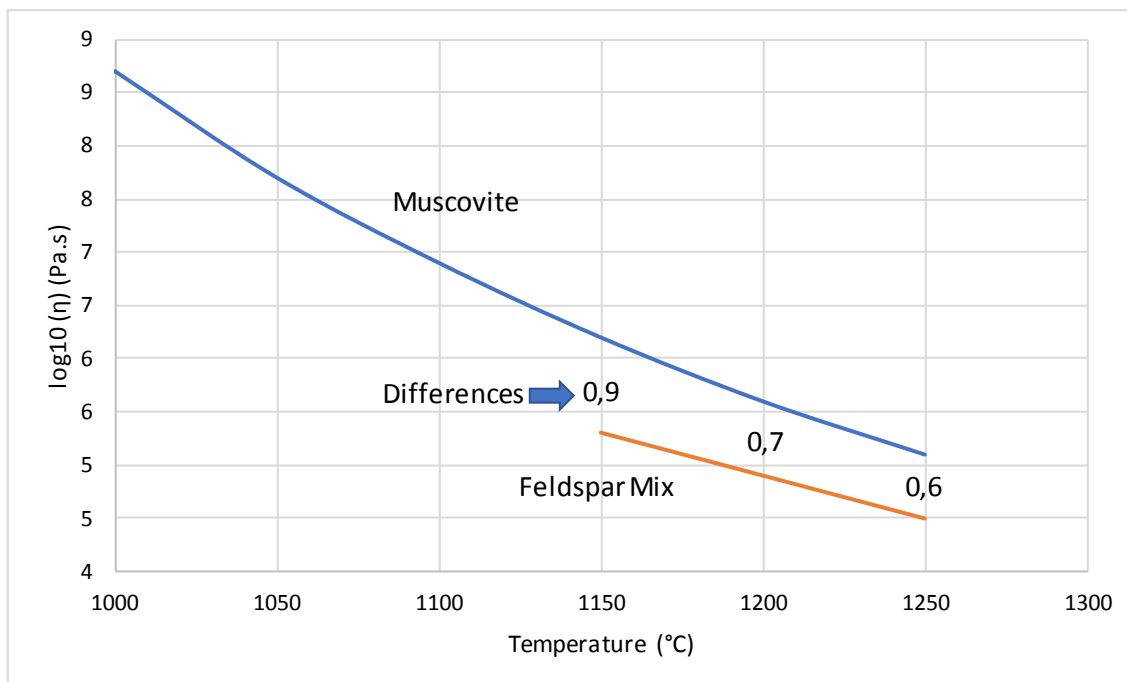


Figura 5.3 - Variação da viscosidade dos líquidos formados a partir da fusão dos fundentes presentes no filito FG e feldspato utilizado neste estudo com a temperatura. (modelo de Giordano [93]).

A Figura 5.4 apresenta as curvas dilatométricas de compactos crus do filito *FG* e do feldspato. No que refere a fusibilidade das duas matérias-primas, pode-se notar que no filito *FG* a retração acelerada, resultante da fusão da mica, tem início a 884°C, ao passo que no feldspato a retração acelerada se inicia a 925°C. A inclinação das curvas de retração acima dessas temperaturas é visivelmente diferente, sendo que a do feldspato cai mais rapidamente do que a do filito. Esse comportamento é compatível e coerente com os resultados das curvas de gresificação apresentadas na Figura 5.1

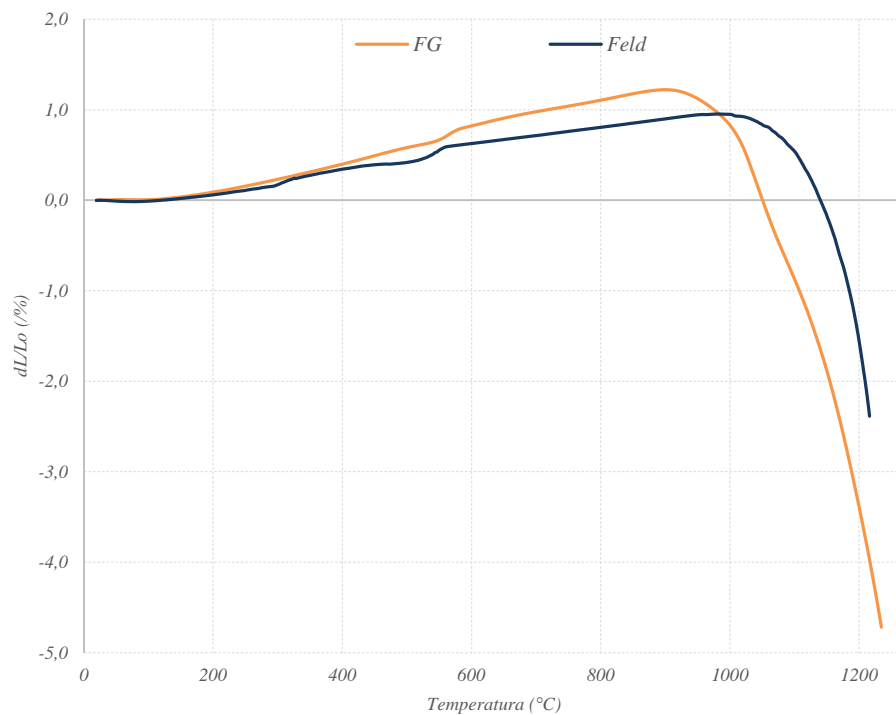


Figura 5.4 - Curvas dilatométricas dos compactos crus do filito *FG* e do feldspato.

#### 5.1.3.4 Cor de queima

A Figura 5.5 permite visualizar as diferenças de tonalidade de corpos de provas do filito *FG* e do feldspato após a queima em diversas temperaturas, junto com os valores das coordenadas cromáticas.

Para melhor visualização dos resultados colorimétricos obtidos a Figura 5.5 apresenta a variação da coordenada  $L^*$ , do espaço colorimétrico *CIELab* (1976), com a temperatura de queima e absorção de água. Pode-se observar que, como esperado, em vista dos teores de íons cromóforos presentes nas duas matérias-primas (Tabela 5.2), as amostras do filito *FG* apresentaram coloração mais escura, do que as de feldspato, em todas as temperaturas de queima e, no caso do filito *FG*, a intensidade dessa coloração “mais escura”, menores valores de  $L^*$ , aumenta com o aumento da temperatura.

É bastante conhecido o fato de que a cor após a queima dos materiais cerâmicos também é afetado por vários fatores, além do teor de íons cromóforos

[99], entretanto, tendo em vista os objetivos específicos deste trabalho, o estudo mais aprofundado das causas das diferenças de cor observadas não foi aprofundado.

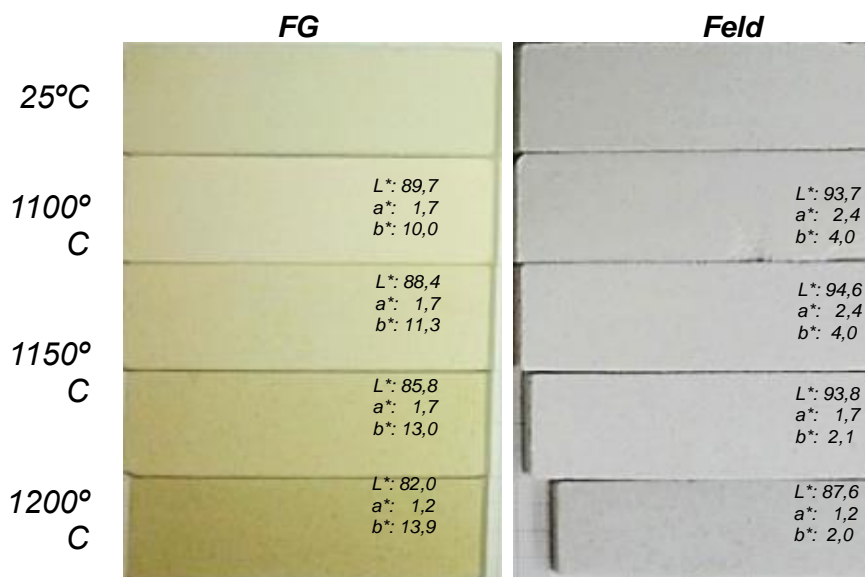


Figura 5.5 - Imagem dos corpos de prova após queima nas distintas temperaturas de queima estudadas com os valores das coordenadas colorimétricas.

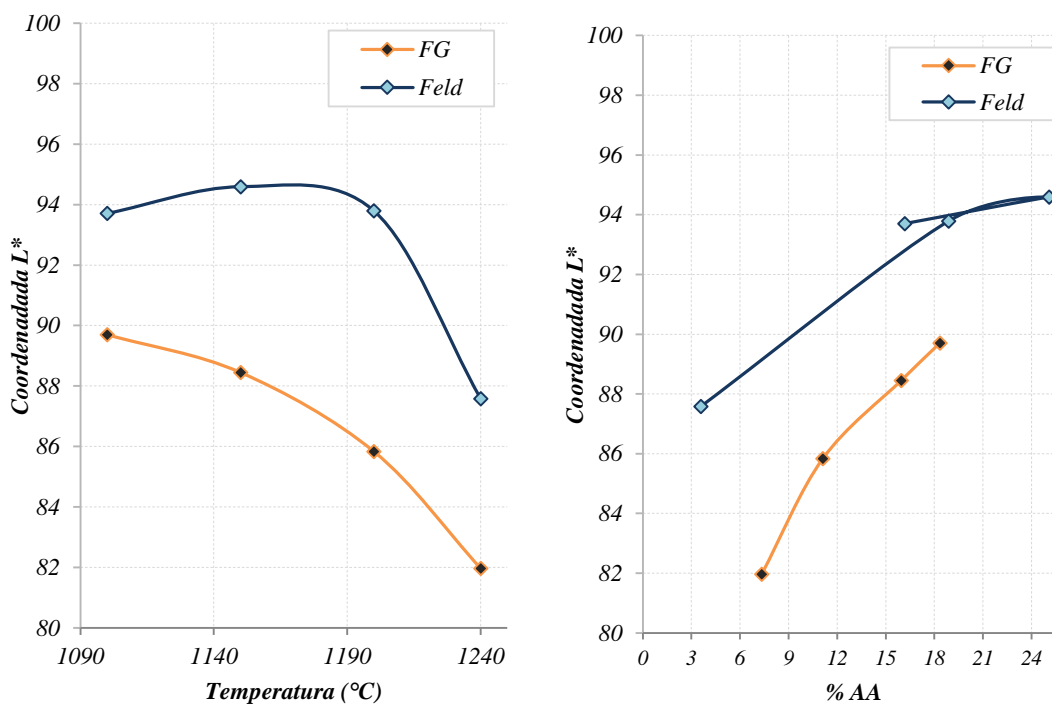


Figura 5.6 - Variação da coordenada  $L^*$  com a temperatura de queima (A) e com a absorção da água (B).

#### 5.1.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

O comportamento durante a queima, sob o ponto de vista das variáveis expressas nas curvas de gresificação, absorção de água e retração linear, das matérias-primas estudadas, filito FG e feldspato, são significativamente diferentes. O filito começa a reduzir sua absorção de água e aumentar a retração linear a temperaturas consideravelmente menores do que o feldspato. Além disso a taxa de variação dessas características no filito é significativamente menor do que no feldspato.

As matérias-primas estudadas, filito *FG* e feldspato, também apresentaram diferenças significativas no que se refere a cor e coeficiente de dilatação térmica após queima.

## 5.2 **PARTE II: DIFERENÇAS ENTRE FILITOS**

### 5.2.1 OBJETIVO DO CAPÍTULO

O **objetivo geral** deste capítulo foi: *“Determinar as diferenças de comportamento de diversos filitos durante a queima e buscar identificar as principais características responsáveis pelas diferenças observadas”*.

### 5.2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta etapa do trabalho trabalhou-se com os filitos puros do capítulo anterior, a preparação das massas seguiu o procedimento a seguir:

- Seleção das matérias-primas: foram estudados oito distintos filitos, fornecidos por algumas empresas mineradoras brasileiras conforme item 4.1;.
- Preparação dos corpos de prova: conforme item 4.3; Composições químicas e análise mineralógica: conforme item 4.4;

Os corpos de prova obtidos foram caracterizados através das seguintes análises:

- Densidade aparente após secagem: conforme procedimento descrito no item 4.3.3. Os valores da densidade aparente dos corpos de prova secos antes da queima foram de  $1,70 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$ , indicando que não há disparidade no volume de poros;
- Porcentagem de absorção de água 4.5.1;
- Retração linear de queima 4.5.3;
- Curvas de gresificação: conforme item 4.5;
- Viscosidade durante a queima: conforme item 4.7;
- Cor de queima: conforme item 4.10;

Os valores destas características físicas e químicas obtidas foram inseridos numa tabela adequadamente para a sua análise estatística conjuntamente com as variáveis de resposta de absorção de água (%AA) e luminosidade ( $L^*$ ). Considerando que o mineral responsável pela fusibilidade do filito é a mica e

que, como mostra a Tabela 5.3 o teor desse mineral, estimado através da análise racional, varia consideravelmente entre os filitos selecionadas para este estudo, buscou-se correlações entre o teor de mica e a fusibilidade. O parâmetro escolhido para avaliar quantitativamente a fusibilidade foi a absorção de água.

Na construção de um modelo que permita descrever de maneira razoável as relações entre as propriedades e as características complementares do comportamento para os distintos filitos durante a queima, usou-se a regressão linear simples e a regressão múltipla como as técnicas estatísticas mais apropriadas para determinar o modelo mais adequado. As suposições necessárias para a validade do modelo de regressão são: i) O erro tem média zero e variância  $\sigma^2$ , desconhecida; ii) Os erros são não-correlacionados; iii) Os erros têm distribuição normal; iv) As variáveis regressoras assumem valores fixos. Em resumo, para avaliar a adequabilidade (qualidade) do ajuste realizado, é necessário verificar se as hipóteses de normalidade e variância constante (homoscedasticidade) dos resíduos são satisfeitas. Testes de hipóteses individuais para os coeficientes da regressão são fundamentais para se determinar se cada variável explicativa é importante ou não no modelo de regressão. Por exemplo, o modelo pode ser mais eficaz com a inclusão ou com a exclusão de novas variáveis [100]. A análise dos resíduos verifica se o modelo é adequado. Ou seja, se os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno do zero, sem nenhuma observação discrepante. A verificação da hipótese de normalidade se realiza através do gráfico de quantis [101].

Por outro lado, o coeficiente de determinação,  $R^2$ , avalia a qualidade de ajuste do modelo, indicando o quanto este foi capaz de explicar os dados coletados. Em outras palavras, permite inferir sobre a variabilidade da variável resposta, “Y”, que é explicada pela variável observada “X”, e vice-versa. Do ponto de vista prático, um valor de  $R^2 = 0,93\%$  implica que o comportamento de Y é explicado 93% pelo modelo, ou seja, pelas variações de  $X_1$  e  $X_2$ . Isto significa que a qualidade de ajuste do modelo é satisfatória e a interação entre as propriedades é adequadamente descritas pela curva. Para fins de predição recomenda-se que o coeficiente de determinação e o coeficiente de determinação ajustado seja superior a 0,7 [100].



No presente trabalho, realizou-se o estudo dos efeitos da composição e das características complementares, e auxiliou-se da ferramenta estatística do Excel, para efetuar os cálculos estatísticos necessários de regressão linear múltipla e análise de variância. O ajuste do modelo foi construído a um nível de significância  $\alpha$  igual a 5%, ou seja, intervalo de confiança de 95%.

### 5.2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.2.3.1 Variação da fusibilidade dos filitos.

A Tabela 5.5 apresenta uma coletânea de informações sobre as características químicas dos filitos estudados assim como o teor de mica muscovita, a absorção de água para várias temperaturas de queima estudadas e a coordenada cromática  $L^*$ .

Tabela 5.5 - Composição química e mineralógica, estimada através da análise racional, absorção de água e luminosidade ( $L^*$ ) relativas a várias temperaturas de queima, para os filitos estudados na Tabela 4.1.

<b>FILITO</b>	<b>A</b>	<b>F</b>	<b>FB</b>	<b>FG</b>	<b>M</b>	<b>N</b>	<b>R</b>	<b>T</b>
SiO <sub>2</sub> (%)	68,7	75	80,2	74,2	72	76	73,6	67,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	17,8	13,4	11,6	16,2	17,3	14,2	14,7	19,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	2,88	3,02	0,62	0,98	1,22	1,53	1,25	1,66
TiO <sub>2</sub> (%)	0,92	0,71	0,57	0,76	0,72	0,72	0,62	1,7
CaO (%)	0,04	0,06	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03
MgO (%)	1,25	1,04	1,01	1,01	0,35	0,93	1,66	0,96
K <sub>2</sub> O (%)	4,46	3,16	2,97	3,31	2,35	4,31	4,97	5,75
Na <sub>2</sub> O (%)	0,13	0,16	0,18	0,18	0,14	0,2	0,14	0,18
PF	4,43	3,64	2,46	4,12	4,93	2,58	2,90	3,41
Mica Muscovita (%)	37,70	26,70	25,10	28,00	19,90	36,50	38,30	48,60
PF	4,43	3,64	2,46	4,12	4,93	2,58	2,90	3,41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / (TiO <sub>2</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4,68	3,59	9,75	9,31	8,92	6,31	7,86	5,68
%AA (1100°C)	17,23	19,27	17,88	18,35	22,46	15,97	13,63	14,24
%AA (1150°C)	12,74	16,65	16,49	15,95	20,85	13,71	10,98	9,99
%AA (1200°C)	7,03	13,63	15,07	11,11	18,66	10,12	7,68	4,72
%AA (1240°C)	1,34	10,03	12,75	7,33	16,42	5,41	3,35	0,36
L* (1100°C)	76,87	72,65	86,58	89,70	86,70	78,67	79,97	80,46
L* (1150°C)	72,52	67,74	86,15	88,45	87,28	76,69	77,46	78,25
L* (1200°C)	63,26	62,00	84,88	85,83	86,04	71,47	72,84	71,55
L* (1240°C)	52,19	56,38	83,06	81,97	85,20	63,41	61,39	64,60

As Figura 5.7 e Figura 5.8 apresentam a variação da absorção de água e da retração linear com a temperatura, para os vários filitos estudados (listados na Tabela 5.5). Pode-se perceber que os diferentes filitos apresentam comportamentos bastante diferentes.

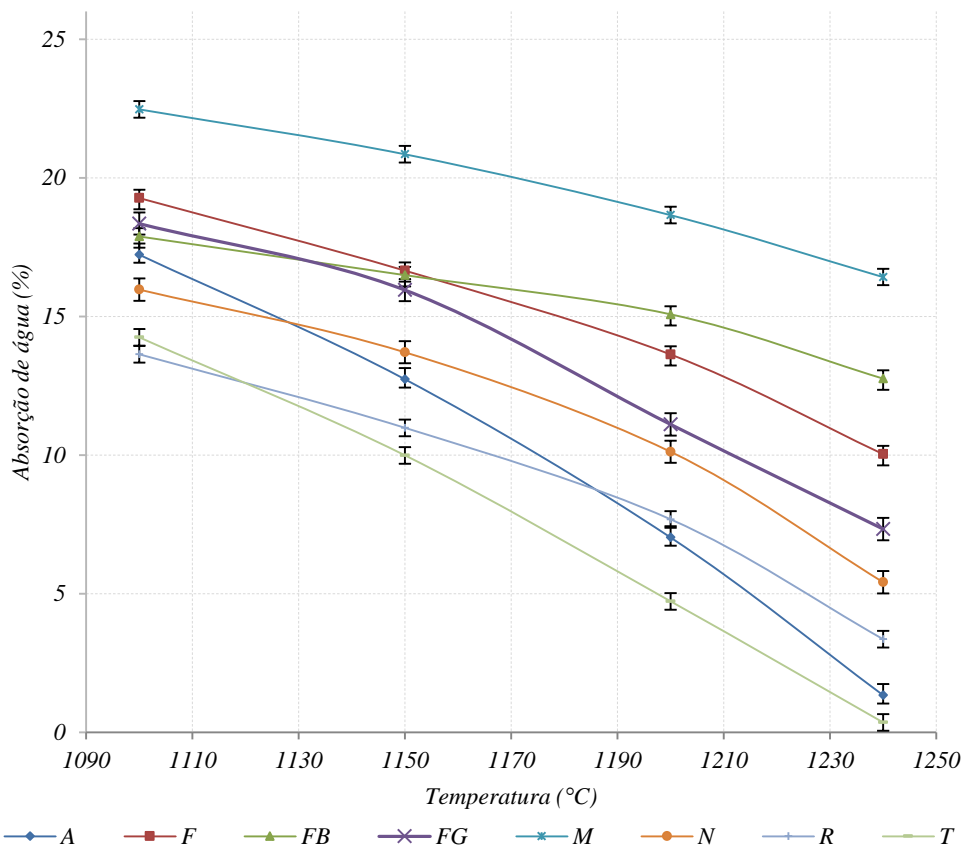


Figura 5.7 - Variação da absorção de água com a temperatura de queima para todos os filitos estudados.

A Figura 5.9 apresenta a variação da absorção de água em função do teor de mica, estimado através da análise racional, para várias temperaturas de queima. A Figura 5.7 apresenta também, para cada temperatura de queima, as linhas da regressão linear com os respectivos  $R^2$ . Os resultados obtidos sugerem que a fusibilidade dos filitos estudados apresenta uma boa correlação linear com o teor de mica muscovita dos mesmos, sugerindo que os efeitos dos demais minerais presentes não desempenham papel de grande relevância sobre essa característica, a *fusibilidade*. Considerando-se que a composição química da

fase líquida nos diferentes filitos deve ser similar e o volume de líquido formado é proporcional ao teor de mica, era de se esperar que houvesse uma boa correlação entre o teor de mica e a fundência dos filitos, como confirmam os resultados obtidos.

Considerando que a principal razão para a introdução dos filitos nas massas de porcelanatos esmaltados é justamente contribuir para aumentar a fusibilidade das mesmas, o fato de que essa característica, a fusibilidade, apresente uma boa correlação linear com o teor de mica muscovita, Figura 5.9 e Figura 5.10, indicam que a avaliação do teor de mica dos filitos, calculada através da análise racional, pode ser utilizado tanto para estimar o potencial dos filitos como fundentes como para o controle de qualidade dos mesmos.

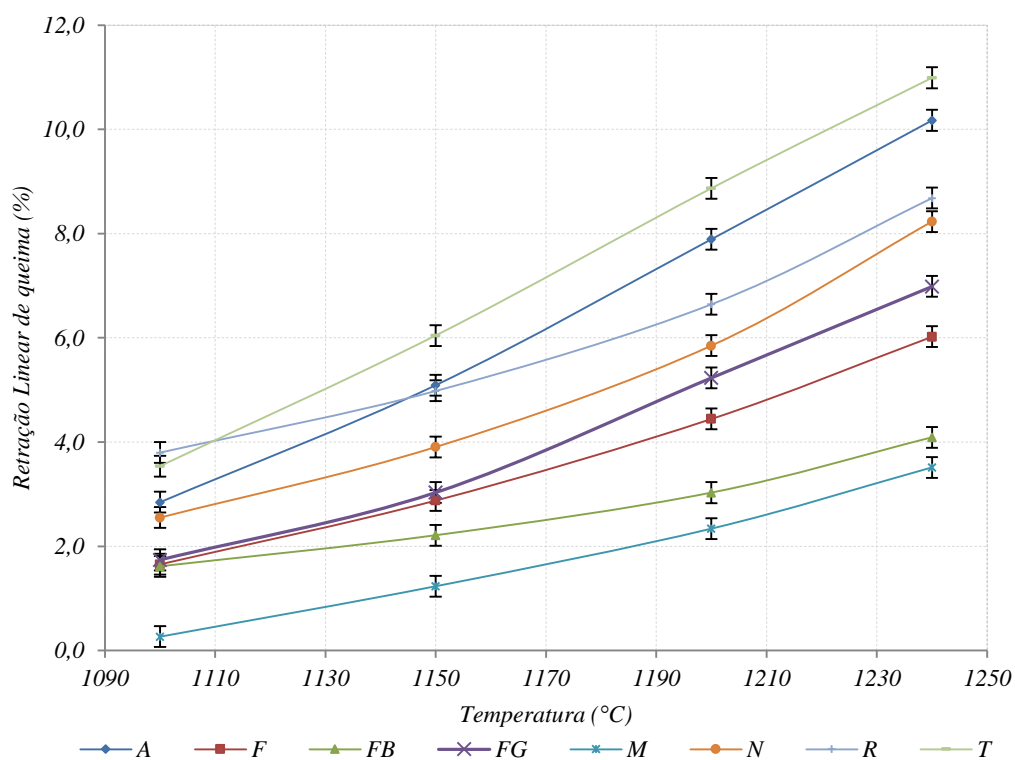


Figura 5.8 - Variação da retração linear de queima com a temperatura de queima para os todos os filitos estudados.

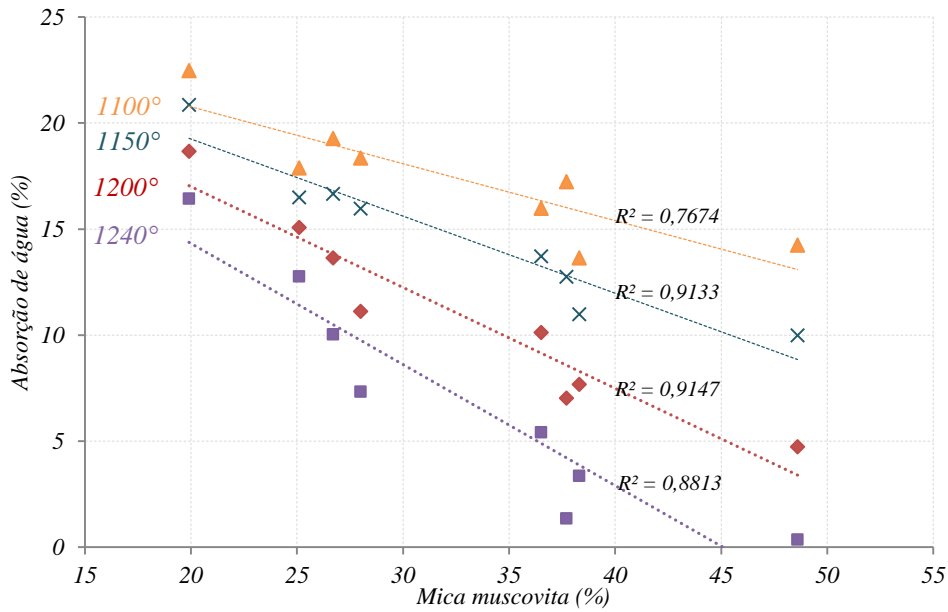


Figura 5.9 - Regressões lineares da variação da porcentagem de absorção de água em função do teor de mica muscovita, estimado através da análise racional (Tabela 5.3.) com os respectivos coeficientes de determinação  $R^2$ , para todos os filitos estudados.

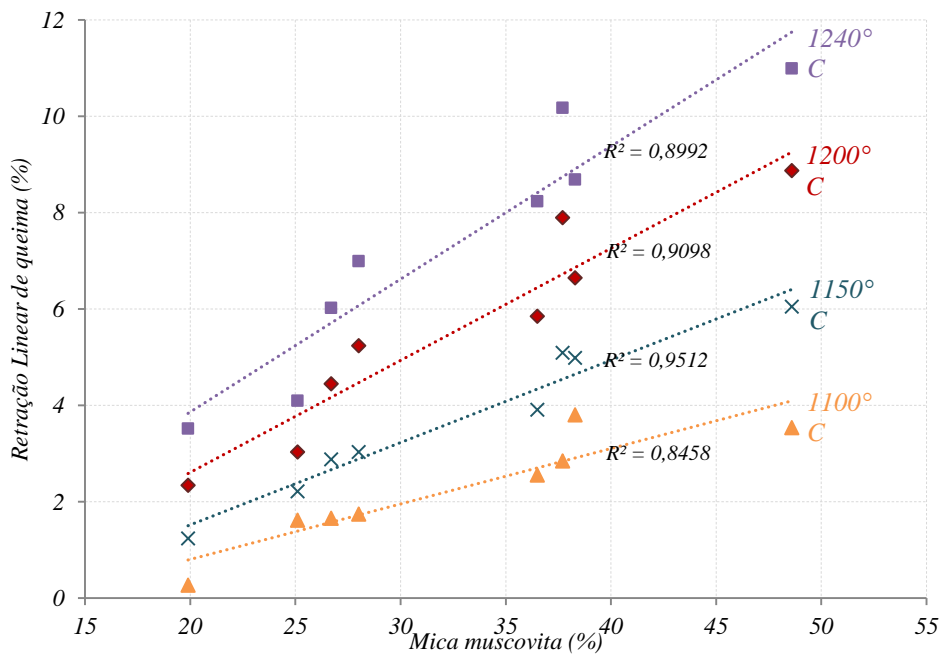


Figura 5.10 - Regressões lineares da variação da porcentagem de retração linear de queima em função do teor de mica muscovita, estimado através da análise racional (Tabela 5.3.) com os respectivos  $R^2$ , para todos os filitos estudados.

A Figura 3.11 apresenta a variação dos coeficientes de determinação  $R^2$  com a temperatura, conforme as Figura 5.9 e Figura 5.10. É interessante notar que para temperaturas inferiores a 1150°C, mesmo que a preparação dos corpos de prova tenha sido muito cuidadosa no sentido de assegurar que todos tivessem praticamente a mesma densidade aparente, a dispersão dos resultados de absorção de água e retração linear é relativamente maior do que a temperaturas superiores, o que sugere que há outras variáveis envolvidas. Muito embora se tenha tentado correlacionar os valores da absorção de água e retração linear nessa faixa de temperatura com outras características dos filitos, nenhuma correlação razoavelmente confiável foi encontrada. Entretanto, cabe ressaltar que, em coerência com o objetivo deste trabalho, a caracterização dos filitos não foi exaustiva e se concentrou nos aspectos que, segundo a literatura, mais diretamente influenciam a fundência dessa matéria-prima.

Como pode ser visto nas as Figura 5.9 e Figura 5.10 e Figura 5.11, o coeficiente de determinação,  $R^2$ , para a variação da absorção de água e retração linear para temperaturas entre 1150°C e 1240°C, é bastante adequado, sugerindo que nessa faixa de temperatura a variável determinante é o volume de fase líquida, que assume-se proporcional ao teor de mica nos filitos.

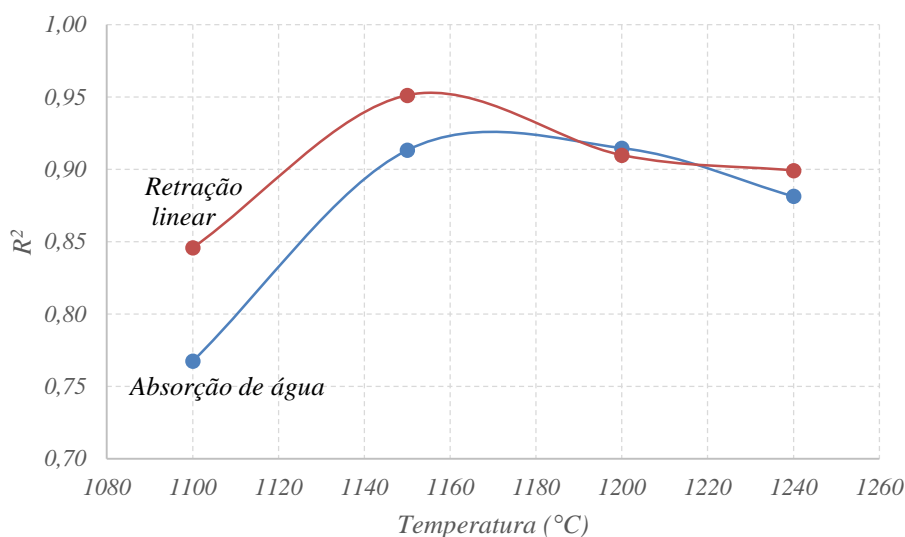


Figura 5.11 - Variação do coeficientes de determinação  $R^2$  com a temperatura, conforme os valores apresentados na Figura 5.9 e Figura 5.10.

Uma possível explicação para o fato de que um bom fator de correlação só seja alcançado a temperaturas relativamente maiores do que as referidas anteriormente para a fusão da mica, 700°C a 1000°C, é a viscosidade relativamente elevada da fase líquida nessa faixa de temperatura, como sugere a Figura 5.3.

Uma possível explicação para a influência relativamente baixa de aspectos referidos na literatura, como por exemplo, a dificuldade para a difusão da fase líquida produzida pela cristalização de mulita secundária e o aumento da viscosidade resultante da dissolução do quartzo, é o fato de que a curva de queima adotada, taxa de aquecimento de 50°C/min. e tempo de patamar de 5 min., ser relativamente curta em relação as usualmente utilizadas para a queima de porcelanas. As características da curva de queima foram baseadas nas atualmente utilizadas industrialmente na fabricação de porcelanatos.

### **5.2.3.2 Análise Estatística do grau de brancura**

É senso comum que uma das principais variáveis responsáveis pela cor de queima dos materiais cerâmicos é o teor de íons cromóforos, principalmente  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$  [35,99]. Há também na literatura especializada inúmeras referências ao fato de que há outros fatores que também afetam a cor de queima dos materiais cerâmicos. Barba e outros autores, afirmam e corroboram nos seu estudos que a cor depende fundamentalmente do seu teor de ferro a altas temperaturas [25]. No começo da vitrificação parte do ferro se integra progressivamente enquanto se forma a fase vítrea variando a cor, parte do  $Fe_2O_3$  é reduzido para  $FeO$  escurecendo a peça e apresentando tonalidades marrom-escura.

De uma forma resumida, e até certo ponto simplista, pode-se dizer que a cor de queima dos materiais cerâmicos é majoritariamente definida pela presença de íons cromóforos assim como da parcela dos mesmos que são dissolvidos por outras fases minerais presentes, sendo a mulita uma dessas fases. A formação de mulita a altas temperaturas formada pela presença de caulinita nos filitos, tem a capacidade de dissolver dentro dela o ferro (pelo mecanismo de dissolução-occlusão), o que dá um poder de clareamento.

Em vista do exposto acima buscou-se correlacionar a coordenada cromática  $L^*$  com variáveis que representassem simultaneamente os dois aspectos mencionados. Nesse sentido as melhores correlações foram obtidas ao se representar a variação de  $L^*$  em função de  $(Al_2O_3/(TiO_2+Fe_2O_3))$  para as diversas temperaturas, como pode ser visto na Figura 5.12. Esta proporção explica a variação que apresentam os filitos estudados e indiretamente o grau de diluição de ferro na fase vítrea inclusa na estrutura da matriz.

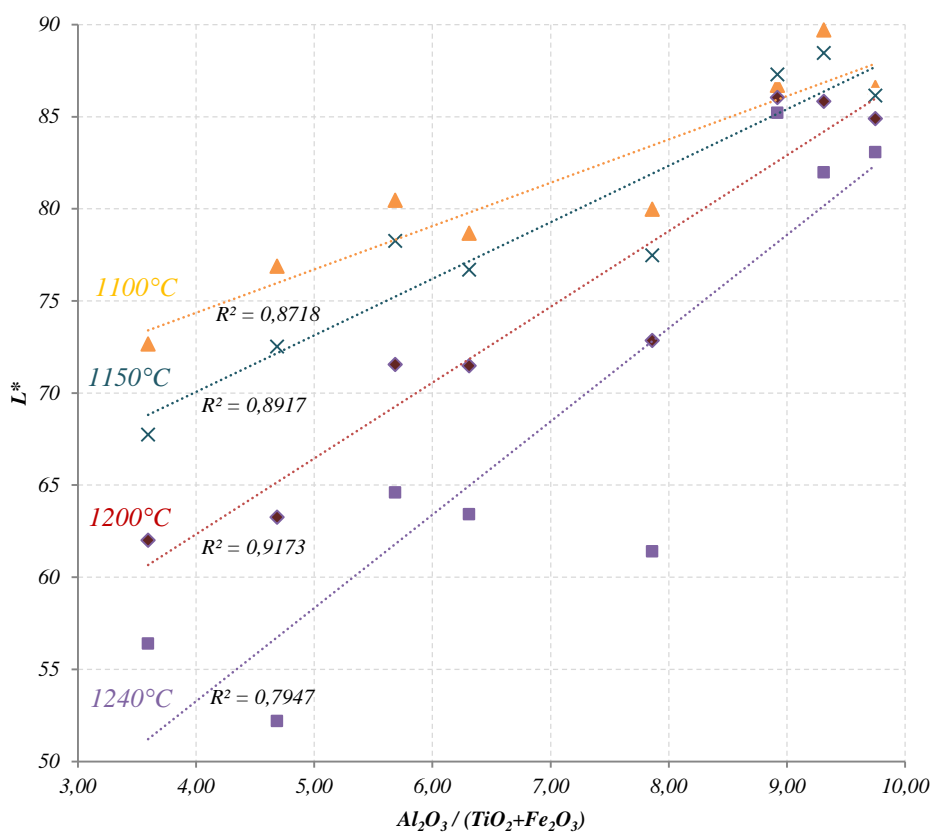


Figura 5.12 - Diagrama de dispersão: Correlação entre a  $L^*$  e a proporção  $Al_2O_3/(TiO_2+Fe_2O_3)$  à distintas temperaturas de queima.

## 5.2.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados obtidos nesta etapa permitem estabelecer as seguintes conclusões:

Para temperaturas entre 1150°C e 1240°C, o teor de mica nos filitos, e consequentemente o volume de fase líquida, é a principal variável responsável pelas variações da absorção de água (como indicador de *fusibilidade*) e retração linear durante o aquecimento.

Para temperaturas entre 1100°C e 1150°C, a confiabilidade das correlações,  $R^2$ , entre a absorção de água e os teores de mica dos filitos dos resultados é relativamente menor do que no intervalo entre 1150°C e 1200°C, o que sugere que outras variáveis, também devem desempenhar papel relevante nessa faixa de temperatura.

A cor de queima, grau de brancura ( $L^*$ ) dos filitos é fortemente influenciada pelos teores de íons cromóforos,  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$ , e a presença de fases cristalinas que absorvem esses íons em sua estrutura, principalmente a mulita. Nesse sentido a correlação entre o grau de brancura e o parâmetro  $Al_2O_3/(Fe_2O_3+TiO_2)$  apresentou fatores de correlação relativamente bons para várias temperaturas estudadas.

O parâmetro  $Al_2O_3/(Fe_2O_3+TiO_2)$  ganha importância como um fator de concentração das fases cristalinas e explica o porquê a variação de tonalidade entre os distintos filitos estudados e indiretamente o grau de diluição de ferro na fase vítrea inclusa na estrutura da matriz de fases cristalinas, com o relativo efeito de dispersão da luz, quanto mais interfaces vidro-cristal se apresenta maior será o “*scattering*” da luz, representado no valor  $L^*$ .



### 5.3 **PARTE III: EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DE FELDSPATO POR FILITO NA MASSA DE PORCELANATO**

Nos capítulos anteriores foram estudadas as diferenças do comportamento durante a queima entre diversos filitos, e logo depois, as diferenças do comportamento durante a queima entre feldspato e filitos. Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para distintas formulações de uma massa padrão de porcelanato contendo feldspato e comparada com distintas massas contendo o mesmo teor de filito.

Para garantir a comparação entre as massas, fixou-se a composição da massa porcelânica, cuja formulação se baseia em uma massa padrão baseada em formulações industriais. Os corpos de prova de todas as massas tinham densidades aparentes bastante próximas, para assegurar a comparabilidade das curvas de gresificação.

#### 5.3.1 OBJETIVO DO CAPÍTULO

O **objetivo geral** deste capítulo é: *“Determinar as implicações da substituição do feldspato pelo filito em uma massa de porcelanato esmaltado e buscar explicar as diferenças observadas”*.

#### 5.3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta etapa do trabalho, foram avaliados os efeitos que teve a substituição de feldspato por filito na massa porcelânica. Os procedimentos utilizados na preparação das massas e produção dos corpos de prova foram:

- Formulação da massa de porcelanato: conforme item 4.2;
- Preparação das massas contendo fundentes: conforme item 4.3; os pós obtidos foram granulados, umidificados e envelhecidos: conforme item 4.3.2. Para obter mesmo valor de densidade entre eles ( $1,80 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$ ), os corpos foram prensados a distintos valores de pressão axial ( $180 \text{ Kgf/cm}^2 - 380 \text{ Kgf/cm}^2$ ), logo depois

foram secos em estufa, como se descreve no item 4.3.3. Os corpos foram queimados: conforme item 4.3.4.

- Composições químicas e análise mineralógica: conforme item 4.4;

Os corpos de prova obtidos foram caracterizados através das seguintes análises:

- Densidade aparente após secagem: conforme procedimento descrito no item 4.3.3;
- Densidade aparente após queima: conforme procedimento descrito no item 4.3.3;
- Porcentagem de absorção de água 4.5.1;
- Porosidade aparente: conforme procedimento descrito no item 4.5.2;
- Retração linear de queima 4.5.3;
- Curvas de gresificação: conforme item 4.5;
- Módulos de resistência à flexão após secagem e queima: conforme item 4.6;
- Análise dilatométrica: conforme item 4.8;
- Índice de piroplasticidade: conforme item 4.9;
- Cor de queima: conforme item 4.10;

### **5.3.2.1 Viscosidade da fase vítrea e a tensão superficial**

A partir da composição química das massas queimadas (*mM*, *mFG*, *mT*, *mFeld*) determinou-se a viscosidade da fase vítrea e a tensão superficial.

A composição da fase vítrea das massas foi determinada por difração de raios X (XRPD-R) no difratometro Bruker Advance D8, equipado com o detector LynxEye. Utilizou-se coríndon (com 20% em peso) como padrão, que foi adicionado às massas com o objetivo de determinar por subtração a fase vítrea. As condições experimentais do DRX foram: faixa de  $10^\circ$  a  $100^\circ$  para  $2\theta$ , taxa de escaneamento de  $0,02^\circ/s$ , equivalente a 16 segundos por etapa.

A composição química, o teor da fase vítrea e as fases cristalinas foram determinadas primeiramente por difração de raios X (DRX) [30]. Na sequência, os difratogramas foram tratados pelo método de Rietveld através do software GSAS-EXPGUI [102,103]. O teor de mulita foi obtido através do modelo empírico

de Ban & Okada [32]. Especificamente, os picos de  $Al_2O_3$  (em % moles) estão correlacionados diretamente com o comprimento da aresta da célula unitária da mulita (parâmetro cristalino “a” em nanômetros) através da equação:

$$\text{Equação 5.1} \quad Al_2O_3 = 1443 \cdot a - 1028,06$$

A composição química da fase vítrea foi obtida pela subtração da composição química de cada fase mineral (da peça queimada assumindo que tais fases apresentam composição estequiométrica) da composição química total em cada uma das massas. A seguir os valores foram normalizados para 100%.

O cálculo da viscosidade de fusão que é função da composição e da temperatura, baseia-se na equação de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT):

Equação 5.2

$$\log_{10} \eta(T, x) = \log_{10} \eta_{\infty}(x) + \frac{A}{T - T_0}$$

Onde “T” corresponde à temperatura, “x” à composição e os três parâmetros ( $\eta$ , A e  $T_0$ ) são obtidos por aproximação desta equação às medidas experimentais de viscosidade, conforme o item 4.7. O modelo de Giordano et. al. foi empregado [93]. O modelo proposto por Dietzel [104] e Appen [105] prediz a tensão superficial entre vidro-vapor da fase líquida em alta temperatura. Os valores de temperatura obtidos foram calculados pela interpolação das saídas do modelo referidas à tensão superficial a 900°C [104] ou 1300°C [105].

### 5.3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.3.3.1 Comportamento das massas antes da queima

##### 5.3.3.1.1 Preparação

A preparação das massas representa a etapa inicial no processo de fabricação de corpos cerâmicos. Selecionou-se o processo de moagem via úmida para realizar a mistura das diferentes matérias-primas da formulação até a alcançar o resíduo desejado. A barbotina obtida após descarga do moinho foi

caracterizada. Os resultados de densidade, viscosidade e teor de resíduo de cada uma das suspensões obtidas são apresentados na Tabela 5.6.

Referente à viscosidade, elevados valores podem-se referir a aglomerações de partículas na suspensão, baixa defloculação ou excesso de defloculante. O valor médio de viscosidade aparente das massas contendo filitos ( $1515 \pm 696$  cP) foram compatíveis ao da massa contendo feldspato (1648 cP).

Tabela 5.6 - Características das barbotinas

<i>Massas</i>	<i>mA</i>	<i>mF</i>	<i>mFB</i>	<i>mFG</i>	<i>mM</i>	<i>mN</i>	<i>mR</i>	<i>mT</i>	<i>mFeld</i>
<i>Tempo de moagem (mm:ss)</i>	45''	3'	2'40''	1'	2'50''	3'30''	3'	3'	7'
<i>Tempo de moagem (s)</i>	45	180	160	60	170	210	180	180	420
<i>Densidade barbotina (g/cm<sup>3</sup>)</i>	1,7069	1,7106	1,7092	1,7040	1,7041	1,7168	1,7110	1,7149	1,6961
<i>Viscosidade aparente (cP)</i>	825,8	1574	915	867,8	2435	1493	2639	1370	1648
<i>Tempo de escoamento (s)</i>	115	139	97	98	190	240	183	137	115
<i>Resíduo &gt;63 μm (%)</i>	4,77	5,44	5,48	5,84	4,86	5,35	5,18	4,86	4,63

Para obter um resíduo dentro da faixa de 3-6% foi necessário um maior tempo de moagem do feldspato em relação ao filito, devido à maior dureza do feldspato e do quartzo. Não se aprofundou neste estudo sobre a variação das viscosidades apresentadas pelos distintos filitos.

### **5.3.3.1.2 Conformação e secagem**

O valor das densidades aparentes dos corpos de prova secos, antes da queima, foram  $1,80 \pm 0,003$  g/cm<sup>3</sup> indicando que as massas não apresentam disparidade significativa no volume de poros. Para obter valores de densidade próximos foi necessário variar a pressão de compactação dos corpos a verde, estes valores são apresentados na Tabela 5.6.

O módulo de resistência à flexão dos corpos secos foi medido com o objetivo de determinar indiretamente a plasticidade intrínseca. Quanto maior é a resistência mecânica a verde, maior é a plasticidade intrínseca da barbotina [25,5]. Os resultados obtidos, Tabela 5.7., indicaram não haver diferenças significativas entre as massas contendo filito ( $1,25 \pm 0,07$  MPa) e a massa contendo feldspato (1,21 MPa).

Com relação à retração de secagem, as massas contendo os filitos A, R e T apresentaram uma retração negativa, ou seja, eles se expandiram durante a secagem, já os outros filitos e o feldspato apresentaram retração positiva, ou seja, eles contraíram.

Tabela 5.7 - Características dos corpos de prova antes da queima

<b>Massas</b>	<b>mA</b>	<b>mF</b>	<b>mFB</b>	<b>mFG</b>	<b>mM</b>	<b>mN</b>	<b>mR</b>	<b>mT</b>	<b>mFeld</b>
<i>Pressão de compactação a verde (Kgf/cm<sup>2</sup>)</i>	380	190	180	310	235	300	235	235	345
<i>Densidade aparente a seco (g/cm<sup>3</sup>)</i>	1,80± 0,003	1,80± 0,003	1,80± 0,003	1,80± 0,003	1,80± 0,003	1,80± 0,004	1,80± 0,003	1,80± 0,004	1,80± 0,003
<i>Módulo de Resistência à Flexão a seco (MPa)</i>	1,22± 0,14	1,24± 0,05	1,32± 0,21	1,40± 0,13	1,34± 0,13	1,19± 0,17	1,07± 0,26	1,22± 0,11	1,21± 0,21
<i>Retração linear de secagem (%)</i>	-0,10± 0,02	0,02± 0,02	0,03± 0,03	0,04± 0,03	0,10± 0,02	0,01± 0,02	-0,03± 0,02	-0,03± 0,02	0,07± 0,04

### 5.3.3.1.3 Composições mineralógicas das massas porcelânicas

A partir das análises químicas das matérias-primas utilizadas na formulação das massas de porcelanato estudadas, calculou-se as composições químicas para cada massa (Tabela B.1. do apêndice B.), a partir destas, as fases mineralógicas foram estimadas através do método de análise racional [94], os resultados são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Composição mineralógica estimada das massas porcelânicas.

<b>Minerais</b>	<b>mA</b>	<b>mF</b>	<b>mFB</b>	<b>mG</b>	<b>mM</b>	<b>mN</b>	<b>mR</b>	<b>mT</b>	<b>mFeld</b>
<i>Caulinita</i>	14,8	14,6	13,2	17,5	23,0	10,9	8,9	11,2	15,5
<i>Quartzo</i>	47,2	53,0	56,8	50,8	49,5	52,9	51,6	45,9	32,9
<i>Muscovita</i>	27,4	22,0	21,3	22,5	18,7	26,8	29,7	32,9	3,7
<i>Ortoclásio</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	26,2
<i>Albita</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	14,6
<i>Calcita</i>	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,2
<i>Hematita</i>	2,5	2,5	1,3	1,5	1,6	1,8	1,6	1,8	1,1
<i>Outros</i>	5,0	4,8	4,3	4,6	4,0	4,5	5,1	5,1	2,8

#### **5.3.3.1.4 Comportamento das massas durante a queima**

As Figura 5.13 e Figura 5.14 apresentam as variações da absorção de água e retração linear com o aumento da temperatura (curvas de gresificação). O diagrama de gresificação das massas cerâmicas apresentam um perfil típico para o porcelanato.

Pode-se notar que as massas contendo filito apresentam comportamento similar entre si e bastante diferentes do comportamento da massa contendo feldspato. Esse comportamento das massas, assim como suas diferenças, é bastante parecido com o observado nas curvas de gresificação das matérias-primas puras sozinhas (item 5.1.3.3, Figura 5.1, Figura 5.7 e Figura 5.8). Pode-se notar que a taxa de densificação da massa contendo filito se mantém constante ao longo do intervalo de temperaturas testado, e a densificação da massa contendo feldspato é baixa em baixas temperaturas e aumenta de forma expressiva em altas temperaturas. Logo, pode-se afirmar que existem diferenças expressivas de fusibilidade entre as massas contendo filitos, ou seja, preserve-se o caráter mais fundente ou refratário do filito utilizado. As curvas de gresificação sugerem que o mecanismo de densificação das massas contendo filito ou feldspato se dá por sinterização por fluxo viscoso, o que significa que a velocidade de vitrificação-sinterização depende da natureza da fase líquida formada a uma determinada temperatura, principalmente da viscosidade (inversamente proporcional) e tensão superficial da fase líquida (diretamente proporcional). As curvas de gresificação das massas contendo filitos apresentadas correspondem a curvas típicas de sinterização por fluxo viscoso, similares às apresentadas em outros estudos de massas de porcelanato contendo feldspato [25,5,91,106,36,95,9].

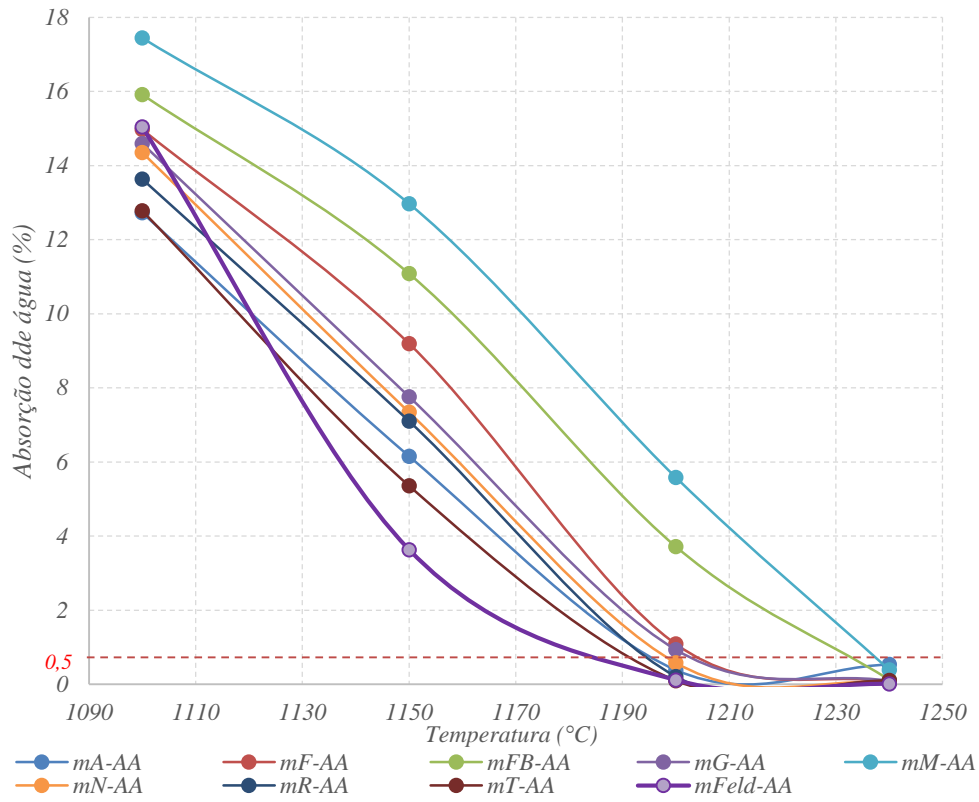


Figura 5.13 - Curvas de absorção de água das massas porcelânicas.

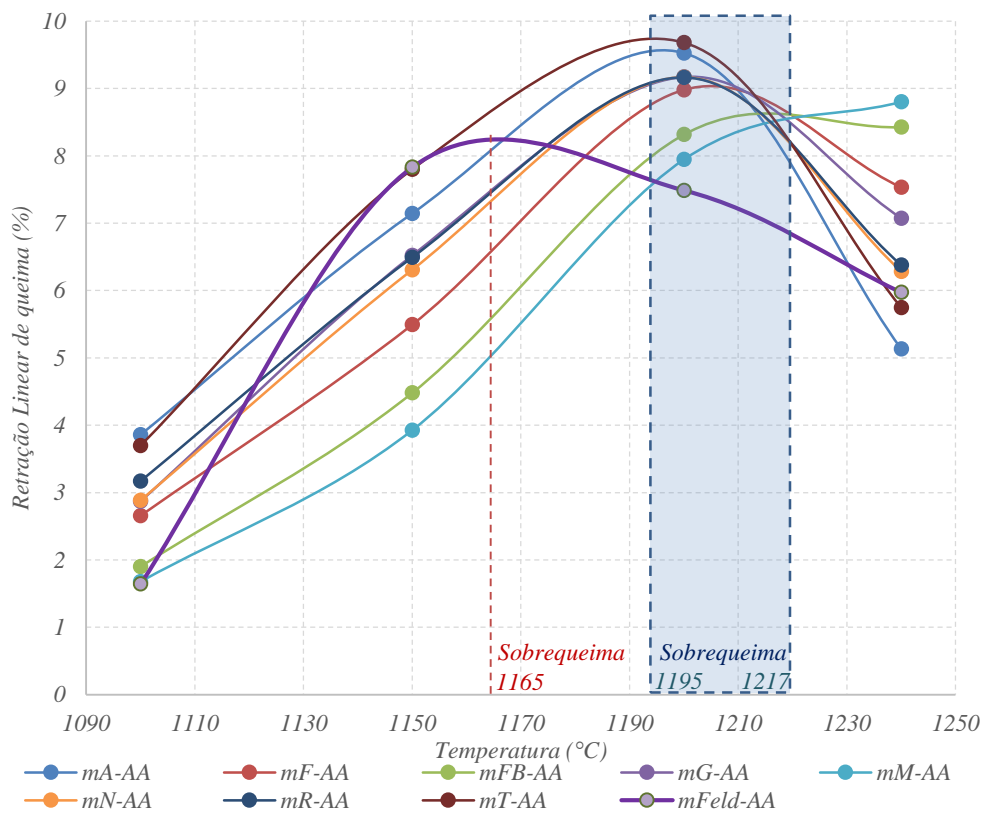


Figura 5.14 - Curvas de retração linear de queima das massas porcelânicas.

A Figura 5.15 mostra uma comparação do comportamento durante a queima das matérias-primas sozinhas, feldspato e filito *FG*, e de massas de porcelanato contendo essas matérias-primas. Pode-se observar que o formato perfil das curvas é alterado, o que sugere que na massa, os fundentes interagem com as demais matérias-primas presentes nas mesmas (argila, talco, calcário). Nos dois casos as curvas correspondentes as massas estão deslocadas para a esquerda (temperaturas mais baixas) em relação às curvas relativas às matérias-primas puras.

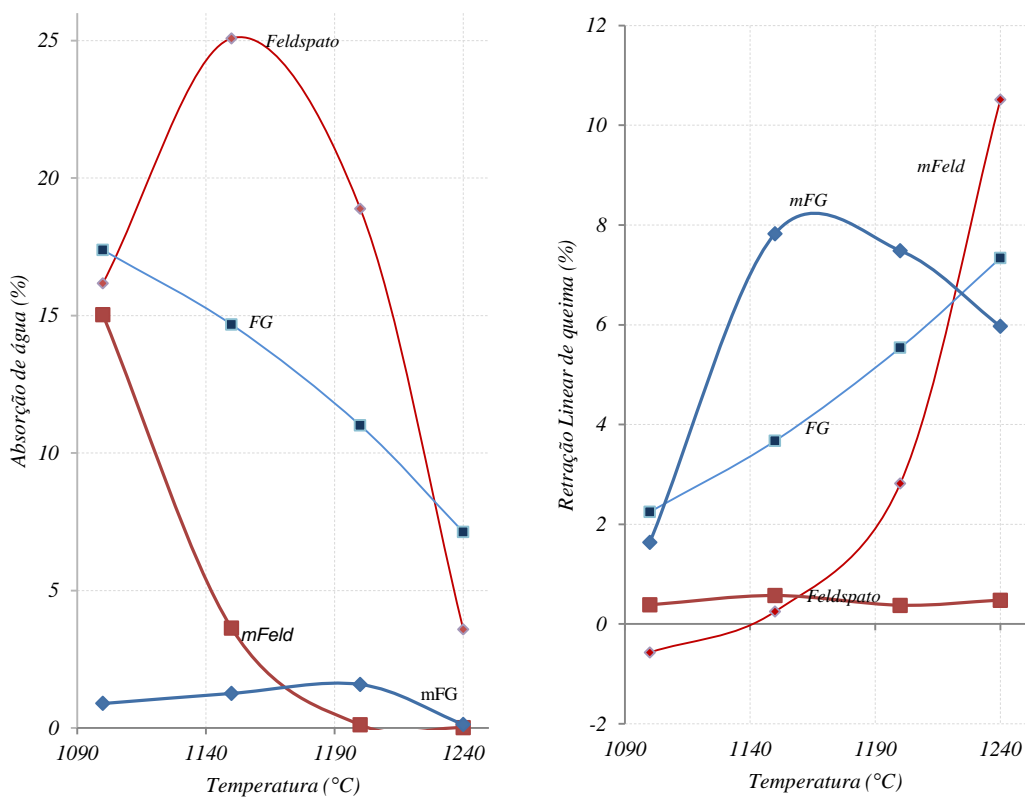


Figura 5.15 - Comparação entre as curvas de gresificação das massas matérias-primas sozinha, feldspato e filito *FG*, e massas contendo essas matérias-primas, *mFeld* e *mMédia*, respectivamente.

Em vista das boas correlações, expressas pelos ótimos valores de determinação,  $R^2$ , entre as curvas de gresificação e os teores de mica dos filitos, apresentados na Etapa II deste, Figura 5.9 e Figura 5.10, buscou-se correlações entre os teores de mica nos filitos utilizados nas massas e a variação da absorção de água e retração linear para as várias temperaturas de queima estudadas, Figura 5.16 e Figura 5.17, respectivamente. Os valores



correspondentes a temperatura de queima de 1240°C não foram incluídos por que as curvas apresentavam evidências de sobrequeima. Pode-se ver nas Figura 5.16 e Figura 5.17 que, os coeficientes de correlação também são relativamente bons o que sugere que, nessas massas a variável volume de fase líquida, que deve ser proporcional ao teor de mica, desempenha papel bastante relevante no comportamento das massas durante a queima.

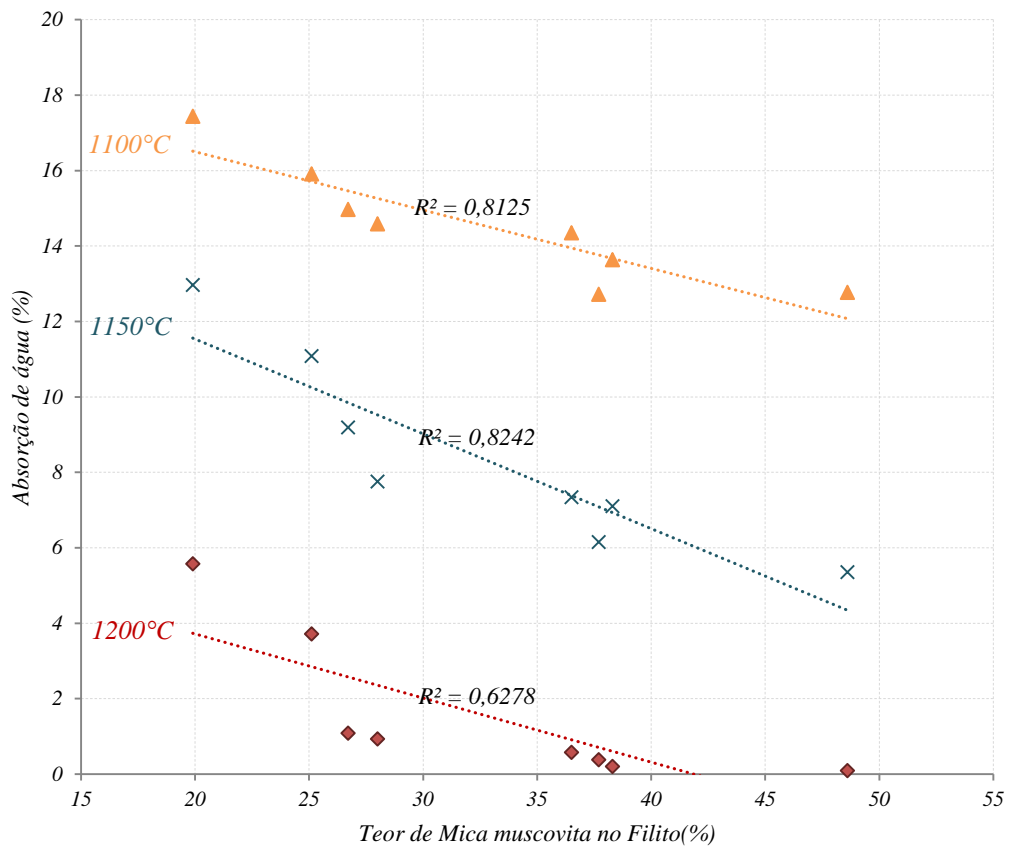


Figura 5.16 - Variação da absorção de água com o teor de mica nos filitos utilizados nas massas a diversas temperaturas.

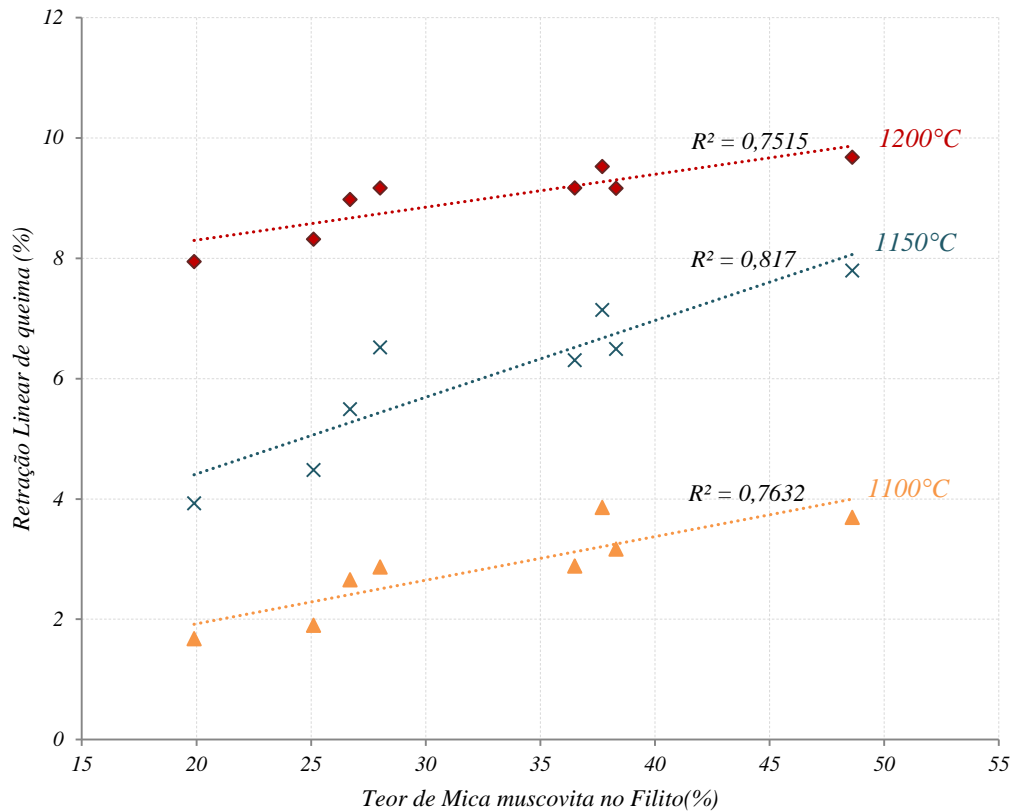


Figura 5.17 - Variação da retração linear com o teor de mica nos filitos utilizados nas massas a diversas temperaturas.

Tabela 5.9 - Filitos selecionados segundo seu comportamento durante a queima.

<b>Filito</b>	<b>Massa</b>	<b>Fusibilidade</b>
<i>T</i>	<i>mT</i>	<i>Fundente</i>
<i>FG</i>	<i>mFG</i>	<i>Média</i>
<i>M</i>	<i>mM</i>	<i>Refratário</i>

Tendo em vista a similaridade das curvas de gresificação dos filitos, para simplificar e facilitar a visualização das diferenças de comportamento das massas, com base nos resultados apresentados anteriormente, foram selecionadas três massas que apresentaram comportamentos bastante diferentes durante a queima. Uma massa mais refratária, *mFil Refratária* (contendo o filito M), uma intermediária, *mFil Média* (contendo o filito FG) e uma relativamente mais fundente, *mFil Fundente* (contendo o filito T). Essa classificação se resume na Tabela 5.9, Figura 5.18 e Figura 5.19).

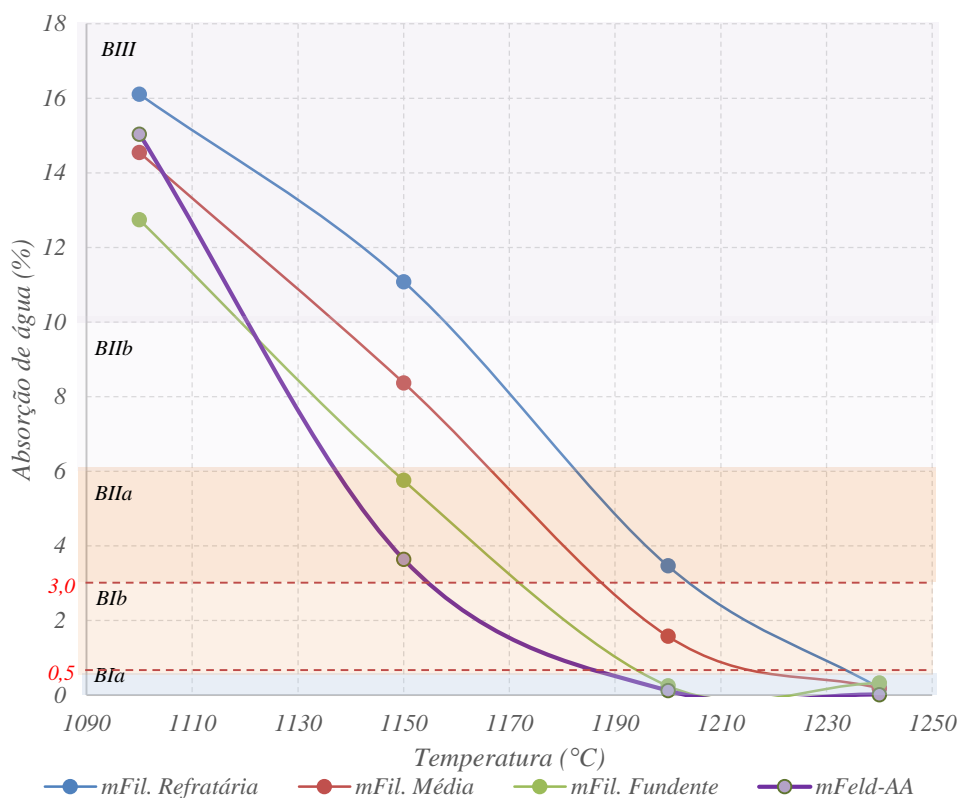


Figura 5.18 - Variação da absorção de água com a temperatura das massas selecionadas com a identificação das faixas para diferentes tipologias de produtos, segundo a Norma Técnica NBR 13.818 [18].

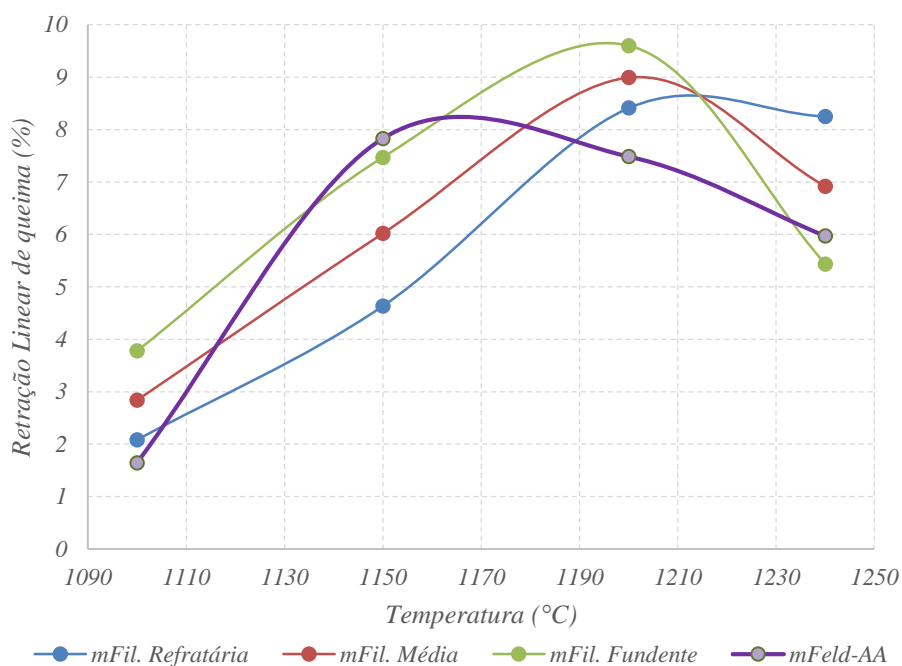


Figura 5.19 - Variação da retração linear com a temperatura para as massas selecionadas.

A Figura 5.20 apresenta as densidades aparentes dos corpos de prova após a queima em diversas temperaturas. A massa contendo feldspato consegue atingir valores de máxima densidade a menor temperatura de queima ao ser comparadas com as massas contendo filitos, que atingem menor ou igual valor de densidade a maiores temperaturas de queima.

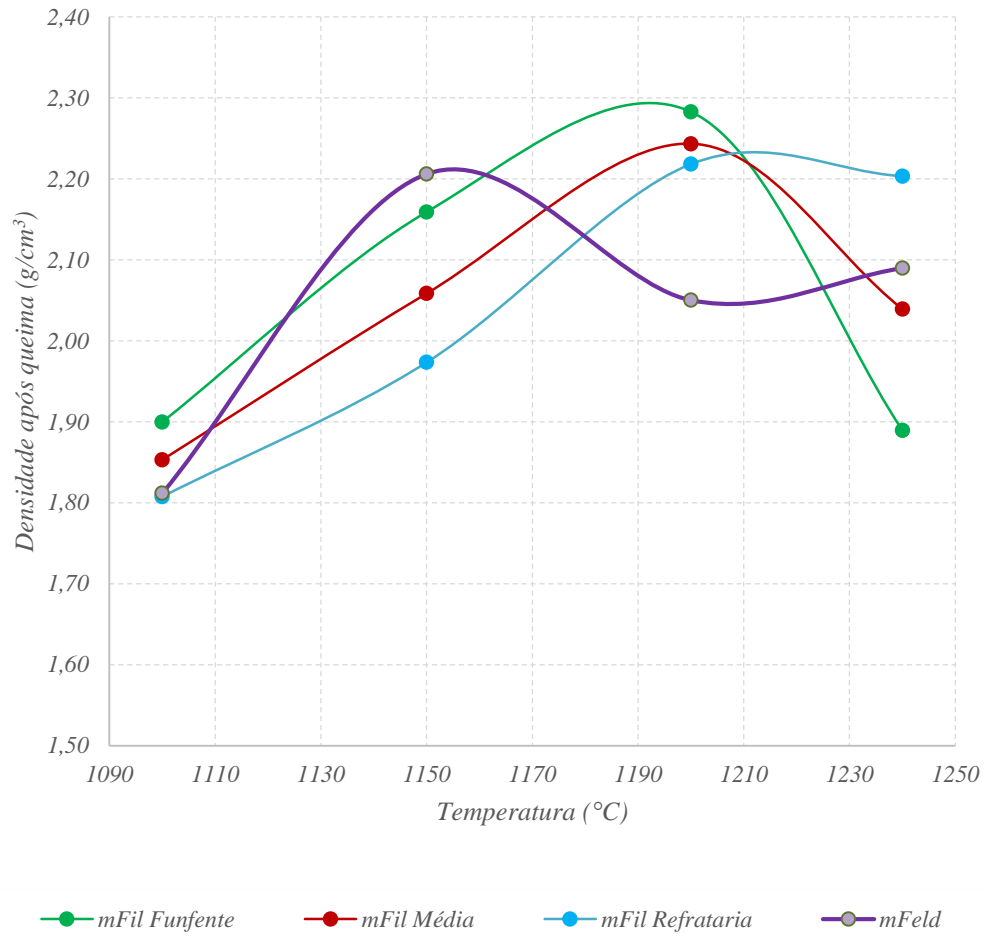


Figura 5.20 - Densidade após queima das massas porcelânicas.

Tabela 5.10 - Características físico-cerâmicas das massas porcelânicas (valores médios entre massas refratárias, todas as massas e as massas fundentes).

	Temp. (°C)	AA	RLq	Densidade aparente após queima (g/cm <sup>3</sup> )	M.R.F. queima (MPa)
mFil Refratária	1100	16,11±0,89	2,08±0,39	1,81±0,02	12,95±2,64
	1150	11,08±1,26	4,63±0,57	1,97±0,04	22,98±4,05
	1200	3,46±1,58	8,41±0,38	2,22±0,04	37,78±5,80
	1240	0,18±0,12	8,25±0,48	2,20±0,06	42,20±2,45
mFil Média	1100	14,55±1,00	2,84±0,62	1,85±0,03	17,37±3,62
	1150	8,37±2,27	6,14±0,95	2,06±0,07	29,31±4,83
	1200	1,57±1,55	8,99±0,62	2,24±0,06	41,55±4,82
	1240	0,17±0,07	6,92±0,93	2,04±0,11	37,31±4,11
mFil Fundente	1100	12,75±0,03	3,78±0,51	1,90±0,01	21,83±2,41
	1150	5,75±2,78	7,47±1,17	2,16±0,09	35,12±2,39
	1200	0,24±0,49	9,60±0,75	2,28±0,11	45,28±4,86
	1240	0,32±0,02	5,44±0,78	1,89±0,01	31,81±0,61
mFeld	1100	15,04±0,34	1,64±0,23	1,81±0,01	11,85±1,02
	1150	3,63±0,54	7,83±0,30	2,21±0,02	33,84±1,75
	1200	0,11±0,01	7,49±0,12	2,05±0,02	36,76±7,64
	1240	0,01±0,01	5,97±0,40	2,09±0,02	44,67±1,47

A Tabela 5.11 apresenta a composição mineralógica das massas selecionadas, às temperaturas selecionadas. Algumas dessas fases são, segundo a literatura, particularmente importantes no que se refere ao comportamento das massas durante a queima. Dentre essas se destacam a fase vítrea, a mulita e o quartzo. Não foram quantificados os teores das fases mineralógicas da massa refrataria às temperaturas de 1100°C e 1150°C, e da massa média às temperaturas de 1100°C e 1240°C.

Tabela 5.11 - Composição mineralógica de fases das massas porcelânicas.

Fase	Refratária -1200°C	Refratária -1240°C	Média- 1150°C	Média- 1200°C	Fundente -1100°C	fundente- 1150°C	Fundente -1200°C	Feldspática -1100°C	Feldspática -1150°C	Feldspática -1200°C
Quartzo	33,4	27,9	31,4	28,1	30,2	28,1	20,3	23,2	18,9	16,5
Mulita	9,9	9,3	6,6	7,6	1,3	4,9	5,2	0,6	1,1	1,2
Plagioclásio	2,1	0,5	2,3	1,6	0,1	2,3	1,0	4,6	3,6	2,5
K-feldspato	-	0,8	2,1	-	0,7	1,3	0,5	21,1	3,0	1,5
Fase Vítrea	54,6	61,5	57,6	62,7	67,7	63,4	73,0	50,5	73,4	78,3

As Figura 5.21, Figura 5.22 e Figura 5.23 são representações gráficas das informações contidas na Tabela 5.11.

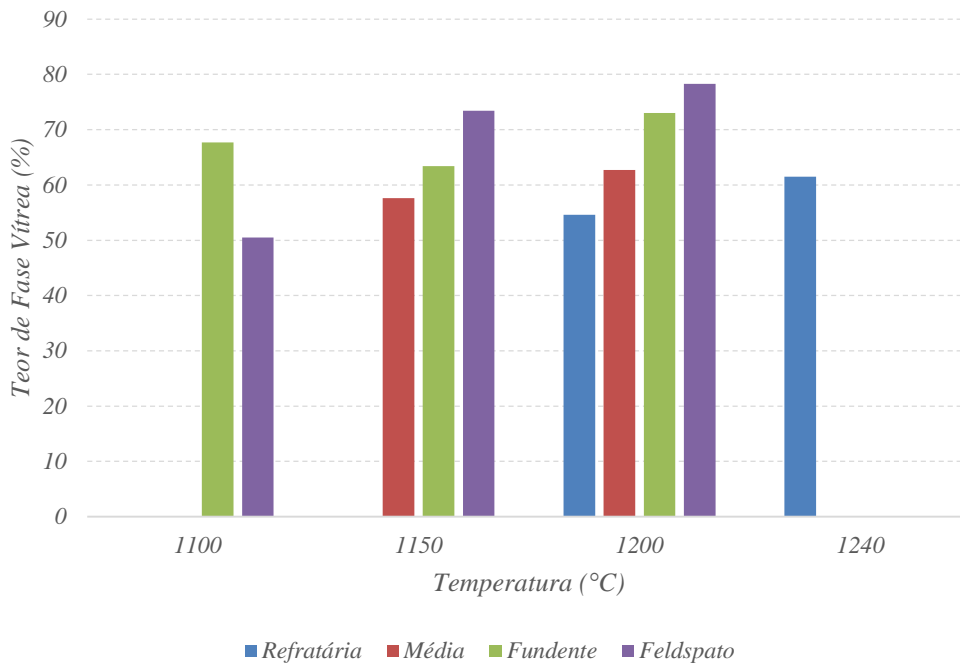


Figura 5.21 - Teores de fase vítrea das diferentes massas contendo filitos (mM - Refratária, mFG - Média e mT - Fundente) e Feldspato como fundentes para diferentes temperaturas.

Na Figura 5.21 pode-se notar claramente a diferença do teor de fase líquida nas diferentes temperaturas para as diferentes massas. A massa fundente apresenta já a 1100°C um teor apreciável, quase 70%, de fase líquida, ao passo que a massa de fundência média apresenta aproximadamente 50%. Com o aumento da temperatura o teor de fase líquida da massa fundente aumenta relativamente pouco, chegando a 73% a 1200°C, sugerindo que, para essa massa, praticamente toda a fase líquida já estava presente a 1100°C.

Na massa média o teor de fase líquida a 1150°C é de quase 60% e aumenta relativamente pouco, 62,7%, a 1200°C. Já a massa refratária apresenta 54,6% de fase líquida a 1200°C e alcança 61,5% a 1240°C, quando as outras massas já apresentavam sinais de sobrequeima.

A massa contendo feldspato apresentava um teor relativamente modesto, 50,5%, de fase líquida a 1100°C. Entretanto, a 1150°C o teor de fase líquida da massa feldspática saltou para 73,4% e a 1200°C ainda aumento mais um pouco, 78,3%.

A diferença no teor de fase líquida entre a massa feldspática e a massa fundente é aproximadamente 10% menor a 1150°C. Entretanto, no filito os efeitos da presença dessa fase líquida são amortecidos pela presença de minerais refratários, caulim e quartzo.

A variação do teor da fase líquida presente nas diferentes massas em várias temperaturas explica em grande parte as diferenças observadas nas curvas de gresificação (Figura 5.18 e Figura 5.19) pois confirmam algumas das justificativas sugeridas na Parte I deste: 1) Nas massas contendo filito a fase líquida se forma a temperaturas mais baixas do que nas feldspáticas.; 2) Acima da temperatura de fusão do feldspato, a velocidade com que o teor de fase líquida aumenta é consideravelmente superior ao das massas contendo filito.; 3) Para temperatura maiores do que 1150°C o teor de fase líquida nas massas feldspáticas é consideravelmente maior do que nas massas contendo filito. Essa diferença só é menor na massa fundente, que contém maior teor de mica muscovita. Confirmando resultados e interpretações apresentadas anteriormente que indicavam que o teor de mica nos filitos é um dos parâmetros mais relevantes no que se refere fusibilidade dos mesmos, e de massas que o contenham.

A Figura 5.22 apresenta a variação do teor de quartzo para as várias massas contendo filitos e feldspato a várias temperaturas de queima. Pode-se notar que, como esperado, para todas as massas o teor de quartzo diminui com o aumento da temperatura de queima. Entretanto, mesmo a temperaturas relativamente baixas, o teor de quartzo na massa feldspática é relativamente menor do que nas demais. Essa diferença inicial, a temperaturas relativamente baixas, provavelmente se deve ao fato de que o teor de quartzo nos filitos é consideravelmente maior do que no feldspato, quase o dobro. Entretanto cabe destacar a diferença da taxa de diminuição do teor de quartzo na massa feldspática é ligeiramente maior do que na que contém filito, 10,5% e 12,7%, para as massas Média e Feldspato de 1150°C para 1200°C, respectivamente. Essa diferença sugere que a taxa de dissolução do quartzo pela fase líquida talvez seja maior na massa feldspática do que nas que contém filito. Cabe destacar que a dissolução do quartzo na fase líquida, via-de-regra, para uma

determinada temperatura, aumenta a viscosidade da mesma reduzindo a taxa de densificação.

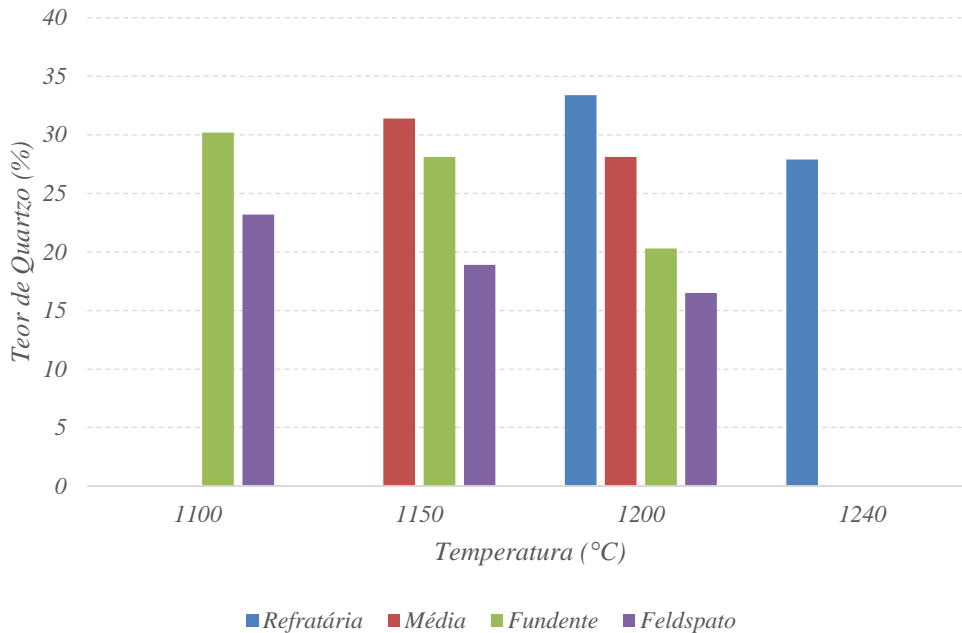


Figura 5.22 - Teores de fase quartzo das diferentes massas contendo filitos (mM - Refratária, mFG - Média e mT - Fundente) e Feldspato como fundentes para diferentes temperaturas.

A Figura 5.23 apresenta a variação do teor de K-feldspato na massa feldspática com o aumento da temperatura. Pode-se notar que a 1100°C a massa feldspática contém aproximadamente 20% de feldspato e que esse teor só é substancialmente reduzido a temperaturas maiores do que 1150°C. Confirmando mais uma vez o mencionado anteriormente, que a formação de fase líquida nas massas feldspáticas se dá a temperaturas consideravelmente maiores do que nas que contém filito.



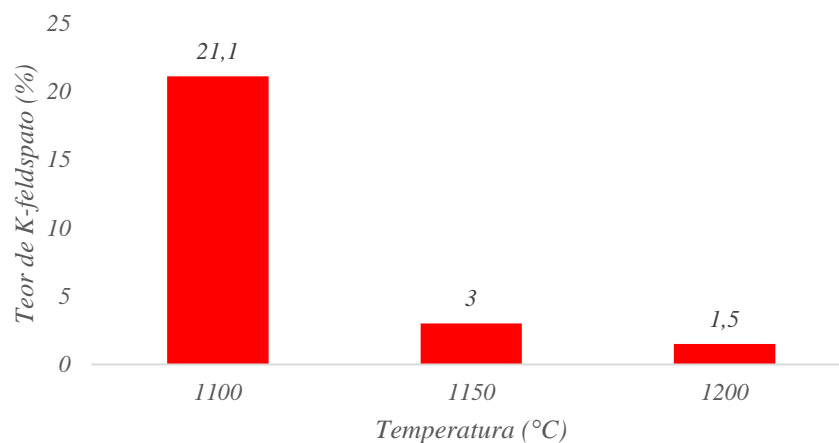


Figura 5.23 - Variação do teor de K-Feldspato na massa feldspática com o aumento da temperatura de queima.

A Figura 5.24 apresenta, com base nos resultados experimentais contidos nas Tabela 5.8 e Tabela 5.11, uma representação esquemática da variação das diversas fases e o teor das mesmas na massa fundente durante o aquecimento.

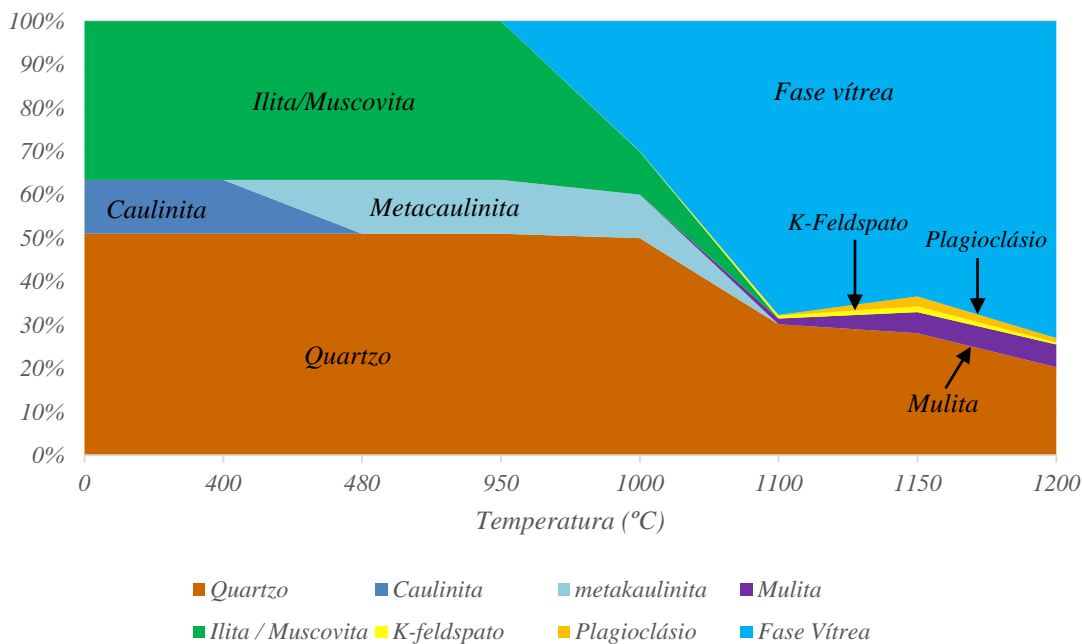


Figura 5.24 - Diagrama de evolução das fases mineralógicas em função da temperatura da massa contendo filito (*mT* - fundente).

### 5.3.3.1.5 Viscosidades e tensões superficiais das fases líquidas

Como mencionado anteriormente, a viscosidade e a tensão superficial das fases líquidas presentes durante a sinterização por fluxo viscoso desempenham papel de grande relevância. Essas características são fortemente dependentes da composição química.

A Tabela 5.12 apresenta as composições químicas estimadas das fases das massas estudadas, refratária, média, fundente e feldspática, a várias temperaturas.

Tabela 5.12 - Composição química estimada da fase vítrea das massas porcelânicas.

<i>Fase</i>	<i>Refratária</i>		<i>Média</i>		<i>Fundente</i>			<i>Feldspática</i>		
<i>Temp. (°C)</i>	1200	1240	1150	1200	1100	1150	1200	1100	1150	1200
<i>SiO<sub>2</sub></i>	65,09	67,54	64,44	66,78	56,65	59,75	64,11	61,22	64,69	65,88
<i>TiO<sub>2</sub></i>	1,51	1,34	1,45	1,33	1,95	2,08	1,81	0,89	0,61	0,57
<i>ZrO<sub>2</sub></i>	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	17,56	16,83	18,57	16,87	24,96	21,36	18,99	21,07	18,79	18,15
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	3,18	2,83	2,77	2,55	2,88	3,07	2,67	2,24	1,54	1,44
<i>MgO</i>	3,86	3,43	4,25	3,90	3,57	3,82	3,31	3,91	2,69	2,52
<i>CaO</i>	4,29	4,13	4,02	3,83	3,83	3,66	3,40	5,31	3,65	3,43
<i>MnO</i>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<i>SrO</i>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
<i>BaO</i>	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	0,08	0,19	0,09	0,14	0,23	0,09	0,16	2,35	1,78	1,83
<i>K<sub>2</sub>O</i>	4,27	3,57	4,23	4,46	5,81	6,04	5,43	2,72	6,04	5,98
<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	0,09	0,08	0,11	0,10	0,08	0,09	0,08	0,24	0,16	0,15
<i>Total</i>	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

A Tabela 5.13 apresenta estimativas da viscosidade e tensão superficial das fases líquidas formadas durante a queima de massas contendo filitos e feldspato como fundentes.

Tabela 5.13 - Viscosidade e tensão superficial das massas porcelânicas.

<b>Fase</b>	<b>Refratária</b>		<b>Média</b>		<b>Fundente</b>			<b>Feldspática</b>		
<b>Temp. (°C)</b>	1200	1240	1150	1200	1100	1150	1200	1100	1150	1200
<b>Fração de sólido</b>										
$\phi$	0,454	0,385	0,424	0,373	0,323	0,366	0,270	0,495	0,266	0,217
<b>VISCOSIDADE Giordano et al. 2008 [93]</b>										
$\log_{10} Pa s$	4,47	4,40	4,84	4,65	4,91	4,65	4,61	4,81	4,99	4,63
<b>Tensão Superficial</b>										
$\nu, mN.m^{-1}$	355,8	348,0	365,2	352,2	381,2	365,6	352,0	380,7	353,1	344,3
$\nu/\eta, \mu m/min$	6,7	7,6	3,1	4,5	2,8	4,6	4,9	3,5	2,2	4,5
$\nu/\eta_{eff}, \mu m/min$	1,47	2,27	0,78	1,40	1,05	1,49	2,23	0,63	1,03	2,46
$\eta_{eff} Pa \log_{10} s$	7,16	6,96	7,45	7,18	7,34	7,17	6,98	7,56	7,31	6,92
$(1 - \phi)^{-2,5}$	4,54	3,37	3,97	3,21	2,65	3,12	2,20	5,52	2,17	1,84

A partir das informações contidas na Tabela 5.11 e Tabela 5.12 pode-se observar:

- Quanto maiores os teores de quartzo e caulinita, que se transforma em mulita durante a queima, a fase vítrea possui menos alumina e álcalis (massa Refratária).
- Quando as reações envolvem bastante quartzo e feldspato (massa feldspática) ou sericita (fundente) se têm mais alumina e potássio.
- A massa média fica entre os dois casos anteriores.
- De um modo geral, as variações da natureza da fase líquida parecem ser menos importantes do que as variações da quantidade (teor de fase líquida).

Pode-se notar que os valores da **viscosidade ( $\eta$ )** e da **tensão superficial das fases líquidas ( $\nu$ )** variam relativamente pouco de uma massa para outra em todas as temperaturas, o que sugere que a diferença entre as características das fases líquidas resultantes da fusão da mistura de feldspatos, albita e ortoclásio, e da mica muscovita, não é responsável pela diferença de comportamento observada nas curvas de gresificação.

A análise comparativa da viscosidade efetiva das massas, calculada segundo a Equação 3.3, que leva em consideração o efeito das partículas não

fundidas sobre a viscosidade do sistema fase “líquida + partículas”, Tabela 5.13, também não varia substancialmente entre as diferentes massas.

$$\text{Equação 5.3} \quad \eta_{eff} = \eta \cdot (1 - \phi)^{-2,5},$$

Ou seja, não são as diferenças de viscosidade, tensão superficial e viscosidade efetiva das fases líquidas resultantes dos minerais fundentes presentes no feldspato e filito que são responsáveis pelas diferenças observadas nas curvas de gresificação e sim:

1) o fato de que a fase líquida começa a se formar a temperaturas mais baixas nos filitos;

2) que, a temperaturas suficientemente elevadas (> 1150°C) o volume de líquido proveniente da fusão do feldspato, na massa feldspática, é consideravelmente maior do que o proveniente da fusão da mica muscovita, nas massas que contém filitos.

### **5.3.3.2 Características complementares: Módulo de resistência à flexão após queima, Expansão térmica linear, piroplasticidade.**

Com relação ao módulo de resistência à flexão (M.R.F.q), a Figura 5.25 apresenta os resultados para as massas nas temperaturas de queima estudadas. Pela análise das curvas, o módulo de resistência à flexão aumenta concomitante com a diminuição da absorção de água e com o aumento dos valores de retração térmica linear expressado em uma maior densificação.

A

Tabela 5.10 apresenta os valores da tensão de ruptura à flexão da massa feldspática e das com os filitos, refratária, média e fundente.

Segundo a literatura, uma das principais características responsáveis pela resistência mecânica de materiais cerâmicos é a porosidade. Nesse sentido buscou-se correlacionar o módulo de resistência à flexão com a absorção de água das diversas massas estudadas. Como pode-se ver na Figura 5.26, como esperado, a correlação é bastante boa.

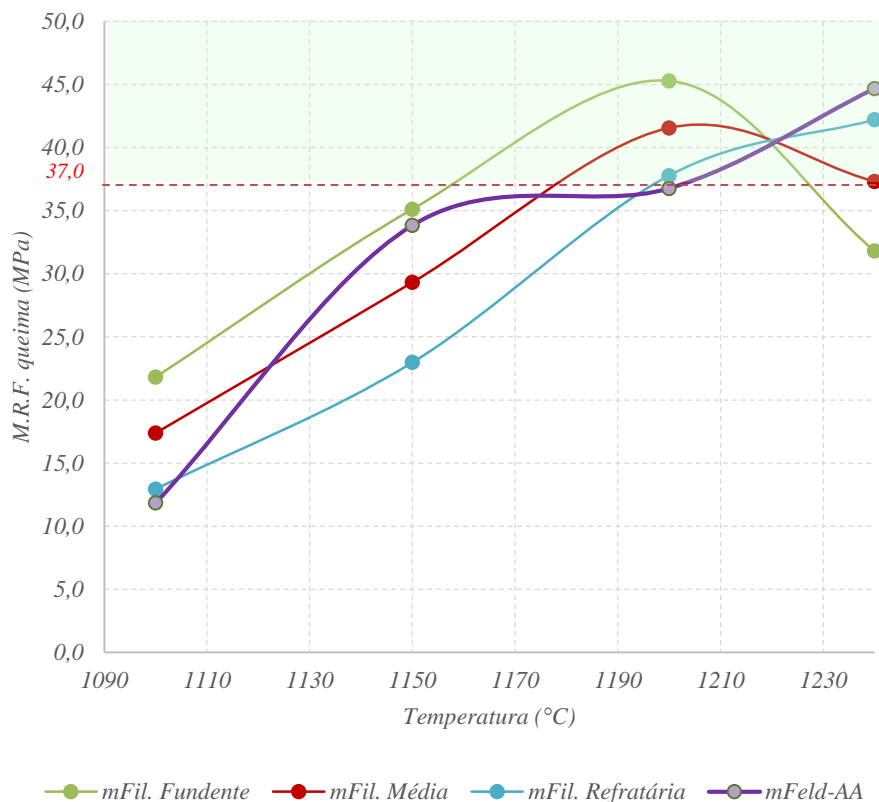


Figura 5.25 - Módulo de resistência à flexão das massas porcelânicas.

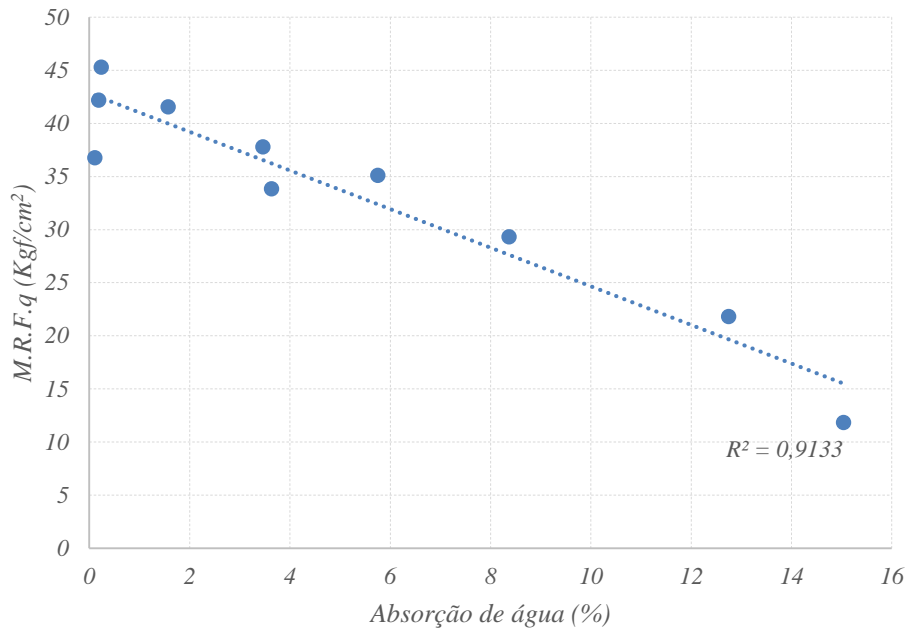


Figura 5.26 - Correlação entre o Módulo de Resistência à Flexão e a absorção de água das massas fundente, média, refratária e feldspática.

A Tabela 5.14 apresenta os coeficientes de expansão térmica linear ( $\alpha$ ) para as massas contendo feldspato e filitos no intervalo de temperaturas de 25°C a 325°C. Observa-se que o coeficiente de expansão térmica da massa com feldspato é um pouco maior que as com filito e as variações entre as várias massas com filito são relativamente pequenas.

Tabela 5.14 - Características das massas porcelânicas

Massas	<i>mA</i>	<i>mF</i>	<i>mFB</i>	<i>mFG</i>	<i>mM</i>	<i>mN</i>	<i>mR</i>	<i>mT</i>	<i>mFeld</i>
Temperatura de densificação (°C)	1192	1200	1233	1200	1233	1195	1192	1188	1182
Ind. piroplasticidade ( $\cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ )	9,8	17,5	24,4	18,1	17,6	21,1	14,9	14,1	42,6
$\alpha_{25^{\circ}\text{C} \rightarrow 325^{\circ}\text{C}}^{\text{Abs } 1,0\%}$ ( $\alpha \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	59,6	62,5	53,1	59,9	55,4	64,9	65,2	57,0	67,7

As deformações piropásticas das massas contendo filito são consideravelmente menores do que a que contém feldspato. Dentre as principais variáveis que influenciam essa característica duas se destacam, o volume e viscosidade da fase líquida. Nesse sentido, como mostra a Figura 5.21, para uma determinada temperatura, o volume de fase líquida na massa com feldspato é consideravelmente maior do que nas que contém filitos. Complementarmente, a

natureza das fases líquidas, e conseqüentemente sua viscosidade, não apresentam diferenças significativas entre essas massas.

### **5.3.3.3 Dilatometria de peças cruas**

As curvas dilatométricas das massas contendo filito e feldspato são apresentadas na Figura 5.27 e Figura 5.28. Como pode ser observado, em todas as massas a partir dos 100°C, o comportamento é caracterizado por uma leve expansão térmica linear que vai até cerca dos 550°C, que é causada pela expansão térmica das partículas sólidas que compõem as massas. Entre os 500°C e 600°C, observa-se uma ligeira inflexão devida à transformação do quartzo, expressado com o aumento de volume, quando acontece a transformação da fase  $\alpha$  para fase  $\beta$ , sendo confirmada na análise térmica diferencial junto com outras reações e transformações [25,66,89]. No intervalo de temperatura entre 600°C e 850°C as massas continuam expandindo, este comportamento pode estar relacionado à decomposição das argilas e do carbonato de cálcio; na decomposição se favorece a liberação de CO<sub>2</sub> e outras reações que podem contribuir para aumento da porosidade. Entre 850°C e 900°C as massas exibem a sua máxima expansão, seguida do começo da retração, relacionada à formação inicial de fase líquida devido à fusão do material fundente, feldspato ou filito na massa. A fase líquida formada começa a preencher parcialmente os poros e cavidades, escoar para os interstícios entre as partículas sólidas mais refratárias, que não se fundiram, e por capilaridade vão aproximando-as e rearranjando-as promovendo a retração, como visto nas curvas de gresificação.

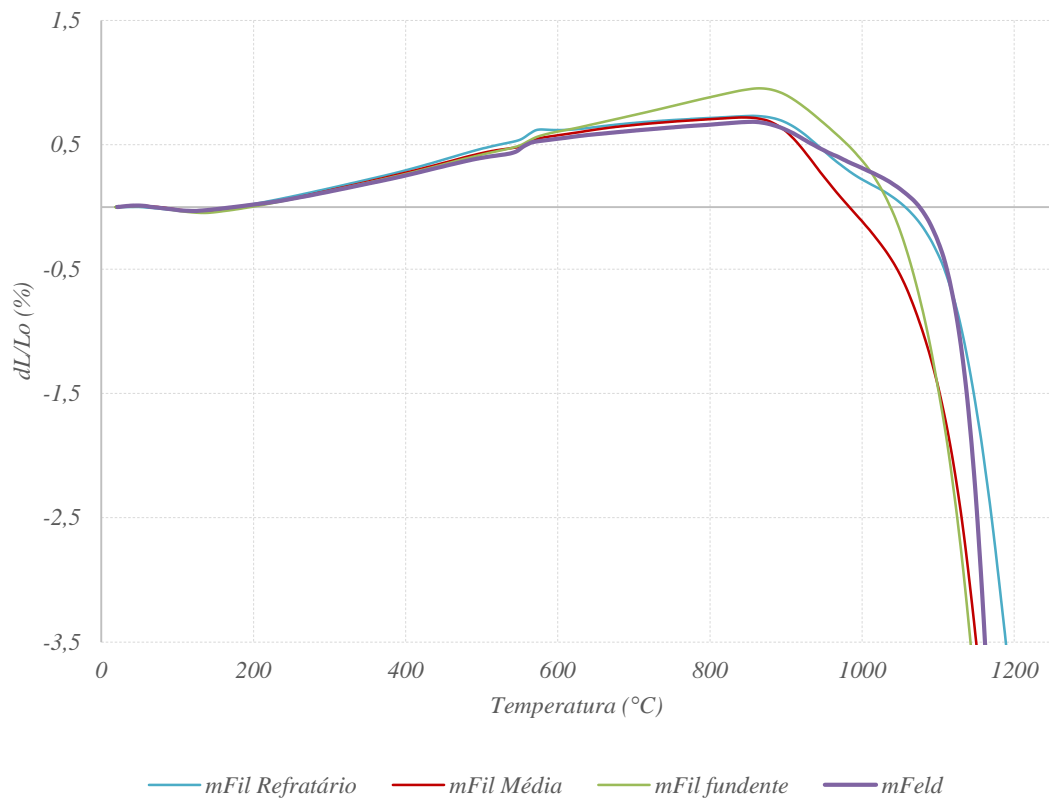


Figura 5.27 - Análise dilatométrica das massas porcelânicas.

As curvas dilatométricas das massas contendo filito e feldspato são apresentadas na Figura 5.28, confirmado o comportamento apresentado nas curvas de gresificação. As massas média e fundente já estão retraindo a 950°C ao passo que a massa refratária e a feldspática só começam a retrair pouco antes de atingirem 1100°C. A taxa de retração da massa feldspática acima de 1130°C, aproximadamente, é consideravelmente maior do que a das outras massas. Ou seja, a formação de fase líquida na massa feldspática se dá a uma temperatura mais elevada do que as demais e a viscosidade da fase líquida é menor e o volume de líquido formado é maior do que nas demais massas.



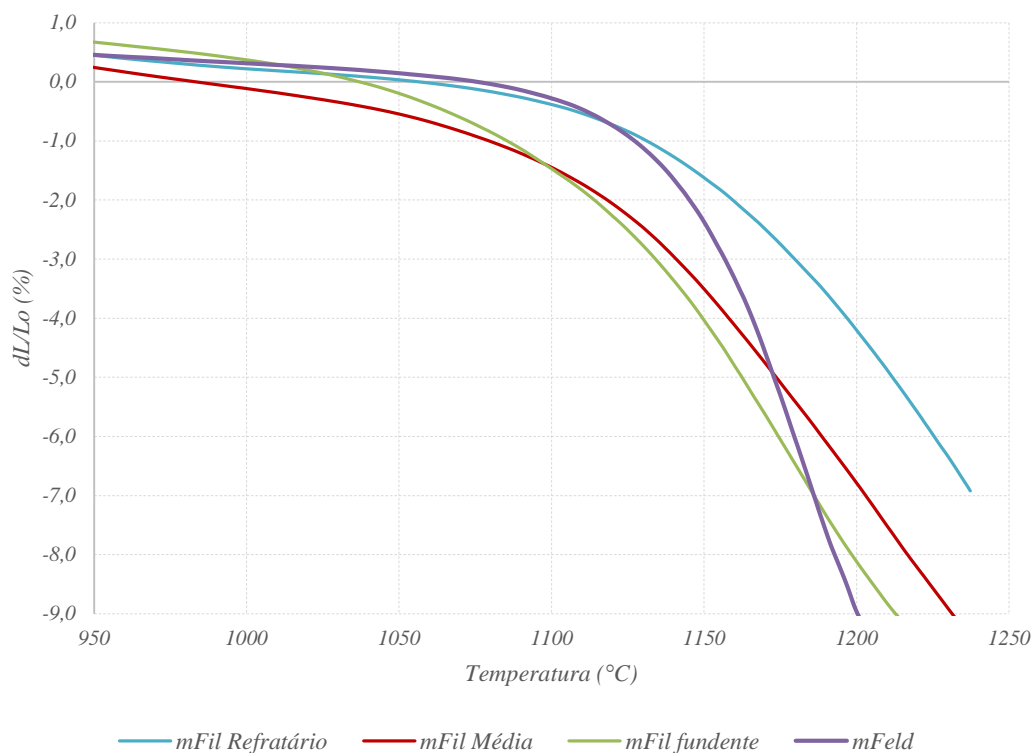


Figura 5.28 - Análise dilatométrica das massas porcelânicas, destaque.

#### 5.3.3.4 Cor de queima

A Figura 5.30 apresenta visualmente as diferenças das tonalidades e a evolução colorimétrica durante a queima das massas contendo filito comparadas com a massa contendo feldspato que foram estudadas, os valores colorimétricos correspondentes encontram-se na Tabela 5.15.

Para melhor visualização dos resultados colorimétricos obtidos, optou-se em utilizar apenas a coordenada  $L^*$  como referência da cor desenvolvida (grau de brancura), devido à maior facilidade para perceber a cor clara ou escura no espaço colorimétrico *CIELab* (1976). Também, plotou-se a coordenada  $L^*$  tanto em relação à temperatura de queima quanto à absorção da água, e assim, avaliou-se a influência dessas variáveis sobre a cor de queima, como se apresenta na Figura 5.29A e Figura 5.30B, respectivamente.

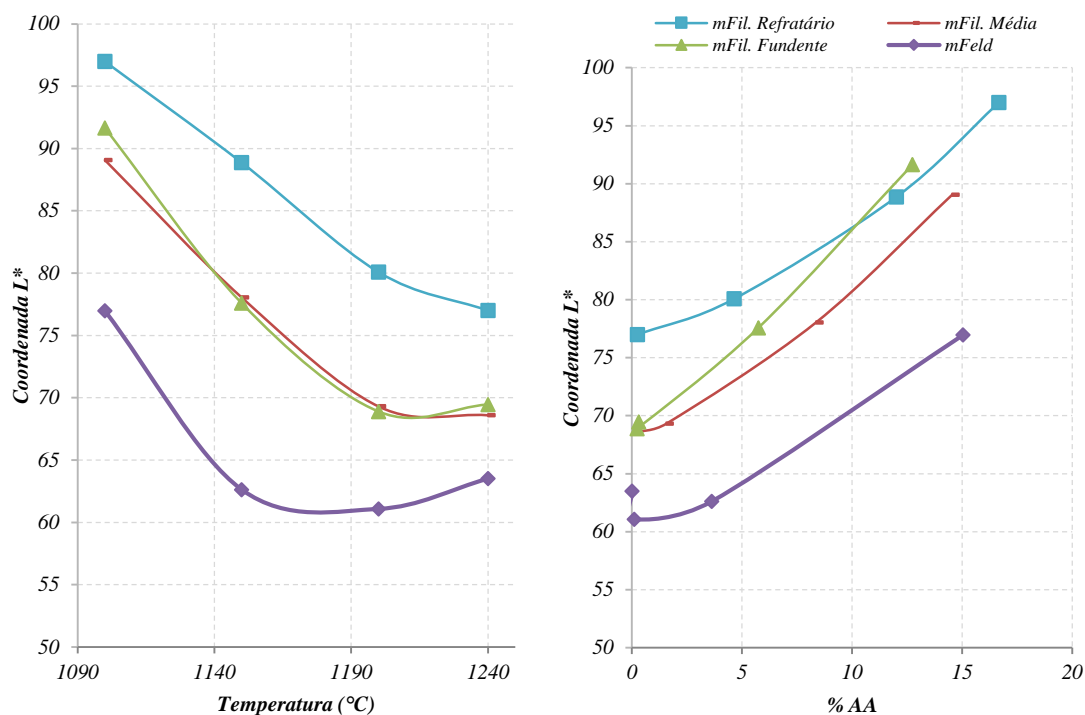


Figura 5.29 - Variação da coordenada L\* com a temperatura de queima (A) e com a absorção da água (B).

Tabela 5.15 - Coordenadas colorimétricas das massas contendo fundentes após queima.

<b>Matéria-prima</b>		<b>mFil Refratário</b>	<b>mFil Média</b>	<b>mFil Fundente</b>	<b>mFeld</b>	
<b>Coordenadas cromáticas</b>	1100°C	L*	96,99±1,03	89,06±6,25	91,64±1,88	76,96
		a*	8,25±0,18	9,12±1,56	9,95±1,74	8,67
		b*	17,73±0,60	19,71±2,81	22,93±2,57	17,19
	1150°C	L*	88,87±1,58	78,04±6,28	77,58±1,54	62,62
		a*	6,20±0,79	7,13±1,21	8,06±1,34	6,14
		b*	18,63±0,02	19,43±1,60	21,99±1,32	15,46
	1200°C	L*	80,08±1,07	69,31±6,54	68,89±2,01	61,08
		a*	1,03±0,41	1,54±0,44	1,79±0,05	2,66
		b*	14,38±0,80	13,33±1,00	14,00±1,15	14,30
	1240°C	L*	77,00±0,91	68,60±6,64	69,45±3,27	63,50
		a*	-0,47±0,04	0,38±0,62	0,79±0,10	1,49
		b*	11,80±0,42	12,49±0,98	14,05±1,36	15,44

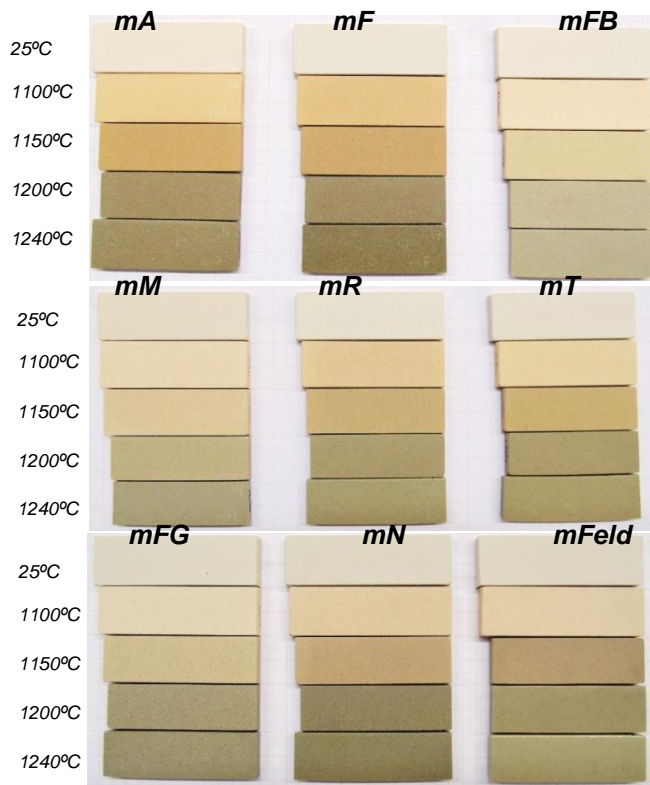


Figura 5.30 - Imagem das massas antes e após queima nas distintas temperaturas estudadas.

A cor de queima, nas massas, é afetada fundamentalmente pelo teor de ferro de todas as matérias-primas da formulação. Em geral, observa-se para as massas contendo filitos preservam o caráter e a tendência da cor presente como matéria-prima. Os filitos refratários apresentam cores mais claras, devido a esses filitos contém baixos teores de óxido de ferro, todas as massas contendo filitos apresentam cores mais escuras na medida que aumenta a temperatura de máxima densificação, estas diferenças de tonalidade são bastante expressivas, nas refratárias com valores da coordenada  $L^*$  de 96 para 77, nas médias com valores da coordenada  $L^*$  de 89 para 67 e nas fundentes com valores da coordenada  $L^*$  de 76 para 62. A cor tanto visualmente como dos valores de cor da massa contendo feldspato, valores da coordenada  $L^*$  de 91 para 69, são semelhantes à massa contendo filito médio, e se diferenciam pelos valores de absorção durante o aquecimento. A Figura 5.29A mostra graficamente a correlação da coordenada  $L^*$  que destaca todas estas diferenças.

### 5.3.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

O comportamento durante a queima, sob o ponto de vista das variáveis expressas nas curvas de gresificação, absorção de água e retração linear, das massas contendo filitos e feldspato, são significativamente diferentes. Alguns dos principais aspectos responsáveis por essas diferenças são:

1. As temperaturas de fusão são consideravelmente diferentes, sendo que a da mica muscovita é menor do que a do feldspato.
2. A temperaturas superiores a 1150°C, o volume de fase líquida da massa feldspática é maior que das massas contendo filitos.

Muito embora os minerais responsáveis pela formação da fase líquida sejam diferentes, as características das mesmas, viscosidade e tensão superficial, não variam significativamente.

## 6 CONCLUSÕES GERAIS

O **objetivo geral** do presente estudo foi identificar e buscar explicações para as diferenças de comportamento decorrentes da substituição do feldspato pelo filito nas massas empregadas na fabricação de porcelanatos esmaltados.

Nesse sentido, os resultados obtidos permitiram chegar às seguintes conclusões:

- Tanto as matérias-primas puras (sozinhas), filitos e feldspato, como as massas contendo as mesmas, apresentam comportamento bastante distintos durante a queima.
- A taxa da variação da absorção de água e retração linear com o aumento da temperatura é consideravelmente menor nos filitos e nas massas que o continham do que no feldspato e na massa feldspática.
- As temperaturas de início da densificação, caracterizada pela diminuição da absorção de água, nos filitos puros (sozinhos), assim com as massas formuladas com eles, foram consideravelmente menores do que as do feldspato e da massa feldspática. Essa diferença se deve principalmente a diferenças das temperaturas de fusão dos minerais responsáveis pela fusibilidade dessas matérias-primas, a mica muscovita nos filitos e uma mistura de albita e ortoclásio no feldspato.
- As características das fases líquidas, viscosidade, tensão superficial e viscosidade efetiva, formadas nas massas contendo filitos e feldspato eram muito similares e não eram suficientes para explicar as diferenças de comportamento durante a queima observadas. Entretanto, para temperaturas superiores a 1150°C, o volume de fase líquida formado na massa feldspática foi consideravelmente maior do que nas massas que continham o mesmo teor de filito.
- Resumidamente, no que se refere a fusibilidade das matérias-primas estudadas, os resultados obtidos sugerem que a diferença de comportamento observado nas curvas de gresificação dos filitos e

feldspato, e as respectivas massas, são decorrentes: 1) da diferença das temperaturas de fusão dos minerais fundentes, mica muscovita, nos filitos, e a mistura de albita e ortoclásio, no feldspato; e 2) do volume de líquido formado.

- A cor de queima dos filitos é fortemente dependente dos teores de  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$  e da presença de fases cristalinas que possam dissolver pelo menos parte deles, como a mulita, por exemplo.
- O módulo de resistência à flexão de todas as massas estudadas é fortemente dependente da absorção de água.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar as propriedades de viscosidade vítrea e piroplasticidade durante a queima em massas de porcelanato contendo misturas de *feldspato e filito*.

Estudar as relações eutéticas entre misturas de feldspato, filito e talco.

Estudar o efeito do comportamento e a sinterização durante a queima para distintas taxas de aquecimento e tempos longos de patamar durante a queima

Estabelecer uma relação entre a microestrutura (MEV) e a temperatura nas massas contendo filito e compara-as com a massa contendo feldspato ou outros fundentes.





## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARALDI, LUCA; ACIMAC. World production and consumption of ceramic tiles. **Tile International**, v. 3, p. 42-48, 2017. ISSN 2039-8301. Disponível em:  
<[https://issuu.com/tiledizioni/docs/000\\_112\\_tile\\_international\\_3\\_2017](https://issuu.com/tiledizioni/docs/000_112_tile_international_3_2017)>.  
Acesso em: 08 Mar. 2018.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15463**: placas cerâmicas para revestimento - porcelanato. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.
3. SÁNCHEZ, E. Considerações técnicas sobre produtos de revestimento porcelânico e seus processos de manufatura. Parte I. **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 2, p. 7 - 16, Março/Abril 2003.
4. SÁNCHEZ, E. et al. Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. **Ceramics International**, v. 36, n. 3, p. 831–845, abr. 2010. Disponível em:  
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.11.016>>.
5. SACMI. **Tecnología cerámica aplicada**. Tradução de Arnold Van Gelder. Castellón de la Plana (Espanha): Faenza Editrice Ibérica, v. 1, 2004. ISBN 84-87683-27-4.
6. SÁNCHEZ, E. Considerações técnicas sobre produtos de revestimento porcelânico e seus processos de manufatura. Parte II. **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 3, p. 17 - 26, Maio/Junho 2003.
7. NONI JUNIOR, A. D. **Estudo das propriedades mecânicas de porcelanato através da avaliação de tensões residuais microscópicas e macroscópicas originadas durante a etapa de resfriamento do ciclo de queima**. Florianópolis: UFSC, 2007. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina.
8. FIORIO, T. Como é ser um ceramista? **Revista ASPACER**, n. 82, p. 32 - 33, mai. 2016. Disponível em:

- <<http://pt.calameo.com/read/0000716807c5d66748007>>. Acesso em: 05 Jan. 2018.
9. CARTY, W. M.; SENAPATI, U. Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 1, p. 3 - 20, jan. 1998. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02290.x>>.
  10. GELLER, R. F.; CREAMER, A. S. Investigation of feldspar and its effect in pottery bodies. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 14, n. 1, p. 30-71, jan. 1931. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1931.tb17085.x>>.
  11. ANGELIERI, F. B. et al. Características físico-químicos e tecnológicos de materiais cerâmicos designados usualmente por filitos. **Cerâmica**, v. v.6, n. 22, p. 2-15, 1960.
  12. BARALDI, LUCA; ACIMAC RESEARCH DEPARTMENT. World production and consumption of ceramic tiles. **Tile International**, n. 108, p. 46-68, 20 ago-out 2014. ISSN 1121-0796.
  13. BARALDI, L.; ACIMAC. World production and consumption of ceramic tiles. **Ceramic World Review**, n. 128, p. 58-72, A 2018. ISSN 1121-0796. Disponível em: <<http://www.ceramicworldweb.it/file/Home/cww/pdf/cwr/2018/cwr-128/cwr-128-2018.pdf>>. Acesso em: 23 nov. 2018.
  14. MELCHIADES, F. G. **Estudo comparativo entre as tecnologias de via úmida e via seca para a preparação de massas de porcelanatos**. São Carlos: UFSCar, 2011. 186 p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos.
  15. ROMERO, M.; PÉREZ, J. M. Relation between the microstructure and technological properties of porcelain stoneware. A review. **Materiales de Construcción**, v. 65, n. 320, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3989/mc.2015.05915>>.
  16. PÉREZ, J. M.; ROMERO, M. Microstructure and technological properties of porcelain stoneware tiles moulded at different pressures and thicknesses.

- Ceramics International**, v. 40, p. 1365-1377, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.018>>.
17. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABC). Fluxograma. Disponível em: <<http://abceram.org.br/fluxograma/>>. Acesso em: 26 maio 2018.
18. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818**: placas ceramicas para revestimento especificacao e metodos de ensaios. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.
19. TITE, M. S.; FREESTONE, I. C.; WOOD, N. An investigation into the relationship between the raw materials used in the production of Chinese porcelain and stoneware bodies and the resulting microstructures. **Archaeometry**, v. 54, n. 1, p. 37 - 55, 16 jun. 2012. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1475-4754.2011.00614.x/full>>.
20. CASPAR, J. M.; LEE, W. E. Microstructural Development on Firing Illite and Smectite Clays Compared with that in Kaolinite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 8, p. 2267 - 2276, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00390.x>>.
21. KEATING, J. R. **The use of micaceous china clay process residues as fluxing materials in whiteware bodies**. North Staffordshire: North Staffordshire Polytechnic, 1982. Dissertação (Master of Ceramic Technology), North Staffordshire Polytechnic.
22. AMORÓS, J. L.; BARBA, A.; BELTRÁN, V. **Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas**. 1ra. ed. Castellón: AICE-ITC Instituto de Tecnología Cerámica, 1994. 192 p. ISBN 84-604-8819-5.
23. TARVORNPANICH, T.; SOUZA, G. P.; LEE, W. E. Microstructural Evolution in Clay-Based Ceramics I: Single Components and Binary Mixtures of Clay, Flux, and Quartz Filler. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 7, p. 2264-2271, jul. 2008. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2008.02393.x>>.

24. BRINDLEY, G. W.; UDAGAWA, S. High-temperature reactions of clay mineral mixtures and their ceramic properties: I, Kaolinite-Mica-Quartz Mixtures with 25 weight % Quartz. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 43, n. 2, p. 59 - 65, february 1960. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1960.tb13641.x>>.
25. BARBA, A. et al. **Materias Primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. 1ª. ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica - AICE, 1997. 292 p. ISBN 84-923176-6-3.
26. MELCHIADES, F. G. et al. Viabilidade da fabricação de porcelanatos por via seca a partir de massas de cor de queima clara. Parte III: Composição da massa. **Cerâmica Industrial**, v. 18, n. 1, p. 18-24, Janeiro/Fevereiro 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2014.032>>.
27. ACCHAR, W.; DULTRA, E. J. V. Porcelain Tile. In: \_\_\_\_\_ **Ceramic Materials from Coffee Bagasse Ash Waste**. OnLine: Springer Briefs in Applied Sciences and Technology, v. VI, 2015. Cap. 2, p. 3-15. Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/978-3-319-15281-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-15281-3_2)>.
28. MARTÍN-MÁRQUEZ, J. et al. Evolution with Temperature of Crystalline and Amorphous Phases in Porcelain Stoneware. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 1, p. 229 - 234, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02862.x>>.
29. ZANELLI, C. et al. Formulation range of porcelain stoneware in the clay–quartz-feldspars ternary and physical properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, n. 357, p. 3251-3260, 2011.
30. KEMETHMULLER, S.; ROOSEN, A. Quantitative Analysis of Crystalline and Amorphous Phases in Glass–Ceramic Composites Like LTCC by the Rietveld Method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 8, p. 2632- 637, ago. 2006. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2006.01113.x>>.
31. GUALTIERI, A. F. Thermal Behavior of the Raw Materials Forming Porcelain Stoneware Mixtures by Combined Optical and In Situ X-Ray Dilatometry. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 4, p. 1222 - 1231,

2007. Disponivel em:  
<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1551-2916.2007.01614.x>>.
32. BAN, T.; OKADA, K. Structure refinement of mullite by the Rietveld method and a new method for estimation of chemical composition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 1, p. 227-230, Jan 1992.
33. MIGLANI, S. **Effect of microstructure on the properties of high feldspathic floor tile bodies**. Urbana: [s.n.], 1972. Dissertação (Master of Science in Ceramic Engineering), University of Illinois.
34. IQBAL, Y.; LEE, W. E. Fired Porcelain Microstructures Revisited. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3584 - 3590, 1999. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02282.x>>.
35. SÁNCHEZ, E. et al. Efeito da Composição das Matérias-Primas Empregadas na Fabricação de Grês Porcelanato Sobre as Fases Formadas Durante a Queima e as Propriedades do Produto Final. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 5, p. 15 - 32, Setembro/Outubro 2001.
36. ZANELLI, C.; DONDI, M.; RAIMONDO, M. Phase transformations during liquid phase sintering of porcelain stoneware tiles: A petrological approach. In: **PROCEEDINGS SINTERING 2003 International Conference on the Science, Technology & Applications of Sintering, September 15 - 17, Penn State University**. Pennsylvania: The Materials Research Institute and The Center for Innovative Sintered Products, 2003. Disponivel em: <[http://www.cnr.it/istituti/Allegato\\_50870.pdf](http://www.cnr.it/istituti/Allegato_50870.pdf)>.
37. TARVORNPANICH, T.; SOUZA, G. P.; LEE, W. E. Microstructural Evolution in Clay-Based Ceramics II: Ternary and Quaternary Mixtures of Clay, Flux, and Quartz Filler. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 7, p. 2272 - 2280, jul. 2008. Disponivel em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2008.02394.x>>.
38. SALEM, A. et al. Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite. **Journal of**

- Materials Processing Technology**, v. 209, n. 3, p. 1240-1246, fev. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.03.033>>.
39. BRINDLEY, W.; MARONEY, D. M.; UDAGAWA, S. High-Temperature Reactions of Clay Mineral Mixtures and Their Ceramic Properties: III, Shrinkage and Porosity in Relation to Initial Mineralogy. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 44, n. 1, p. 42 - 47, january 1961. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1961.tb15345.x>>.
40. COLE, W. F.; CROOK, D. N. High-Temperature Reactions of Clay Mineral Mixtures and Their Ceramic Properties: IV, Dimensional and Weight Changes on Refiring and the Pore-Size Distribution of Fired Kaolinite-Muscovite-Quartz Mixtures with 25 Wt% Quartz. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 51, n. 2, p. 79 - 85, February 1968. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1968.tb11841.x>>.
41. FRÓES ABREU, S. **Recursos Minerais do Brasil, Volume I**. São Paulo: Universidade de São Paulo, v. I, 1973. 325 p.
42. SANTOS, P. D. S. **Tecnologia de argilas**. São Paulo: Editora Edgard blucher Ltda, v. 2, 1975. 480 p.
43. SOUZA, G. P.; MESSER, P. F.; LEE, W. E. Effect of Varying Quartz Particle Size and Firing Atmosphere on Densification of Brazilian Clay-Based Stoneware. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1993 - 2002, 2006. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2006.00986.x>>.
44. GASPAR JUNIOR, L. A. **Adição experimental de novos materiais às argilas da região do pólo cerâmico de Santa Gertrudes (SP)**. Rio Claro: UNESP, 2003. Tese (Doutorado em Geociências), Universidade Estadual Paulista.
45. GASPAR JUNIOR, L. A.; DE OLIVEIRA SOUZA, M. H.; TORRES MORENO, M. M. Aditivação Experimental de um Quartzito Filito às Argilas de uma Mina do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes pelo Processo de Via

- Seca. **Cerâmica Industrial**, v. 9, n. 5/6, p. 21 - 24, Setembro/Dezembro 2004.
46. HIGASHI, S. Ammonium-bearing mica and mica/smectite of several pottery stone and pyrophyllite deposits in Japan: their mineralogical properties and utilization. **Applied Clay Science**, v. 16, n. 3-4, p. 171-184, 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00052-6](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00052-6)>.
47. MELO, L. G. D. A.; THAUMATURGO, C. Filito: um material estratégico para fabricação de novos cimentos. **Revista Militar de Ciencia e Tecnologia - CIT**, v. 2o Trimestre, p. 10-24, 2012. Disponível em: <[http://rmct.ime.eb.br/arquivos/RMCT\\_2\\_tri\\_2012/RMCT\\_062\\_E4B\\_11.pdf](http://rmct.ime.eb.br/arquivos/RMCT_2_tri_2012/RMCT_062_E4B_11.pdf)>. Acesso em: 14 dez. 2015.
48. MOTTA, J. F. M.; CABRAL JUNIOR, M.; TANNO, L. C. Panorama das matérias-primas utilizadas na industria de revestimentos cerâmicos: Desafios do setor produtivo. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 4-6, p. 30-38, 1998.
49. MIYAHARA, R. Y. et al. Comportamento reológico de dispersões cerâmicas triaxiais contendo filitos. In: CBECIMAT 2002: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 9 - 13 de Novembro**. Natal: CBECIMAT, 2002. Disponível em: <[https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbecimat/2002/arqs\\_pdf/pdf\\_100/tc101-076.pdf](https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbecimat/2002/arqs_pdf/pdf_100/tc101-076.pdf)>.
50. GARZÓN, E.; SÁNCHEZ-SOTO, P. J.; ROMERO, E. Physical and geotechnical properties of clay phyllites. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 3017-318, 2010.
51. GARCIA VERBUCH, A.; GARCIA ALVAREZ, J. M.; GOMIS NOGUERA, F. J. Microestructura de una porcelana triaxial. **Boletín de la Sociedad Española De Cerámica**, v. 6, n. 1, p. 43-65, 1967.
52. CORREIA, S. L. et al. Properties of Triaxial Porcelain Bodies: Interpretation of Statistical Modeling. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 11, p. 3356–3365, ago. 2006. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2006.01245.x>>.

53. BERNASCONI, A. et al. Feldspar and firing cycle effects on the evolution of sanitary-ware vitreous body. **Ceramics International**, v. 40, p. 6389–6398, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.139>>.
54. LLORENS, F. G. Matérias-primas fundentes para a fabricação de grês porcelanato. **Cerâmica e Informação**, n. 9, p. 51-55, Março/abril 2000.
55. POTTER, M. J. Annual minerals review: Feldspar. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 78, n. 8, p. 129-131, Agosto 1999.
56. GIBERTONI, C.; PAULIN F., P. I.; MORELLI, M. R. Caracterização de cerâmicas sinterizadas por fluxo viscoso. **Cerâmica**, v. 51, n. 320, p. 331-335, oct./dez 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132005000400005>>.
57. MELCHIADES, F. G. et al. Agentes fundentes para la fabricación de gres porcelánico producidas por vía seca. In: **QUALICER'12 - XII Foro Global del Recubrimiento Cerámico**. Castellón: Qualicer, 2012. Disponível em: <[www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/2012046.pdf](http://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/2012046.pdf)>.
58. NAGA, S. M. H. et al. Porcelainized Stoneware Tiles Based on Egyptian Granite. **Interceram**, v. 61, n. 5, p. 286-290, 2012.
59. SALEM, A. et al. Kinetic model for isothermal sintering of porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite. **Thermochimica Acta**, v. 503–504, n. 20, p. 1-7, maio 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.01.024>>.
60. LLOP, J. et al. Estudio de gresificación a composiciones de gres porcelánico con la introducción de nuevos fundentes y materias primas nacionales. In: \_\_\_\_\_ **XI Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico - QUALICER'10**. Castellón (España): QUALICER, 2010. p. 1-11.
61. NORTON, F. H. **Cerámica fina: Tecnología y aplicaciones**. Barcelona: Omega, 1975. 505 p. ISBN 84-282-0388-1.
62. SCERAMM, E. The effect of potash and soda feldspars in china body. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 10, n. 12, p. 1005-1006, dez. 1927. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1927.tb18485.x>>.



63. CABRAL JUNIOR, M. Matérias-primas para a produção de porcelanato no Brasil: cenário atual, demandas e oportunidades. São Paulo: Expo Revestir, 2018. Disponível em: <<http://escriba.ipt.br/pdf/175099.pdf>>. Acesso em: 02 jul. 2018. Palestra. 36 slides.
64. DA LUZ, A. B.; FREITAS LINS, F. **Rochas & Minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: Centro de tecnologia mineral (CETEM) – Ministerio da ciência e tecnologia (MCT), 2005. ISBN 85-7227-217-8.
65. GELLER, R. F. Bureau of standards investigation of feldspar second progress report. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 10, n. 6, p. 411-434, jun. 1927. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1927.tb16813.x>>.
66. SEGADÃES, A. M. **Diagramas de fases. Teoria e aplicação em cerâmica**. São Paulo: Edgard Blucher, 1987.
67. TANNO, L. C.; MARCIANO MOTTA, J. F. Panorama Setorial - Minerais Industriais. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 3, p. 37-40, Maio/Junho 2000. Disponível em: [http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v05n03/v5n3\\_6.pdf](http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v05n03/v5n3_6.pdf).
68. GALINDO RENAU, R. **Pastas y vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos**. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, S.L., 1994. 251 p. ISBN 84-87683-08-8.
69. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABC). Materias primas naturais. Disponível em: <<http://abceram.org.br/materias-primas-naturais/>>. Acesso em: 5 agosto 2016.
70. MORETO, A. L. R. **Características química, mineralógica e tecnológica dos filitos da região de Itapeva-SP empregados na indústria de cerâmica**. Curitiba: UFP, 2006. Dissertação (Mestrado em Geologia Exploratória), Universidade Federal do Paraná.
71. DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. Tradução de Rui Ribeiro Franco. Rio de Janeiro: Universidade de São Paulo, v. 2, 1969. 702 p.
72. FURLAN, G. H. R. H. et al. Estudos reológicos de dispersões água-álcool-filito de Itapeva. In: ANAIS DO 48 CONGRESSO BRASILEIRO DE

- CERÂMICA: **Proceedings of the 48th annual meeting of the Brazilian Ceramic Society**. Curitiba (PR): CBC, 2004. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbc/2004/artigos/48cbc-12-22.pdf>>.
73. MELLO, I. S. D. C. et al. **Atlas de Matérias-Primas Minerais Cerâmicas do Nordeste Brasileiro**. São Paulo: CPRM, 2011. 184 p. ISBN 978-85-7499-124-5. Disponível em: <[http://www.cprm.gov.br/publique/media/atlas\\_ceramica\\_NE\\_estante.pdf](http://www.cprm.gov.br/publique/media/atlas_ceramica_NE_estante.pdf)>.
74. MADEIROS, M. D. F.; LIMA, M. A. B.; SILVA, J. D. Filitos Cerâmicos De Martinópolis (CE) - Potencialidade e Aplicações Tecnológicas. **Revista de Geologia**, v. 16, n. 1, p. 49 -62, 2003. [www.revistadegeologia.ufc.br](http://www.revistadegeologia.ufc.br).
75. BIONDI, J. C.; MARCZYNSKI, E. S. Caracterização física e química dos filitos Açungui (PR) visando sua utilização pela indústria cerâmica. **Cerâmica**, v. 50, n. 313, p. 21- 32, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132004000100004>>.
76. MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, v. 34, n. 8, p. 1867–1873, dez. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.06.006>>.
77. LONELLI, C. et al. Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 785-793, Jun. 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00266-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00266-1)>.
78. ARANTES, F. J. S. et al. Mancharmento de grês porcelanato. **Cerâmica industrial**, v. 6, n. 3, p. 18-26, Maio/Junho 2001.
79. GÜLTEKIN, E. E.; TOPATEŞ, G.; KURAMA, S. The effects of sintering temperature on phase and pore evolution in porcelain tiles. **Ceramics International**, v. 43, n. 14, p. 11511–11515, out. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.024>>.
80. LECOMTE-NANA, G. L.; BONNET, J. P.; BLANCHART, P. Investigation of the sintering mechanisms of kaolin–muscovite. **Applied Clay Science**, v.

- 51, n. 4, p. 445–451, mar 2011. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.01.007>>.
81. LECOMTE, G. L.; BOONNET, J. P.; BLANCHART, P. A study of the influence of muscovite on the thermal transformations of kaolinite from room temperature. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 20, p. 8745-8752, out. 2007. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0192-7>>.
82. MACKENZIE, K. J. D. . B. I. W. M. . C. C. M. The thermal reactions of muscovite studied by high-resolution solid-state <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR. **Journal of Materials Science**, v. 22, n. 7, p. 2645–2654, 1987. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1007/BF01082158>>.
83. COLE, W. F. Moisture expansion relationships for fired kaolinite-hydrous mica-quartz clay. **Nature**, n. 4804, p. 737- 739, Nov. 1961.
84. BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. The Kaolinite-Mullite reaction series: III, the high-temperature phases. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 42, n. 7, p. 319-324, jul. 1959. Disponivel em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1959.tb14316.x>>.
85. CARTY, W. M. The colloidal nature of kaolinite. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 78, n. 8, p. 72-76, Agosto 1999.
86. FAHRENHOLTZ, W. G. Clays. In: SHACKELFORD, J. F.; DOREMUS, R. H. **Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing**. New York: Springer, 2008. Cap. 7, p. 111 -133. Disponivel em: <<http://www.springer.com/gp/book/9780387733616>>.
87. GERMAN, R. M. **Liquid phase sintering**. New York: Plenum Press, 1985. ISBN 0-306-42215-8.
88. BOCH, P.; LERICHE, A. Sintering and microstructure of ceramics. In: BOCH, P.; NIEPCE, J.-C. **Ceramic materials: Processes, properties and applications**. London: ISTE Ltd., 2007. Cap. 3, p. 55-93. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1002/9780470612415.ch3>>.
89. KINGERY, W. D.; NARASIMHAN, M. D. Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. II. Experimental. **Journal of Applied Physics**,

- v. 30, n. 3, p. 307-310, mar. 1959. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1735156>>.
90. SALEM, S.; SALEM, A. Mechanisms of momentum transport in viscous flow sintering. In: \_\_\_\_\_ **Sintering Applications**. Burcu Ertuğ: InTech, 2013. Cap. 12, p. 287- 318. ISBN 978-953-51-0974-7. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5772/53259>>.
91. CONTE, S. et al. High temperature viscosity of porcelain stoneware bodies. In: \_\_\_\_\_ **XV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico - QUALICER'18**. Castellón: QUALICER, 2018. p. 1-9. Ponencia 16.
92. FLUEGEL, A. Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach. **Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A**, v. 48, n. 1, p. 13-30, 2007. Disponível em: <[http://glassproperties.com/viscosity/Viscosity\\_2006\\_AFluegel.pdf](http://glassproperties.com/viscosity/Viscosity_2006_AFluegel.pdf)>.
93. GIORDANO, D.; RUSSELL, J. K.; DINGWELL, D. B. Viscosity of magmatic liquids: A model. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 271, p. 123-134, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2008.03.038>>.
94. COELHO, C.; ROQUEIRO, N.; HOTZA, D. Rational mineralogical analysis of ceramics. **Materials Letters**, v. 52, n. 6, p. 394-398, fev. 2002. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00429-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00429-3)>.
95. ZANELLI, C. et al. Viscous flow sintering of porcelain stoneware revisited. In: \_\_\_\_\_ **XV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico - QUALICER'18**. Castellón: QUALICER, 2018. p. 1-10. Ponencia 09.
96. WIKIPEDIA. Mica. Disponível em: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Mica>>. Acesso em: 31 out. 2018.
97. ACADEMIC.BROOKLYN.CUNY.EDU. Disponível em: <<http://academic.brooklyn.cuny.edu/geology/powell/courses/geol7040/7040%20Lecture%206%20-%20Igneous%20Rocks.pdf>>. Acesso em: 31 out. 2018.

98. DONDI, M.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. **Applied Clay Science**, v. 96, p. 91-109, Jul. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.01.013>>.
99. CONSERVA, L. R. D. S. **A cor de queima dos suportes de porcelanatos esmaltados**. São Carlos: UFSCar, 2012. 106 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra), Universidade Federal de São Carlos.
100. GUTIÉRREZ PULIDO, H.; DE LA VARA SALAZAR, R. Capítulo 11. Análisis de regresión. In: \_\_\_\_\_ **Análisis y diseño de experimentos**. 2da. ed. México D.F.: McGraw-Hill, 2008. p. 338-383. ISBN: 970-10-6526-3.
101. BUSSAB, W. D. O.; MORETTIN, P. A. **Estatística básica**. 5ta. ed. São Paulo: Saraiva, 2002.
102. LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory. Los Alamos, p. Report LAUR 86-748. 1988.
103. TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, Abril 2001.
104. DIETZEL, A. Relation between the surface tension and the structure of molten glass. **Kolloid-Z.**, v. 100, p. 368-380, 1942.
105. APPEN, A. A. **Chemistry of Glass (Russ.)**. Khimiya, Leningrad: [s.n.], 1974. 351 p.
106. DONDI, M.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles. In: PROCEEDINGS SINTERING 2003 **International Conference on the Science, Technology & Applications of Sintering, September 15 - 17, Penn State University**. Pennsylvania: The Materials Research Institute and The Center for Innovative Sintered Products, 2003.

Outras referências consultadas:

107. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13817: placas ceramicas para revestimento classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.

108. ZVYAGIN, B. B.; MISHCHENKO, K. S. Electron-diffraction refinement of the structure of muscovite. **Soviet Physics - Crystallography**, v. 5, p. 575-579, fev. 1960. Disponivel em: <[http://rruff.info/uploads/SPC5\\_575.pdf](http://rruff.info/uploads/SPC5_575.pdf)>.
109. TOMITA, K.; SHIRAKI, K.; KAWANO, M. Crystal structure of dehydroxylated 2M1 sericite and its relationship with mixed-layer mica/smectite. **Clay Science**, v. 10, p. 423-441, 1998. Disponivel em: <[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcssjclayscience1960/10/5/10\\_5\\_423/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcssjclayscience1960/10/5/10_5_423/_pdf)>.
110. TAKAHASHI, H. et al. Chemical states of iron in red clay bodies fired at low oxygen partial pressures. In: CARTY, W. M. **Materials & Equipment and Whitewares**. 2. ed. Westerville, OH: The American Ceramic Society, v. 19, 1998. p. 99-105. ISBN 0196-6219.
111. SUN, W. et al. Effect of dehydration on the electrical conductivity of phyllite at high temperatures and pressures. **Mineralogy and Petrology**, v. 111, n. 6, p. 853-863, Dez. 2017. Disponivel em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00710-017-0494-2>>.
112. STOCH, L.; SIKORA, W. Transformations of micas in the process of kaolinitization of granites and gneisses. **Clays and Clay Minerals**, Great Britain, v. 24, p. 156-162, 1976.
113. SINYAKOVSKAYA, I.; ZAYKOV, V.; KITAGAWA, R. Types of Pyrophyllite Deposits in Foldbelts. **Resource Geology**, v. 55, n. 4, p. 405-418, 2005.
114. SILVEIRA, J.; LEITE, J. P. Technique for optimization of ceramic bodies using mixture design. **Cerâmica**, São Paulo, v. 56, n. 340, p. 347-354, Oct./Dez. 2010. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132010000400006>>.
115. SCHRAMM, E.; HALL, F. P. The fluxing effect of feldspar in whiteware bodies. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 19, n. 1-12, p. 159-168, jan. 1936. Disponivel em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1936.tb19815.x>>.
116. SÁNCHEZ VILCHES, E. Consideraciones técnicas sobre el producto y el proceso de fabricación del gres porcelánico. In: QUALICER 2002: **VII**

- Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico.** Castellón (España): Qualicer, 2002. p. 59-83. Disponible em: <<http://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/descargar.php?idfile=211030&anyo=2002>>.
117. RUTHBERG, S. Thermal Behavior of Muscovite Sheet Mica. **Journal of Research of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry**, v. 67A, n. 6, p. 585-590, Nov.-Dez. 1963.
118. RIMSAITE, J. Natural alteration of mica and reactions between released ions in mineral deposits. **Clays and Clay Minerals**, Great Britain, v. 23, p. 247-255, 1975.
119. ÖZÇATAL, M. et al. Characterization of lead glazed potteries from Smyrna (İzmir/Turkey) using multiple analytical techniques;PartII:Body. **Ceramics International**, v. 40, p. 2153–2160, 2014. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.132>>.
120. MÜLLER, N. S. et al. The influence of microstructure and texture on the mechanical properties of rock tempered archaeological ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p. 831-843, 2015. Disponible em: <<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.025>>.
121. MATTEUCCI, F.; DONDI, M.; GUARINI, G. Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, v. 28, n. 8, p. 873-880, 2002. Disponible em: <[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00067-6](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00067-6)>.
122. MASLENNIKOVA, G. N. Nontraditional raw materials in the production of aluminosilicate ceramics. **Glass and Ceramics**, v. 60, n. 11-12, p. 367-369, 2003. Disponible em: <<https://doi.org/10.1023/B:GLAC.0000020790.36337.91>>.
123. MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, R. Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 15, p. 3063–3069, 2010. Disponible em: <<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.015>>.

124. MANFIOEDINI, T.; ROMAGNOLI, M.; RINCÓN, J. M. Gres porcelánico: aplicaciones arquitectónicas, procesado y propiedades físico - mecánicas. **Materiales de construcción**, v. 46, n. 242-243, p. 107-118, abr./jun.-jul./set. 1996. Disponível em: <<http://materconstrucc.revistas.csic.es>>.
125. LEE D PHIL, W. E.; RAINFORTH, W. M. **Ceramic microstructures. property control by processing**. Sheffield: Chapman & Hall, 1994.
126. LECOMTE, G.; BLANCHART, P. Textured mullite at muscovite-kaolinite interface. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 15, p. 4937-4943, ago. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-006-0320-4>>.
127. KOLYSHKINA, N. V. Quartz-cericite slates as raw materials for the production of sanitaryware. **Glass and Ceramics**, v. 44, n. 11, p. 463-464, nov. 1987. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF00699263>>. Traduzido de *Steklo i Keramika*, No. 11, pp. 20-21, November, 1987.
128. KITOUNI, S.; HARABI, A. Sintering and mechanical properties of porcelains prepared from algerian raw materials. **Cerâmica**, São Paulo, v. 57, n. 344, p. 453-460, Oct./Dez. 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132011000400013>>.
129. GUGGENHEIM, S.; CHAN, Y.-H.; KOSTER VAN GROOS, A. F. Muscovite dehydroxylation: High-temperature studies. **American Mineralogist**, v. 72, p. 537-550, 1987. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/6982/f8dd8e4e388d562e500fabd298a363e01d6e.pdf>>.
130. DAY, H. W. The High Temperature Stability of Muscovite Plus Quartz. **American Mineralogist**, v. 58, p. 255-262, 1973. Disponível em: <[http://rruff.info/doclib/am/vol58/AM58\\_255.pdf](http://rruff.info/doclib/am/vol58/AM58_255.pdf)>.
131. DANA, K.; KUMAR DAS, S. Partial substitution of feldspar by B.F. slag in triaxial porcelain: Phase and microstructural evolution. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 15-16, p. 3833-3839, Dez. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.02.004>>.
132. CAVALCANTE, P. M. T. et al. The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware. **Ceramics International**, v. 30,



- n. 6, p. 953-963, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.11.002>>.
133. BRINDLEY, G. W.; MARONEY, D. M. High-temperature reactions of clay mineral mixtures and their ceramic properties: II, Reactions of Kaolinite-Mica-Quartz mixtures compared with the  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  equilibrium diagram. **Journal of the American Ceramics Society**, v. 43, n. 10, p. 511-516, october 1960. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1960.tb13605.x>>.
134. BLEININGER, A. V.; TEETOR, P. Viscosity of porcelain bodies. **Technologic paper of the Bureau of Standards**, Washington, n. 30, nov. 1913.
135. KRAKOWIAK, K. J.; LOURENÇO, P. B.; ULM, F. J. Multitechnique Investigation of Extruded Clay Brick Microstructure. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 9, p. 3012 - 3022, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04484.x>>.
136. STOURDZÉ VISCONTI, Y.; F. NICET, B. N. Recursos para identificação dos argilo-minerais contidos nas matérias-primas cerâmicas. Caso dos minerais de camadas mistas. **7o Congresso Brasileiro de Cerâmica**, v. 27, 2 -15 set 1961.





Tabela A.3 - Propriedades: Porcentagem de absorção da água das matérias-primas.

Temp. (°C)	A	F	FB	FG	M	N	R	T	Feld
1100	17,2 ±0,5	19,3 ±0,5	17,9 ±0,2	18,4 ±0,4	22,5 ±0,5	16,0 ±0,5	13,6 ±0,5	14,2 ±1,2	16,2 ±1,8
1150	12,7 ±0,9	16,7 ±0,4	16,5 ±0,3	16,0 ±0,8	20,8 ±0,3	13,7 ±0,7	11,0 ±0,5	10,0 ±1,0	25,1 ±0,2
1200	7,0 ±1,2	13,6 ±0,3	15,1 ±0,3	11,1 ±0,3	18,7 ±0,3	10,1 ±0,6	7,7 ±0,8	4,7 ±1,4	18,9 ±0,2
1240	1,3 ±0,8	10,03 ±0,74	12,8 ±0,3	7,3 ±0,9	16,4 ±0,4	5,4 ±0,6	3,4 ±0,8	0,4 ±0,3	3,6 ±0,4

Tabela A.4 - Propriedades: Retração linear de queima das matérias-primas.

Temp. (°C)	A	F	FB	FG	M	N	R	T	Feld
1100	2,8 ±0,3	1,7 ±0,2	1,6 ±0,1	1,7 ±0,2	0,3 ±0,2	2,6 ±0,3	3,8 ±0,2	3,5 ±0,7	-0,6 ±0,1
1150	5,1 ±0,5	2,9 ±0,3	2,2 ±0,1	3,0 ±0,3	1,2 ±0,2	3,9 ±0,2	5,0 ±0,3	6,0 ±0,5	0,3 ±0,1
1200	7,9 ±0,7	4,4 ±0,2	3,0 ±0,1	5,2 ±0,3	2,3 ±0,2	5,9 ±0,4	6,6 ±0,4	8,9 ±0,6	2,8 ±0,3
1240	10,2 ±0,4	6,0 ±0,5	4,1 ±0,1	7,0 ±0,4	3,5 ±0,2	8,2 ±0,4	8,7 ±0,2	11,0± 0,3	10,5 ±0,3

Tabela A.5 - Propriedades: Análises colorimétricas das MP de estudo após queima.

Matéria-prima		A	F	FB	FG	M	N	R	T	Feld	
Coordenadas cromáticas	1100°C	L*	76,9	72,6	86,6	89,7	86,7	78,7	80,0	80,5	93,7
		a*	10,5	10,4	3,1	1,7	5,9	7,3	5,3	5,7	2,4
		b*	24,8	20,0	12,4	10,0	13,9	15,5	18,6	18,6	4,0
	1150°C	L*	72,5	67,7	86,1	88,4	87,3	76,7	77,5	78,2	94,6
		a*	11,3	10,7	2,5	1,7	4,7	6,9	4,9	5,5	2,2
		b*	26,7	20,9	12,1	11,3	13,1	15,7	19,3	19,2	2,9
	1200°C	L*	63,3	62,0	84,9	85,8	86,0	71,5	72,8	71,5	93,8
		a*	11,6	10,1	1,8	1,7	4,4	6,4	3,8	6,1	1,7
		b*	26,4	20,2	12,5	13,0	13,6	16,7	18,8	21,7	2,1
	1240°C	L*	52,2	56,4	83,1	82,0	85,2	63,4	61,4	64,6	87,6
		a*	5,6	6,4	1,0	1,2	3,2	4,3	5,0	2,0	1,2
		b*	15,9	15,5	12,2	13,9	13,8	15,0	19,7	15,6	2,0

## APÊNDICE B: Propriedades físico-cerâmicas das massas

Tabela B.1 - Análise química das massas porcelânicas.

Óxidos (% em peso)	<i>mA</i>	<i>mF</i>	<i>mFB</i>	<i>mFG</i>	<i>mM</i>	<i>mN</i>	<i>mR</i>	<i>mT</i>	<i>mFeld</i>
P.F. (%)	6,22	5,83	5,25	6,06	6,51	5,30	5,47	5,72	4,16
SiO <sub>2</sub> (%)	66,48	69,70	72,58	69,14	68,69	70,14	69,19	65,99	68,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	16,39	14,22	13,37	15,58	16,28	14,61	14,91	17,07	15,22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	2,45	2,52	1,33	1,51	1,64	1,78	1,65	1,85	1,06
CaO (%)	1,72	1,73	1,72	1,72	1,72	1,72	1,72	1,72	1,80
MgO (%)	2,43	2,33	2,32	2,31	1,99	2,28	2,64	2,29	1,86
TiO <sub>2</sub> (%)	0,87	0,76	0,70	0,79	0,77	0,77	0,72	1,26	0,41
Na <sub>2</sub> O (%)	0,13	0,14	0,15	0,15	0,13	0,16	0,13	0,15	1,72
K <sub>2</sub> O (%)	3,23	2,59	2,51	2,66	2,21	3,16	3,51	3,88	4,86
MnO (%)	0,00	0,09	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	0,04	0,05	0,12
ZrO <sub>2</sub> (%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
SrO (%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
BaO (%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Tabela B.2 - Propriedades: Porcentagem de absorção da água das massas porcelânicas.

Temp. (°C)	<i>mA</i>	<i>mF</i>	<i>mFB</i>	<i>mFG</i>	<i>mM</i>	<i>mN</i>	<i>mR</i>	<i>mT</i>	<i>mFeld</i>
<b>1100</b>	12,72 ±0,48	14,97 ±0,20	15,91 ±0,27	14,59 ±0,30	17,44 ±0,20	14,35 ±0,39	13,64 ±0,29	12,77 ±0,46	15,04 ±0,34
<b>1150</b>	6,15± 0,53	9,19± 0,38	11,08 ±0,50	7,76± 0,44	12,97 ±0,06	7,34± 0,15	7,10± 0,12	5,35± 0,25	3,63± 0,54
<b>1200</b>	0,39± 0,16	1,09± 0,27	3,72± 0,30	0,94± 0,35	5,58± 0,22	0,58± 0,18	0,21± 0,06	0,10± 0,03	0,11± 0,01
<b>1240</b>	0,53± 0,75	0,05± 0,06	0,13± 0,02	0,10± 0,04	0,35± 0,07	0,03± 0,05	0,09± 0,02	0,10± 0,03	0,01± 0,01

Tabela B.3 - Propriedades: Retração linear de queima das massas porcelânicas.

Temp. (°C)	<i>mA</i>	<i>mF</i>	<i>mFB</i>	<i>mFG</i>	<i>mM</i>	<i>mN</i>	<i>mR</i>	<i>mT</i>	<i>mFeld</i>
<b>1100</b>	3,86± 0,26	2,66± 0,14	1,90± 0,15	2,87± 0,19	1,68± 0,08	2,88± 0,07	3,17± 0,05	3,70± 0,18	1,64 ±0,23
<b>1150</b>	7,14± 0,18	5,49± 0,39	4,48± 0,22	6,19± 0,13	3,93± 0,15	6,31± 0,11	6,49± 0,25	7,80± 0,08	7,83 ±0,30
<b>1200</b>	9,52± 0,07	8,98± 0,25	8,32± 0,07	9,17± 0,09	7,94± 0,10	9,17± 0,21	9,16± 0,19	9,68± 0,25	7,49 ±0,12
<b>1240</b>	5,13± 0,37	7,53± 0,16	8,42± 0,17	7,07± 0,70	9,60± 0,11	6,28± 0,27	6,38± 0,67	5,74± 0,4	5,97 ±0,40

Tabela B.4 - Propriedades: Densidade aparente após queima das massas porcelânicas.

Temp. (°C)	mA	mF	mFB	mFG	mM	mN	mR	mT	mFeld
1100	1,89± 0,01	1,84± 0,01	1,81± 0,01	1,84± 0,01	1,78± 0,01	1,86± 0,00	1,85± 0,01	1,90± 0,02	1,81± 0,01
1150	2,13± 0,02	2,03± 0,04	1,96± 0,02	2,06± 0,02	1,93± 0,01	2,07± 0,00	2,10± 0,01	2,18± 0,02	2,21± 0,02
1200	2,27± 0,01	2,28± 0,01	2,21± 0,01	2,26± 0,01	2,16± 0,01	2,27± 0,01	2,28± 0,01	2,30± 0,02	2,05± 0,02
1240	1,86± 0,05	2,11± 0,02	2,20± 0,02	2,02± 0,01	2,30± 0,01	1,97± 0,02	1,93± 0,01	1,91± 0,04	2,09± 0,02

Tabela B.5 - Módulo Resistencia à Flexão após queima (MPa) das massas porcelânicas.

Temp. (°C)	mA	mF	mFB	mFG	mM	mN	mR	mT	mFeld
1100	21,47 ±1,44	16,67 ±0,52	13,20 ±0,89	20,52 ±0,88	08,99 ±0,49	17,98 ±1,67	17,97 ±0,87	22,19 ±1,27	11,85 ±1,02
1150	34,06 ±0,79	29,06 ±1,19	22,91 ±0,89	34,21 ±1,93	16,97 ±0,47	32,24 ±1,23	28,87 ±1,54	36,18 ±1,14	33,84 ±1,75
1200	43,11 ±1,21	46,48 ±0,86	36,83 ±2,27	46,03 ±1,50	30,02 ±1,18	42,34 ±0,80	40,14 ±1,96	47,45 ±1,35	36,76 ±7,64
1240	29,35 ±2,06	45,88 ±2,94	40,77 ±0,63	41,30 ±1,85	39,95 ±0,72	34,16 ±0,69	32,79 ±2,69	34,27 ±2,13	44,67 ±1,47

Tabela B.6 - Características das massas porcelânicas

Massas	mA	mF	mFB	mFG	mM	mN	mR	mT	mFeld
Temperatura de densificação (°C)	1192	1200	1233	1200	1233	1195	1192	1188	1182
Ind. piroplasticidade ( $\cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ )	9,8	17,5	24,4	18,1	17,6	21,1	14,9	14,1	42,6
$\alpha_{25^{\circ}\text{C} \rightarrow 325^{\circ}\text{C}}^{\text{Abs } 1,0\%}$ ( $\alpha \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	59,6	62,5	53,1	59,9	55,4	64,9	65,2	57,0	67,7

Tabela B.7 - Propriedades: Análises colorimétricas das massas de estudo após queima.

Massas	mA	mF	mFB	mFG	mM	mN	mR	mT	mFeld		
Coordenadas cromáticas	1100	L*	89,76	87,09	95,96	79,85	98,02	75,22	93,05	93,53	76,96
		a*	11,69	12,78	8,07	6,31	8,44	8,47	9,01	8,21	8,67
		b*	25,50	23,94	18,33	15,19	17,13	16,92	20,29	20,36	17,19
	1150	L*	76,04	74,16	87,29	72,13	90,45	64,71	80,43	79,12	62,62
		a*	9,40	9,71	5,41	5,43	6,99	7,04	6,33	6,73	6,14
		b*	23,31	20,72	18,61	17,07	18,65	17,10	19,33	20,67	15,46
	1200	L*	66,88	63,89	79,01	62,94	81,15	57,38	72,31	70,90	61,08
		a*	1,84	1,93	0,63	1,91	1,44	2,03	0,81	1,74	2,66
		b*	12,84	11,40	13,58	13,41	15,17	12,08	12,99	15,15	14,30
	1240	L*	66,19	60,57	77,91	61,49	76,09	59,59	74,26	72,72	63,50
		a*	0,89	0,69	-0,51	0,95	-0,44	1,18	-0,40	0,68	1,49
		b*	12,69	10,27	12,22	12,78	11,38	12,17	12,97	15,41	15,44