

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E
TECNOLOGIA - UNACET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM**

CAMILA PACHECO SANTOS

**ESTUDO DA QUANTIFICAÇÃO DE QUARTZO EM
FORMULAÇÕES DE PORCELANATO POR ANÁLISE
TÉRMICA DIFERENCIAL**

Dissertação de Mestrado - DM
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade do Extremo
Sul Catarinense - UNESC, como
requisito à obtenção do título de Mestre
em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Michael Peterson
Coorientador: Prof. Dr. Oscar R. K.
Montedo.

**CRICIÚMA
2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S237e Santos, Camila Pacheco.

Estudo da quantificação de quartzo em formulações de porcelanato por análise térmica diferencial / Camila Pacheco Santos. - 2017.

107 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2017.

Orientação: Michael Peterson.

Coorientação: Oscar R. K. Montedo.

1. Porcelanato. 2. Quartzo. 3. Quartzo – Análise. 4. Análise

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla – CRB 14/1101

Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

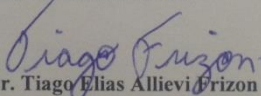
Camila Pacheco Santos

Estudo da quantificação de quartzo em formulações de porcelanato por análise térmica diferencial.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

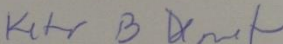
Criciúma, SC, 23 de fevereiro de 2017.

Banca Examinadora:



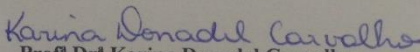
Prof. Dr. Tiago Elias Allievi Frizon

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Kétner Bendo Demétrio

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Karina Donadel Carvalho

Centro Universitário Barriga-Verde - UNIBAVE

Aos meus pais, Afra e Aldo Vanio.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar força interior para nunca desistir.

A minha família, em especial aos meus pais Afra Pacheco Santos e Aldo Vanio Santos, pelo amor, carinho e apoio incondicional.

Ao meu namorado, Eduardo Miranda, por acreditar no meu potencial e ter sido tão compreensivo nos momentos de ausência.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Michael Peterson, pelos ensinamentos ao longo destes dois anos. Agradeço também ao meu coorientador, Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo, pela disponibilidade em sanar dúvidas que surgiram neste período.

Ao Laboratório de Cerâmica do Instituto de Engenharia e Tecnologia IDT/UNESC por fornecerem algumas das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

A equipe do Laboratório de Reatores e Processos Industriais, especialmente a aluna de iniciação científica Julia Meller, pela dedicação e participação no procedimento experimental, e a Ma. Camila Machado de Oliveira, por toda ajuda ao longo do meu mestrado.

As laboratoristas Ketlin Coelho do Laboratório de Cerâmica Técnica e Letícia Ferreira do Laboratório de Caracterização de Materiais, pelas análises realizadas.

Aos professores e colaboradores do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM/UNESC, em especial ao Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin, pelas valiosas dicas que contribuíram muito com este trabalho, e a Vivian Souza por estar sempre disponível a ajudar.

Aos meus colegas de pós-graduação, principalmente a Débora Cristina Niero Fabris, pelo auxílio na etapa de calibração do equipamento ATD, e a Danila Niero pela ajuda em obter parte das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

Ao Programa de Suporte à Pós-Graduação de Instituições de Ensino Particulares – PROSUP / Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro.

“A persistência é o menor caminho
do êxito”.

Charles Chaplin

RESUMO

No processo de modernização de seus produtos, as indústrias cerâmicas desenvolveram o porcelanato. As composições típicas de tal revestimento contêm caulim, argila plástica, feldspato, talco e quartzo. Para reduzir a retração de secagem e queima é indispensável à utilização desse último. A reação de inversão de fase do quartzo- β para o quartzo- α a 573°C, durante o resfriamento na etapa de queima, pode produzir deformação suficiente para fraturar a matriz vítrea e os grãos de quartzo em uma massa de porcelanato. Elevadas quantidades de quartzo tendem a diminuir a resistência mecânica do material. Diante da necessidade de identificar o teor de quartzo em matérias-primas cerâmicas, este trabalho propõe uma metodologia para quantificação do mineral por ATD em formulações de porcelanatos. Essa técnica possui algumas vantagens em relação aos métodos convencionais, tais como ausência de interferências, requisitos de equipamentos com menores custos e facilidade nas preparações de amostra. Com o intuito de definir as melhores condições operacionais para quantificação de quartzo por ATD, empregou-se um planejamento estatístico fatorial com três fatores (taxa de aquecimento, tamanho de partícula e quantidade em massa de amostra a ser analisada). Foram realizados ensaios de ATD de misturas de alumina e quartzo para obter a curva de calibração. Quantificou-se o teor de quartzo de formulações de porcelanato pré-definidas por meio de ensaios de ATD. O método de Rietveld também foi utilizado e comparado ao método proposto. De acordo com a análise estatística, o fator tamanho de partícula foi o que influenciou de forma mais significativa na área do pico da conversão de fase do quartzo, seguido da quantidade de massa. Obtiveram-se duas equações de regressão, uma para a faixa de teor de quartzo entre 0% e 20% e outra para a faixa entre 20% e 100%. O test-T, utilizado para comparação dos valores das médias entre a quantidade teórica de quartzo adicionada à formulação e a quantidade determinada por ATD, apresentou, para todos os casos, valores de p inferiores a 0,05 e valores de t calculados superiores ao t crítico de 4,303. A quantificação do teor de quartzo das formulações de porcelanato por Rietveld também apresentou média diferente da média de quartzo teórica. Embora o método proposto apresente resultados estatisticamente diferentes do esperado, um dos métodos já utilizado pelos pesquisadores – Rietveld, também apresentou diferença estatística.

Palavras-chave: Porcelanato. Quartzo. Quantificação. Análise térmica.

ABSTRACT

During the modernization of their products, ceramic tile industries developed the porcelain tile. Typically, the composition of this kind of tiling contains kaolin, polymer clay, feldspar, talc and quartz. This last one is indispensable in order to decrease the drying and burning shrinkage. The quartz inversion from quartz- β to quartz- α at 573°C, which occurs during the cooling in the burning process, can produce enough deformation to fracture the glass matrix and the quartz grains in a porcelain portion. High quartz quantities tend to reduce the material's mechanical resistance. Due to the need of identifying the quartz content in ceramics feedstock, the present work proposes a methodology to quantify this mineral through DTA in the formulation of porcelains. This technique has some advantages compared to conventional methods, such as the absence of interferences, the lower cost equipment and the easiness during sample preparation. A factorial statistics planning with three factors (heating flux, particle size and mass quantity to be analyzed) was employed in pursuance of the definition of the best operational conditions to quantify the quartz through DTA. Mixtures of alumina and quartz were used in DTA assays to obtain the calibration curve. The quartz content in pre-defined formulations of porcelain tiles was quantified through DTA measurements. The Rietveld method was also employed and compared to the proposed method. According to the statistics analysis, the particle size was the factor that influenced the most in the peak area of the quartz phase conversion, followed by the mass quantity. Two regression equations were obtained, one to work within the range of quartz content from 0 to 20% and the other within the range between 20 and 100%. The test-T was used for the comparison of the mean values between the theoretical quartz quantity added to the formulation and the quantity determined by DTA. The test presented, for all cases, values of p lower than 0.05 and values of t calculated higher than the critical t , 4.303. The quantification of quartz content of the porcelain formulation by Rietveld also presented average values different from the theoretical quartz average. Although the proposed method presents results statistically different than expected, one of the methods already used by the researchers - Rietveld, also presented statistical difference.

Keywords: Porcelain tile. Quartz. Quantification. Thermal analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Produção de revestimento cerâmico no Brasil.	27
Figura 2 – Principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos.	28
Figura 3 – Estrutura cristalina da caulinita.	32
Figura 4 – Estrutura cristalina da montmorilonita.	33
Figura 5 – Estrutura cristalina da Ilita.	34
Figura 6 – Esquemas bidimensionais para a estrutura do (a) dióxido de silício cristalino e (b) dióxido de silício não cristalino.	37
Figura 7 – Estrutura do quartzo (SiO_2) da (a) unidade estrutural mais básica; (b) esboço de uma célula unitária e (c) diagrama esquemático com um grande número de tetraedros de SiO_4^{4-}	38
Figura 8 – Fluxograma das etapas de processamento do porcelanato. ...	40
Figura 11 – Fluxograma do planejamento do estudo.	51
Figura 12 – Difratoograma da alumina.	63
Figura 13 – Difratoograma do caulim.	64
Figura 14 – Difratoograma do feldspato potássico.	64
Figura 15 – Difratoograma do quartzo.	65
Figura 16 – Distribuição de tamanho de partículas do quartzo.	66
Figura 17 – Distribuição de tamanho de partículas do caulim.	67
Figura 18 – Distribuição de tamanho de partículas do feldspato potássico.	67
Figura 19 – Curvas de ATD do quartzo para taxa de aquecimento de 5 °C/min e massa de 7,0 mg.	69
Figura 20 – Curvas de ATD do quartzo para taxa de aquecimento de 15 °C/min e massa de 7,0 mg.	69
Figura 21 – Curvas de ATD do quartzo para taxa de aquecimento de 5 °C/min e massa de 13,0 mg.	70
Figura 22 – Curvas de ATD do quartzo para taxa de aquecimento de 15 °C/min e massa de 13,0 mg.	70
Figura 23 – Curvas de ATD do quartzo para taxa de aquecimento de 10 °C/min, massa de 10,0 mg e tamanho de partícula de 15,6 μm	71
Figura 24 – Diagrama de Pareto do planejamento mostrando a influência dos fatores estudados.	73
Figura 25 – Diagrama de Pareto do planejamento mostrando a influência dos fatores estudados (ignorando os efeitos T.A. e a interação entre T.A. e M).	76
Figura 26 – Valores observados <i>versus</i> valores preditos para a área do pico referente à transformação do quartzo- α para quartzo- β	77

Figura 27 – Superfície de resposta para a área em função do tamanho de partícula e taxa de aquecimento – massa (ponto central).....	78
Figura 28 – Superfície de resposta para a área em função da massa e do tamanho de partícula - taxa de aquecimento no ponto central (10 °C/min).	79
Figura 29 – Superfície de resposta para a área em função da massa e do tamanho de partícula - taxa de aquecimento (15 °C/min).	80
Figura 30 – Diagrama de dispersão (Quartzo <i>versus</i> Área).	82
Figura 31 – Valores observados e a equação de regressão ajustada.	83
Figura 32 – Valores observados e a equação de regressão ajustada excluindo dois pontos.	84
Figura 33 – Plotagem dos resíduos <i>versus</i> valores preditos.	85
Figura 34 – Valores observados e a equação de regressão ajustada para o teor de quartzo de 0% a 20%.	86
Figura 35 – Valores observados e a equação de regressão ajustada para o teor de quartzo de 20% a 100%.	87
Figura 36 – Plotagem dos resíduos <i>versus</i> valores preditos para o teor de quartzo de 0% a 20%.	88
Figura 37 – Plotagem dos resíduos <i>versus</i> valores preditos para o teor de quartzo de 20% a 100%.	88
Figura 38 – Normalidade. Plotagem dos resíduos <i>versus</i> valores esperados pela distribuição normal para o teor de quartzo de 0% a 20%.	89
Figura 39 – Normalidade. Plotagem dos resíduos <i>versus</i> valores esperados pela distribuição normal para o teor de quartzo de 20% a 100%.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições típicas de porcelanato.....	29
Tabela 2 – Fatores analisados.....	55
Tabela 3 – Matriz de dados do planejamento experimental fatorial.....	55
Tabela 4 – Formulações de porcelanato.....	57
Tabela 5 – Quantidade de replicações.....	58
Tabela 6 – Composição química das matérias-primas (% em massa)...	61
Tabela 7 – Resultado da análise racional das matérias-primas.....	62
Tabela 8 – Resultado do Método de Rietveld das matérias-primas.....	62
Tabela 9 – Distribuição de tamanho de partículas do quartzo.....	66
Tabela 10 – Distribuição de tamanho de partículas da alumina, feldspato e caulim.....	68
Tabela 11 – Matriz do planejamento com as variáveis independentes e variável resposta para os ensaios de ATD.....	72
Tabela 12 – Efeitos estimados do planejamento experimental.....	73
Tabela 13 – Efeitos estimados do planejamento experimental ignorando o efeito da interação entre taxa de aquecimento e massa.....	74
Tabela 14 – Efeitos estimados do planejamento experimental ignorando os efeitos taxa de aquecimento e interação entre taxa de aquecimento e massa.....	75
Tabela 15 – Área do pico do ensaio de ATD para misturas de alumina e quartzo.....	81
Tabela 16 – Análise de variância para o teor de quartzo de 0% a 20%.	91
Tabela 17 – Análise de variância para o teor de quartzo de 20% a 100%.....	91
Tabela 18 – Formulações de porcelanato com o exato teor de quartzo.	91
Tabela 19 – Quantificação de quartzo das formulações por ATD.....	92
Tabela 20 – test-T aplicado para comparação dos valores das médias de quartzo determinado por ATD e da quantidade teórica.....	92
Tabela 21 – Teor de quartzo das formulações via método de Rietveld.	93
Tabela 22 – test-T aplicado para comparação dos valores das médias de quartzo determinado por Rietveld e da quantidade teórica.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCERAM - Associação Brasileira de Cerâmica;
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas;
ANFACER - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento;
ANOVA - Análise de Variância;
ATD – Análise Térmica Diferencial;
BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social;
DRX - Difração de Raios X;
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial;
DTA - Differential thermal analysis;
DTP - Distribuição de Tamanho de Partículas;
FRX - Fluorescência de Raios X
I.PARQUE - Parque Científico e Tecnológico;
IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo;
IR - Infravermelho;
JCPDS - Joint Committee for Powder Diffraction Studies;
PIB - Produto Interno Bruto;
RLS - Regressão Linear Simples;
SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial;
TGA - Analisador Termogravimétrico.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVO GERAL	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1 CERÂMICA DE REVESTIMENTO NO BRASIL	27
3.2 PORCELANATO.....	28
3.3 MATÉRIAS-PRIMAS E SUAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS.....	30
3.3.1 Materiais plásticos: argilas	30
3.3.1.1 Caulinita	31
3.3.1.2 Montmorilonita.....	32
3.3.1.3 Ilita	33
3.3.1.4 Caulim	34
3.3.2 Materiais não plásticos.....	35
3.3.2.1 Feldspatos.....	35
3.3.2.2 Sílica.....	36
3.3.2.2.1 Quartzo.....	37
3.4 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO PORCELANATO.....	39
3.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC	44
3.5.1 Fatores que afetam as curvas de DSC	45
3.5.1.1 Características da amostra	45
3.5.1.2 Fatores instrumentais.....	46
3.5.2 Equipamentos DSC	46
3.5.3 Quantificação de quartzo por DSC.....	47
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	51
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	52
4.1.1 Composição mineralógica.....	52
4.1.2 Composição química	53
4.1.3 Fração de fases cristalinas	53
4.2 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO	54
4.2.1 Preparação das amostras.....	55
4.2.2 Determinação da distribuição de tamanho de partículas	56
4.2.3 Análise térmica diferencial	56
4.3 DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO QUARTZO.....	56
4.4 DETERMINAÇÃO DAS FORMULAÇÕES	57
4.4.1 Preparação das formulações.....	58

4.4.2 Quantificação de quartzo nas formulações de porcelanato por análise térmica diferencial.....	58
4.4.3 Quantificação de quartzo nas formulações de porcelanato – Método de Rietveld	59
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	61
5.1.1 Fluorescência de raios X (FRX).....	61
5.1.2 Difração de Raios X (DRX).....	63
5.1.3 Distribuição de tamanho de partículas	65
5.2 ESTUDO DAS CONDIÇÕES PARA DETERMINAÇÃO DE QUARTZO POR ATD	68
5.2.1 Análise qualitativa.....	68
5.2.2 Análise estatística	72
5.2.1.1 Análise dos efeitos	72
5.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO DO QUARTZO.....	80
5.3.1 Diagrama de Dispersão.....	81
5.3.2 Ajuste da equação da reta	82
5.3.3 Análise de resíduos.....	84
5.3.4 Análise de variância	90
5.4 QUANTIFICAÇÃO DE QUARTZO NAS FORMULAÇÕES DE PORCELANATO	91
6 CONCLUSÃO	95
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
REFERÊNCIAS.....	99

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos principais destaques no mercado mundial de revestimentos cerâmicos, ocupando a segunda posição em produção e consumo. Em 2015 foram produzidos 899,4 milhões de m², sendo que 816,3 milhões foram vendidos para o mercado interno e 76,8 milhões para o mercado externo (ANFACER, 2016).

No processo de constante modernização de seus produtos, as indústrias de revestimentos cerâmicos desenvolveram o grês porcelanato, ou simplesmente porcelanato, um produto com reduzida absorção d'água (inferior a 0,5%) devido a sua porosidade praticamente nula (BRITO, 2009).

O porcelanato é um revestimento cerâmico que apresenta excelentes características técnicas, o que garante a possibilidade de aplicação nos mais variados ambientes, desde alto tráfego, onde demandam altíssimas resistências mecânicas e à abrasão, como nas fachadas onde o quesito impermeabilidade é fundamental (MATTEUCCI; DONDI; GUARINI, 2002).

Segundo Biffi (2002), as composições típicas de porcelanato utilizando o processamento de ciclo rápido (40-90 minutos) apresentam caulim entre 12-18%, argila plástica entre 27-32%, feldspato entre 42-48%, quartzo entre 5-10% e talco entre 0-3%. A presença de quartzo em massas de porcelanatos é necessária para diminuir a retração de secagem e queima (ABADIR; SALLAM; BAK, 2002).

A reação de inversão de fase do quartzo- α para o quartzo- β a 573 °C implica em pequenas variações estruturais, sem ruptura nem formação de novas ligações. No entanto, durante o resfriamento resulta em uma redução no volume das partículas de quartzo, o que pode produzir deformação suficiente para fraturar a matriz vítrea e os grãos de quartzo em uma massa de porcelanato, onde 75% do quartzo se mantém sem dissolver (CONCEIÇÃO, 2014). Normalmente, elevadas quantidades de quartzo diminuem a resistência mecânica do material (DUTRA, 2007).

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma possível alternativa para determinação de quartzo e possui algumas vantagens em relação aos métodos convencionais, tais como: ausência de interferências, requisitos de equipamentos com menores custos e facilidade nas preparações de amostra. O quartzo pode ser determinado por essa técnica pelo monitoramento de sua reação de inversão a 573 °C, sendo que a magnitude do pico associado a essa conversão é proporcional

à quantidade de quartzo presente. Porém, pouca informação é disponível na literatura sobre o uso de DSC para essa aplicação (NORTON, 1994).

Dubrawski e Warne (1986) estudaram a utilização de DSC para a análise mineralógica de uma mistura de gipsita, caulinita e quartzo e mostraram que esta técnica possui razoável precisão em níveis elevados de concentração, porém declina rapidamente para níveis abaixo de 20%. Dubrawski (1987) avaliou o efeito do tamanho de partícula na determinação de quartzo por DSC, o estudo mostrou que a técnica não é apropriada para amostras com tamanho menor que 20 μm . Norton (1994) estudou alguns efeitos da quantificação de quartzo por DSC e concluiu que a técnica é limitada para amostras com tamanho de partícula inferior a 10 μm e para pequenas quantidades de amostra. Segundo o autor, provavelmente a otimização instrumental, a montagem de amostra e os parâmetros de análise de dados irão resultar em melhoria dos limites de detecção e de precisão.

Diante da evolução dos equipamentos de análises térmicas, incluindo melhorias na precisão, sensibilidade e desempenho, e perante a necessidade de quantificação de quartzo em matérias-primas cerâmicas, este trabalho propõe uma metodologia para quantificação de quartzo em formulações de porcelanatos por análise térmica diferencial. Aliado a isso, avalia os efeitos da quantidade de massa utilizada, tamanho de partícula e taxa de aquecimento sobre a resposta térmica (área do pico) das análises.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Propor uma metodologia para determinação e quantificação de quartzo em formulações de porcelanatos por análise térmica diferencial.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar o teor de quartzo em formulações de porcelanatos;
- Avaliar os efeitos da quantidade de massa de quartzo, do tamanho de partícula e taxa de aquecimento sobre a resposta térmica da curva de análise térmica diferencial;
- Estimar a incerteza do método proposto;
- Comparar a quantificação de quartzo por análise térmica diferencial com o método de Rietveld.

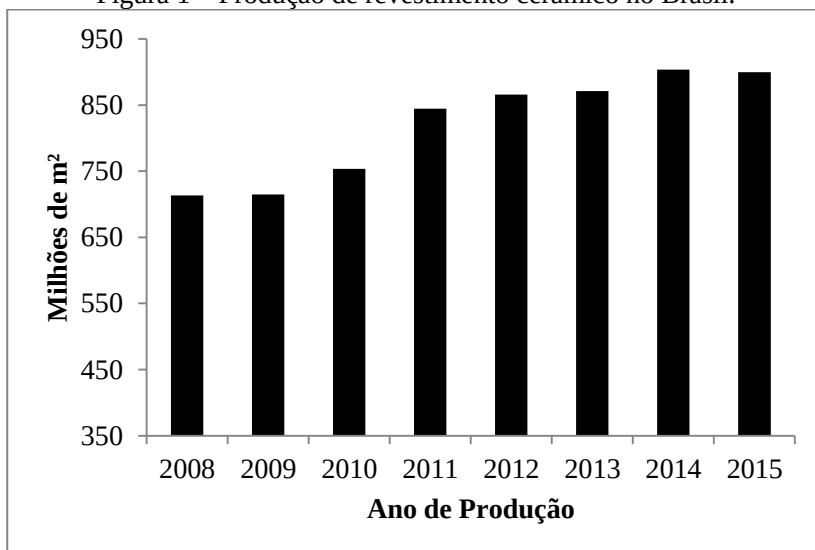
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CERÂMICA DE REVESTIMENTO NO BRASIL

A cerâmica de revestimento tem uma grande importância na economia da indústria brasileira. Segundo o Ministério de Minas e Energia (2013), o setor de transformação de não metálicos, que engloba a indústria cerâmica, corresponde a 0,9% do PIB nacional e 3,2% do PIB industrial. A abundância de matérias-primas naturais, fontes alternativas de energia e disponibilidade de tecnologias práticas embutidas nos equipamentos industriais fizeram com que as indústrias cerâmicas brasileiras evoluíssem rapidamente e muitos tipos de produtos cerâmicos atingissem nível de qualidade mundial com apreciável quantidade exportada (ABCERAM, 2015).

Nas últimas décadas, a indústria brasileira de revestimentos cerâmicos experimentou importantes transformações, como a conversão das plantas produtivas para o gás natural, o domínio da técnica de produção de placas porcelanizadas e o ganho de mercado dos produtos obtidos pelo método da via seca (BNDES, 2013). A Figura 1 mostra a evolução do setor de revestimento cerâmico no Brasil.

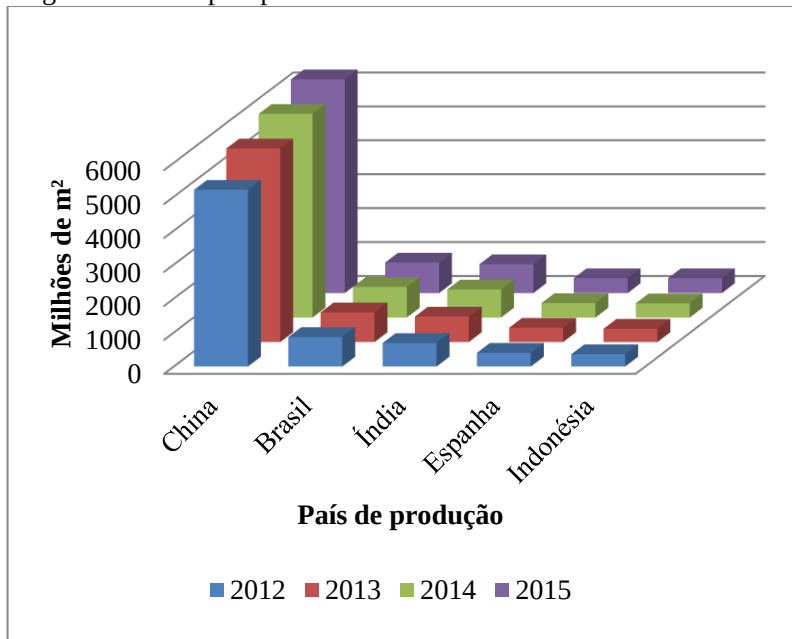
Figura 1 – Produção de revestimento cerâmico no Brasil.



Fonte: Adaptado de ANFACER, 2016.

Segundo a ANFACER (2016), o Brasil é o segundo maior produtor mundial de revestimento cerâmico. A Figura 2 mostra a representatividade da indústria brasileira mundialmente.

Figura 2 – Principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos.



Fonte: Adaptado de ANFACER, 2016.

3.2 PORCELANATO

O porcelanato é uma classe de placa cerâmica destinada ao uso na construção civil para o revestimento de pisos e paredes, podendo ser utilizado em ambientes internos e externos. De acordo com normas técnicas nacionais e internacionais de classificação de produtos cerâmicos de revestimentos, para uma placa cerâmica ser considerada um porcelanato, o teor de absorção de água deve ser inferior a 0,5% em ensaio normatizado (DE NONI JUNIOR, 2007).

Porcelanatos são materiais de alto desempenho produzidos por meio de picos de temperaturas entre 1200-1260 °C, eles também possuem propriedades técnicas e funcionais de destaque, como baixa porosidade, elevada resistência à flexão, abrasão e resistência a manchas, entre outras (SELLI, 2015).

Na última década, a produção global de porcelanato aumentou acentuadamente quando comparada a de outros revestimentos cerâmicos. Suas propriedades técnicas, juntamente com a melhor aparência estética, lhe deu destaque no mercado (SILVA et al., 2014). Os porcelanatos são classificados de acordo com a norma ABNT NBR 15.463 em alguns critérios, tais como:

- Esmaltados ou técnicos - diferenciam-se pela absorção de água, inferior a 0,5% para os porcelanatos esmaltados e inferior a 0,1% para os porcelanatos técnicos, e pela utilização de esmaltes, ausentes nos porcelanatos técnicos e presentes nos porcelanatos esmaltados;
- Retificados ou não-retificados - em função do tipo de acabamento lateral;
- Polidos ou naturais - em função do acabamento da superfície do produto, que pode ser polida (MELCHIADES, 2011).

A constituição de fases dos porcelanatos é caracterizada por uma matriz vítrea abundante, entre 50 e 65%, com partículas cristalinas dispersas e porosidade total entre 3 e 7%. A fração cristalina é formada normalmente por partículas de quartzo (10-25%), mulita (< 10%), feldspatos não fundidos (0-10%) e silicato de zircônio ou alumina (DE NONI JUNIOR, 2007).

A Tabela 1 apresenta formulações típicas de porcelanato em duas situações de processamento: ciclo tradicional de queima (cerca de 1200 °C e de 40-50 horas) e ciclo rápido de queima (1200-1300 °C e 40-90 minutos) (BIFFI, 2002).

Tabela 1 – Composições típicas de porcelanato.

Matérias-primas	Ciclo Tradicional (%)	Ciclo Rápido (%)
Caulim	35-45	12-18
Argila Plástica	12-18	27-32
Feldpsato	27-32	42-48
Quartzo	12-18	5-10
Talco	-	0-3

Fonte: Biffi, 2002.

3.3 MATÉRIAS-PRIMAS E SUAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

As matérias-primas cerâmicas podem ser classificadas como plásticas e não plásticas. Ambas exercem funções ao longo de todo o processo produtivo, porém as plásticas são essenciais na fase de conformação, enquanto as não plásticas atuam mais na fase de processamento térmico. Logo, a cerâmica é composta fundamentalmente de material inorgânico ou, mais especificamente, de uma mistura de óxidos (MORAES, 2007).

3.3.1 Materiais plásticos: argilas

As argilas são materiais inorgânicos naturais, constituídos essencialmente de argilominerais. Geralmente contêm outros minerais não argilosos (quartzo, mica, pirita, hematita, etc.), além de matéria orgânica e outras impurezas (SOUZA SANTOS, 1989). São comumente compostas por caulinita, que confere plasticidade à pasta verde e é precursora de cristais de mulita (PÉREZ; ROMERO, 2014).

Matérias-primas plásticas foram essenciais para o desenvolvimento da cerâmica. Plasticidade é definida como a propriedade que permite que um material altere a sua forma, sem fraturar, por meio da aplicação de uma força externa e mantenha essa forma quando a força é removida (RADO, 1990).

Após a conformação, as matérias-primas plásticas determinam a resistência mecânica dos compactos antes da queima. Contudo, a participação das argilas em formulações de porcelanatos é limitada em função dos teores de óxidos cromóforos (Fe_2O_3 e TiO_2) que geralmente as acompanham e trazem reflexos para a cor de queima do produto (MELCHIADES, 2011).

Os argilominerais fazem parte da composição mineralógica dos solos e são designados como minerais secundários. Ocorrem com as modificações das rochas, causadas pelo intemperismo, adquirindo capacidade de trocar íons, ou seja, têm íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais do retículo cristalino. Tal capacidade de troca catiônica surge em função do potencial elevado das argilas de reagirem com cátions presentes em soluções, por apresentarem cargas negativas em sua superfície externa (LUNA; SCHUCHARDT, 1999).

Argilominerais são silicatos de alumínio, ferro e magnésio hidratados, possuem estruturas cristalinas em camadas, ou seja, são

filossilicatos constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes (COELHO; SANTOS, 2006). Esses argilominerais formam uma estrutura plástica ao serem misturados com água (NORTON, 1973).

A utilização do argilomineral é necessária para prover plasticidade e resistência mecânica à placa durante as etapas pré-queima e para formar a mulita e a fase vítrea durante a queima (SOUZA, 2013).

A estrutura cristalina dos argilominerais conhecidos é constituída pelos grupos octaédricos e tetraédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila ao redor de pequenos cátions (SANTOS, 2013). Os grupos tetraédricos e octaédricos estão ligados entre si para formar folhas, que estão dispostas na forma de empilhamento e podem formar diversas estruturas de acordo com o arranjo espacial, dando origem aos argilominerais. As ligações entre os íons de uma mesma folha são ligações fortes e as ligações entre as folhas ou camadas se dão de maneira fraca. Esse último tipo de ligação é a responsável pela facilidade de ocorrer à clivagem paralela aos planos basais, conferindo plasticidade aos sistemas argilosos (SOUZA SANTOS, 1989).

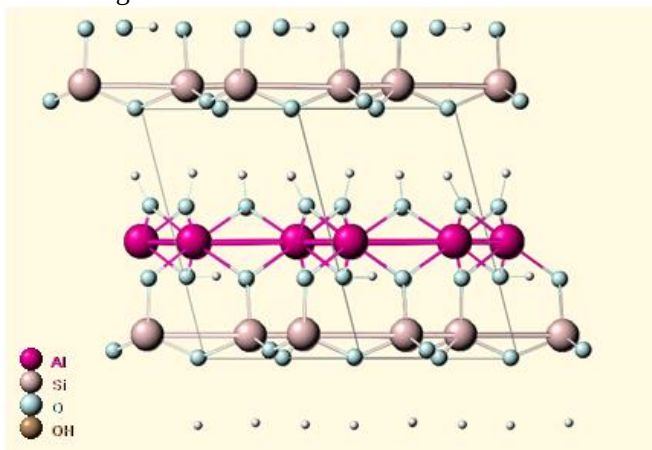
Os principais grupos de argilominerais são caulinita, montmorilonita e illita. Basicamente, a diferença entre eles está no tipo de estrutura e nas substituições que podem ocorrer do alumínio por magnésio ou ferro e do silício por alumínio ou ferro dentro da estrutura, com consequente neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions (VAN VLACK, 1970).

3.3.1.1 Caulinita

A caulinita é um mineral de ampla ocorrência, se forma em veios e é de origem secundária, derivada de alterações de silicatos de alumínio, particularmente do feldspato. É um dos produtos comuns da decomposição de rochas, encontrando-se nos solos e, sendo transportada pela água, deposita-se, sob forma de camadas de argila, misturada ao quartzo e outros materiais (DANA; HURLBUT, 1974).

É formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1. Cada camada consiste de uma folha de tetraedros SiO_4 ligada por meio de oxigênio comum a uma folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, dando uma estrutura fortemente polar com uma distância interplanar basal de 7,15 Å (SANTOS, 1992). A Figura 3 mostra a estrutura cristalina da caulinita.

Figura 3 – Estrutura cristalina da caulinita.



Fonte: Webmineral, 2015.

A fórmula da célula unitária é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e a composição percentual SiO_2 – 46,54%; Al_2O_3 – 39,50%; H_2O – 13,96% (SANTOS, 1992).

As argilas cauliniticas geralmente contêm 80% ou mais de caulinita, pequenas quantidades de quartzo e diversos óxidos. As duas fases estáveis de alta temperatura desenvolvidas quando a caulinita é sinterizada são mulita e cristobalita (GOMES, 1986).

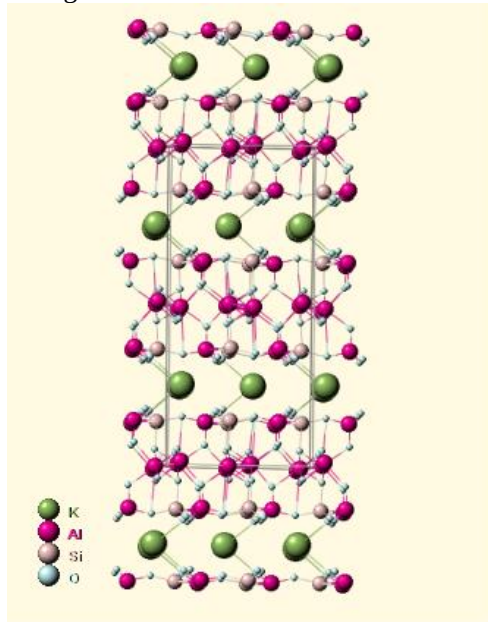
3.3.1.2 Montmorilonita

As montmorilonitas são constituídas pelos mesmos componentes básicos da caulinita, porém o coeficiente de silício-alumínio é o dobro, como é evidenciado pela fórmula estrutural $(\text{OH})_2\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$ (ou $\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$) (RADO, 1990).

Os argilominerais do grupo montmorilonita (beidelita, nontronita, volconscoita, saponita, sauconita, hectorita) são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas com uma folha central octaédrica, unidas por oxigênios comuns às folhas. As folhas são contínuas nas direções dos eixos a e b, em alguns tipos estão empilhadas ao acaso umas sobre as outras e em outros com alguma ordem. Pode haver substituições isomórficas, aproximadamente até 15% do alumínio por silício nas posições tetraédricas e a população das posições octaédricas pode ser

carga estrutural, menos potássio interlamelar e menor regularidade no empilhamento das camadas. Geralmente, ocorre em partículas muito pequenas, de dimensões coloidais e está intimamente misturada com outros argilominerais, de modo que a regularidade do empilhamento de camadas sucessivas e o caráter dioctaédrico ou trioctaédrico não podem ser determinados (SOUZA SANTOS, 1989). A Figura 5 mostra a estrutura cristalina da illita.

Figura 5 – Estrutura cristalina da Illita.



Fonte: Webmineral, 2015.

3.3.1.4 Caulim

Os caulins são normalmente constituídos por elevados teores de caulinita com menores contaminações de quartzo e elementos cromóforos que as argilas, em virtude do seu processo geológico de formação, derivação de minerais petrográficos na própria rocha matriz. Em função dessas características, são utilizados nas formulações de porcelanatos para garantir a formação de mulita durante a queima (MELCHIADES, 2011).

Em contrapartida, os caulins geralmente possuem partículas maiores que as dos argilominerais presentes nas argilas, de modo que contribuem de maneira pouco marcante para a plasticidade das massas. Por esse motivo, não podem substituir completamente as argilas nas formulações de massas de porcelanato (MELCHIADES, 2011).

3.3.2 Materiais não plásticos

Matérias-primas não plásticas atuam nas fases de conformação e secagem, diminuindo a retração das peças e favorecendo a secagem. Na fase do processamento térmico, elas desempenham o papel mais importante, controlando as deformações e a sinterização. Os materiais não plásticos são classificados ainda como inertes, principalmente por seu papel na fase de queima (MOTTA et al., 2002).

3.3.2.1 Feldspatos

Os feldspatos são aluminossilicatos de potássio ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ - ortoclásio ou microclina), sódio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ - albita) e cálcio ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - anortita). São constituídos de um retículo tridimensional formado por tetraedros SiO_4 com uma estrutura aberta, na qual estão situados os átomos de metais alcalinos Na^+ e K^+ e alcalino terroso Ca^{2+} (NORTON, 1973). A composição percentual teórica do feldspato potássico é SiO_2 – 64,7%; Al_2O_3 – 18,4%; K_2O – 16,9% (KOGEL et al., 2006).

Esses materiais são os fundentes mais utilizados na indústria cerâmica (BORBA et al., 1996). O fundente é uma fase de baixo ponto de fusão que diminui a temperatura de formação de líquido para obter um corpo de porcelana denso a uma temperatura relativamente baixa. Os fundentes comumente usados em porcelanatos são albita e feldspato potássico (KE et al., 2013).

Fundentes (tipicamente de feldspato-Na-K) são os agentes mais importantes, pois levam à formação de uma fase quase líquida, que conduz a uma redução da porosidade e um consequente aumento de resistência mecânica, dureza, resistência química e resistência a manchas do material (BERNASCONI et al., 2013).

Geralmente, são de coloração clara, possuem índices relativamente baixos de refração, grande dureza (6 a 6,5 na escala Mohs), boa clivagem em duas de suas direções cristalinas e peso específico relativamente baixo

(2,5 a 2,7 g/cm³). Essas características os diferenciam claramente dos demais minerais (LEGLER; VICENZI; BERGMANN, 2009).

3.3.2.2 Sílica

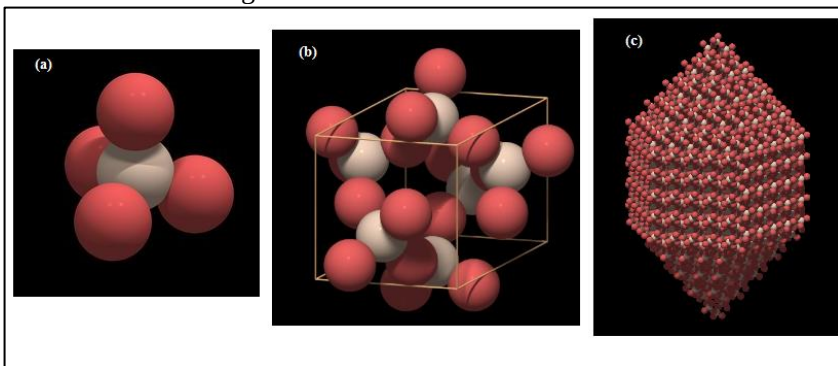
Quimicamente, o dióxido de silício, ou sílica (SiO₂) é o silicato mais simples. Estruturalmente, esse material forma uma rede tridimensional que é gerada quando átomos de oxigênio localizados nos vértices de cada tetraedro são compartilhados por tetraedros adjacentes. Assim, o material é eletricamente neutro e todos os átomos têm estruturas eletrônicas estáveis. Sob tais circunstâncias, a razão entre o número de átomos de silício e o número de átomos de O é de 1:2, como indicado pela fórmula química (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2013).

Se esses tetraedros forem arranjados de maneira regular e ordenada, será formada uma estrutura cristalina. Existem três formas cristalinas polimórficas principais para a sílica: quartzo, cristobalita e tridimita. A força das ligações interatômicas Si-O reflete-se em uma temperatura de fusão relativamente elevada de 1710 °C (3110 °F) (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2013).

De acordo com Atkins e Jones (2012), a sílica é um material rígido e duro. Minerais baseados em sílica e silicatos, como arenitos e granito, são utilizados quando se pretende obter um material de construção resistente, durável e que não sofre corrosão.

A sílica também pode existir como um sólido ou vidro não cristalino, chamado de sílica fundida ou sílica vítrea. Tal material apresenta elevado grau de aleatoriedade atômica, que é característico dos líquidos. Como ocorre com a sílica cristalina, o tetraedro de SiO₄⁴⁻ é a unidade básica. Além dessa unidade, existe um grau considerável de desordem (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2013). As estruturas para a sílica cristalina e não cristalina estão comparadas esquematicamente na Figura 6.

Figura 7 – Estrutura do quartzo (SiO_2) da (a) unidade estrutural mais básica; (b) esboço de uma célula unitária e (c) diagrama esquemático com um grande número de tetraedros de SiO_4^{4-} .



Fonte: Callister Junior; Rethwisch, 2013.

O quartzo é um material não plástico e sua presença é necessária numa massa cerâmica de porcelanato para diminuir as retrações de secagem e de queima (SOUZA, 2008).

As propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos tradicionais são fortemente influenciadas pela presença de partículas de quartzo não dissolvidas na sua estrutura. Durante a queima, a $573\text{ }^{\circ}\text{C}$ o quartzo- α muda a sua estrutura cristalográfica e quartzo- β é formado. O processo é reversível e é acompanhado por uma variação do volume de 0,68% (KNAPEK et al., 2015).

Essa variação do volume de partículas de quartzo, bem como a diferença nos coeficientes de expansão térmica das partículas de quartzo e a matriz vítrea durante a fase de resfriamento da queima, em geral, conduz à formação de fissuras na vizinhança das partículas de quartzo como um resultado da liberação de tensões mecânicas induzidas. As propriedades mecânicas dos produtos finais são afetadas negativamente pela formação de fissuras (KNAPEK et al., 2015).

Sanchez et al. (2005) estudaram a influência do conteúdo e tamanho das partículas de quartzo na microestrutura do porcelanato. O aumento no conteúdo de quartzo, assim como o aumento no tamanho de suas partículas, eleva a quantidade de quartzo que não se dissolve durante a queima. Isso provoca alterações microestruturais, como aumento de porosidade devido à redução do grau de sinterização do corpo cerâmico e presença de trincas, pois com o aumento da porosidade as propriedades

mecânicas (resistência à fratura, módulo de Young e tenacidade) diminuem (SANCHEZ et al., 2005).

Independentemente da velocidade de resfriamento, as partículas de quartzo geram deterioração microestrutural associada à diferença de coeficiente de expansão térmica em relação à matriz. À medida que se aumenta a velocidade de resfriamento, as fissuras geradas aumentam suas dimensões com mais facilidade, resultando numa deterioração microestrutural mais intensa (DE NONI JUNIOR, 2007). Mais de 70% do quartzo inicial permanece não dissolvido devido ao rápido ciclo de queima empregado (HUTCHINGS et al., 2005).

O efeito da adição de partículas finas de quartzo aumenta a resistência à flexão da porcelana porque as micropartículas se dissolvem em uma fase líquida feldspática (STUBNA; TRNÍK; VÓZAR, 2006).

A fusão do quartzo com o feldspato faz com que aumente a quantidade de silício e mantenha a viscosidade da fase vítrea elevada, reduzindo a tendência do corpo a empenar ou distorcer durante a queima. O quartzo que não é dissolvido na fase vítrea constitui a matriz base da fase ou das fases cristalinas presentes no material e no produto acabado, junto a uma modesta quantidade de mulita resultante da decomposição da caulinita (OLIVEIRA, 1998).

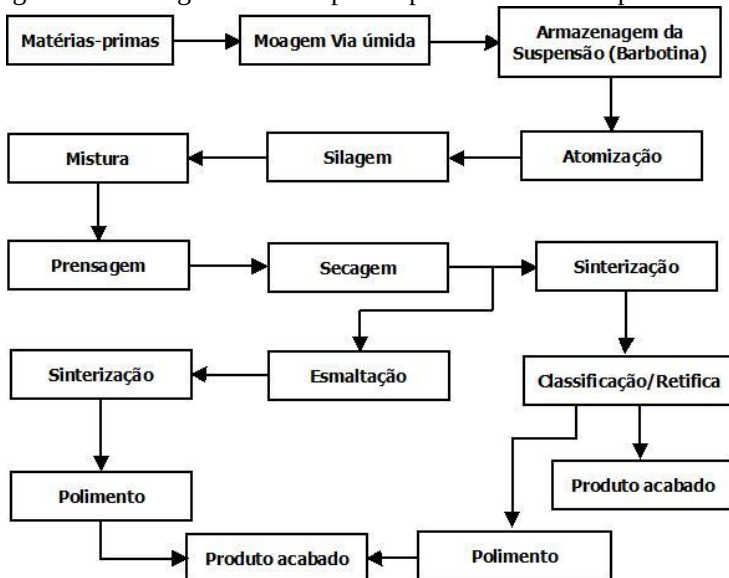
O quartzo e os feldspatos são materiais que correspondem à fração de maior tamanho de partículas na mistura, com tamanhos máximos de até 63 µm. Por isso, favorecem o empacotamento de partículas durante a etapa de compactação e a saída de água durante a secagem das peças (SANCHEZ, 2002 apud DE NONI JUNIOR, 2007). As partículas de quartzo de tamanho médio entre 20 e 30 µm produzem os máximos valores de resistência mecânica por seguir conectadas à matriz, sem dissolver-se muito durante a queima. Tal intervalo de tamanho é bem comum em composições de porcelanato industrial (CARTY; PINTO, 2002; DE NONI JUNIOR, 2007).

3.4 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO PORCELANATO

O processamento utilizado para a fabricação de revestimentos cerâmicos corresponde a um conjunto de operações capazes de conferir as características desejadas ao produto final. Tais características devem atender todos os requisitos de qualidade definidos pela norma NBR 13.818 (ou NBR 15.463, no caso dos porcelanatos) (MELCHIADES, 2011).

O porcelanato é fabricado atualmente quase que exclusivamente pelo processo via úmida. O fluxograma do seu processo de fabricação é representado na Figura 8 (ALVES, 2009).

Figura 8 – Fluxograma das etapas de processamento do porcelanato.



Fonte: Adaptado de Alves, 2009.

A seguir serão descritas brevemente as principais etapas do processo produtivo do porcelanato destacadas no fluxograma apresentado na Figura 8.

Moagem via úmida: As principais funções do processo de moagem do porcelanato são a diminuição dos tamanhos de partículas, pois o aumento da superfície específica aumenta a velocidade de reação de determinada matéria-prima durante a sinterização do produto, e a obtenção de um pó com as características ideais para sua utilização (ALVES, 2009).

O equipamento de moagem mais utilizado na indústria cerâmica via úmida é o moinho de bolas. A moagem nesse tipo de moinho ocorre em processo contínuo ou descontínuo, porém o mais utilizado é o descontínuo, apesar de apresentar maior consumo de energia e pior controle de tamanho de partícula. No processo descontínuo o material é

moído de uma só vez, culminando em um resíduo em malha de abertura de 63 μm em torno de 1,0% (CAVALCANTE, 2004).

Atomização: É uma operação de secagem da barbotina obtida no final do processo de moagem. O controle do conteúdo de água é feito através do atomizador. O processo consiste na injeção da barbotina à alta pressão (22 atm) e convenientemente nebulizada dentro de uma câmara de secagem, onde entra em contato com ar a uma temperatura que varia entre 500 e 600 °C. Consegue-se a evaporação quase que instantânea da água, devido ao elevado coeficiente de troca térmica causado pelo movimento acelerado das partículas, pela elevada superfície específica das gotas e pelo alto gradiente de temperatura entre o ar e a barbotina. Ao final desse processo, é possível obter grãos com umidade e distribuição de tamanho de partículas adequadas à prensagem (BIFFI, 2002).

Conformação: A prensagem é o processo utilizado para a conformação das placas de porcelanato. Nesse processo, os pós apresentam teores de umidade que variam, geralmente, entre 5,0 e 5,5% e são comprimidos entre duas superfícies, uma móvel (punção) e a outra fixa (estampo). A pressão impressa provoca uma redução do volume tanto da porosidade intergranular quanto da porosidade intragranular, resultando em um forte adensamento do pó, permitindo uma elevada densidade a verde do corpo cerâmico (MORAES, 2007).

As prensas utilizadas para a compactação do porcelanato são do tipo hidráulica, com capacidade de até 6000 toneladas para atingir as pressões solicitadas pelo processo (400 a 500 kgf/cm^2). Na prensa hidráulica, a pressão que chega aos punções é transmitida mediante um fluido pressurizado, normalmente um óleo (ALBERO, 2000).

Secagem: A etapa de secagem tem por objetivo principal eliminar a água utilizada para a conformação do suporte cerâmico, de modo que o mesmo seja tanto “preparado” para sofrer a sinterização, evitando a evaporação em taxas de aquecimento elevadíssimas, o que poderia trazer prejuízos para a integridade das peças, como também adquira resistência mecânica suficiente para suportar solicitações exigidas durante o transporte nas etapas posteriores (ALVES, 2009).

Os dois tipos de secadores comumente utilizados pelas indústrias de revestimentos cerâmicos são secador vertical e secador horizontal. No primeiro, os ciclos variam de 45 a 80-90 minutos e são normalmente adaptados para trabalharem em temperaturas de 130-140 °C, obtendo um produto com umidade inferior a 1%. Já no segundo, os ciclos variam de 15 a 30 minutos, de acordo com as dimensões das peças (ALVES, 2009).

Devido a sua estrutura relativamente plástica, o porcelanato não apresenta particularidade nem diferenças significativas tanto no ciclo quanto nas condições de trabalho do secador.

Esmaltação: De um modo geral, os esmaltes são utilizados com a finalidade de impermeabilizar a superfície, facilitar sua limpeza e conferir os atributos estéticos do produto acabado. Do ponto de vista técnico, as seguintes propriedades do produto acabado, estabelecidas por norma, são determinadas diretamente pelas características do esmalte: resistência à abrasão superficial, resistência ao gretamento, dureza da superfície, resistência ao ataque químico e resistência ao manchamento (ALVES, 2009).

Os principais métodos de aplicação de esmalte sobre o suporte cerâmico são a pulverização e a cortina contínua. O princípio do sistema de aplicação por pulverização é a formação de pequenas gotas, a partir da suspensão, que são depositadas sobre a superfície do revestimento cerâmico, formando uma camada contínua. Cortina contínua é o procedimento mais utilizado quando se deseja obter acabamentos superficiais muito lisos (BERTO, 2000).

Queima: Etapa na qual ocorrem as reações físico-químicas que geram a microestrutura final e que permitem o desenvolvimento das propriedades de cada um dos distintos elementos dos revestimentos cerâmicos (SÁNCHEZ, 2005). Os ciclos são muito rápidos e a temperatura ótima de queima é a temperatura na qual se obtém a mínima porosidade aberta no corpo cerâmico e a porosidade fechada ainda não começou a aumentar. Para o porcelanato, tal temperatura situa-se normalmente entre 1190 e 1220 °C. A textura da porosidade do produto nessa temperatura determina suas propriedades técnicas (SÁNCHEZ, 2010).

Nos produtos esmaltados, durante a queima também ocorre a vitrificação do esmalte, que torna a superfície do revestimento cerâmico impermeável. Além disso, as características estéticas, mecânicas e químicas da superfície são definidas nessa etapa (MELCHIADES, 2011).

A busca por redução de gastos energéticos tem pressionado o setor de processamento cerâmico a desenvolver e utilizar técnicas rápidas e eficientes na produção de cerâmicas de alta qualidade (OLIVEIRA; LABRINCHA, 2002; FERNANDES et al., 2013). A sinterização simultânea do suporte e do esmalte constitui o processo denominado por monoqueima. Nas indústrias nacionais, predomina a monoqueima rápida, onde a peça é aquecida em alta velocidade até uma temperatura compreendida entre 1180 °C e 1250 °C e depois resfriada rapidamente até

a temperatura ambiente. O ciclo total de sinterização dos porcelanatos e o tempo de patamar na máxima temperatura atingida estão compreendidos entre 50 e 60 minutos e entre 5 e 8 minutos, respectivamente, dependendo da natureza (técnico ou esmaltado), da geometria do produto a ser obtido, da composição da massa e do processamento utilizado (ALVES, 2009). Emprega-se somente um forno para o processo, diminuindo os custos econômicos da fabricação dos produtos cerâmicos (FERNANDES et al., 2013).

Porém, o processo não é tão simples. Existe certa dificuldade no processamento simultâneo do vidrado (esmalte) e substrato (massa cerâmica), relacionada às suas distintas características cinéticas durante o processamento. O substrato base demanda temperaturas mais elevadas e tempos maiores de processamento para atingir as propriedades desejadas de resistência mecânica e porosidade, enquanto o esmalte requer menor temperatura e tempos de processamento (OLIVEIRA; LABRINCHA, 2002).

Um dos motivos para a ocorrência de trincas nos materiais cerâmicos é a diferença dos coeficientes de expansão térmica do cristal de quartzo (coeficiente de expansão linear $23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e do vidro (coeficiente de expansão linear $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) no intervalo de temperatura entre 20 e 750 °C (FLEIG; MAIER, 1999). Essa diferença prejudica muito as propriedades mecânicas do material. Se com a variação de temperatura as partículas contraem mais que a matriz, surgem pequenas trincas ao redor das partículas (BRAGANÇA; BERGMANN, 2004).

Em relação à etapa de resfriamento, industrialmente se faz o mais rapidamente possível, respeitando somente a zona de transformação alotrópica do quartzo (573 °C), onde se reduz a taxa de resfriamento para evitar o rompimento das peças, voltando a aumentar até a saída do forno (SÁNCHEZ, 2002 apud DE NONI JUNIRO, 2007).

Polimento: O objetivo do polimento da superfície do produto acabado é reduzir a rugosidade superficial do material e aumentar o brilho, conferindo-lhe características estéticas bastante valorizadas. Geralmente, é realizada sobre produtos não esmaltados, mas também pode ser aplicada sobre superfícies esmaltadas (ALVES, 2009).

O equipamento utilizado para o processo de polimento é dotado de várias cabeças polidoras compostas de materiais abrasivos que, em contato com as peças em rotação alta e velocidade controlada em presença de água, executam o polimento. À medida que a peça passa pela máquina, os abrasivos usados apresentam uma granulometria mais fina, até se conseguir o resultado desejado (BITTENCOURT; BENINCÁ, 2002).

3.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC

A análise térmica diferencial (ATD) é uma técnica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência, e a da amostra, em função da temperatura ou do tempo (IONASHIRO, 2004).

Calorimetria exploratória diferencial é a técnica na qual uma substância e um material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura e a diferença de energia fornecida à substância e ao material de referência é medida, em função da temperatura (IONASHIRO, 2004).

DSC Pode ser definida também como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas relacionadas a processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (evolução de calor) ou mudanças na capacidade calorífica (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Essas técnicas podem ser utilizadas para obter informações sobre caracterização e medidas específicas como transições de fase (fusão ebulição, sublimação, congelação, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc. capazes de causar variações de calor (IONASHIRO, 2004).

Apesar de muitas vezes confundidas devido às suas semelhanças em relação ao tipo de resultado obtido, essas técnicas são distintas. A diferença básica entre DSC e ATD é que a primeira é um método calorimétrico no qual são medidas diferenças de energia. Já a técnica de ATD registra as diferenças de temperaturas (DENARI, 2013).

Existem dois tipos de equipamento de DSC: DSC de fluxo de calor e DSC de compensação de potência (DENARI, 2013).

A técnica de DSC com compensação de potência é um arranjo no qual referência e amostra são mantidas na mesma temperatura, por meio de aquecedores elétricos individuais. A alteração de temperatura por processos endotérmicos ou exotérmicos da amostra induzirá uma modificação da potência do forno que busca fornecer uma isoterma entre

ela e a referência. A potência necessária para manter a amostra e a referência em condições isotérmicas é registrada. (BASTOS, 2014).

Outro tipo de arranjo utilizado é o DSC com fluxo de calor, onde a amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes, são colocadas sobre um disco de metal (BASTOS, 2014). Entretanto, devido à capacidade calorífica (c_p) da amostra, há uma diferença de temperatura entre a amostra e referência, medida por termopares, e o fluxo de calor é determinado pelo equivalente térmico da lei de Ohm (Equação 1) (GILL; MOGHADAM; RANJBAR, 2010).

$$q = \frac{\Delta T}{R} \quad (1)$$

Onde q é o fluxo de calor da amostra; ΔT é a diferença de temperatura entre a amostra e a referência e R é a resistência do disco termoeletrico.

O DSC possui vantagens como: rápido tempo de análise (usualmente 30 minutos); fácil preparo de amostra; pode ser aplicado para sólidos e líquidos; larga faixa de temperatura; medidas quantitativas. Porém, apresenta algumas limitações: redução da sensibilidade quando a linha base está em inclinação ou curvatura; para aumentar a sensibilidade necessita elevar razões de aquecimento, mas reduz a resolução; algumas transições observadas são complexas e apresentam dificuldade para interpretação (por exemplo, temperatura de transição vítrea, fusão e cristalização) (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

3.5.1 Fatores que afetam as curvas de DSC

Para estudos qualitativos, com uma simples mudança nas condições (razão de aquecimento e/ou resfriamento e atmosfera do forno), a forma e os números de picos serão também alterados. Para estudos quantitativos, a área sob o pico é de grande importância e os efeitos dos parâmetros experimentais sob essa área devem ser conhecidos (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

3.5.1.1 Características da amostra

Segundo Gallagher (1998), não é recomendada a utilização de amostras muito grandes. Uma exceção é para amostras que consistem em estudos de materiais com diferentes tamanhos de grãos. Nesse caso, não

é fácil se obter uma pequena amostra representativa, mas os problemas de transferência de calor associados com amostras maiores podem ser evidenciados (GALLAGHER, 1998).

O tamanho de partícula, também designado de empacotamento da amostra (volume), influencia na resolução e sensibilidade da área do pico. Para obter uma melhor resolução, utilizam-se partículas de grande volume, enquanto para maior sensibilidade, tamanhos de partículas menores (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Para valores de máxima resolução e sensibilidade, empregam-se materiais com alta condutividade térmica (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

3.5.1.2 Fatores instrumentais

A atmosfera é um fator importante na obtenção de uma curva de DSC, especialmente quando a amostra reagir emitindo gás. Se tal gás não for arrastado, produz uma contrapressão sobre a reação e pode, em alguns casos, alterar sua evolução. Para garantir que as condições sejam tão uniformes quanto possíveis em todos os ensaios, é sensato ter um gás que flui através do sistema a todo o momento. Se os materiais de amostra e de referência estão contidos em cadinhos num espaço gasoso e a temperatura é medida abaixo dos cadinhos, a área do pico dependerá da condutividade térmica do espaço gasoso. Alterando a atmosfera de nitrogênio para hélio, altera-se a resposta do sistema de sensor (GALLAGHER, 1998).

Outro fator importante é a razão de aquecimento ou resfriamento. Para razões menores, há uma melhor visualização dos eventos, enquanto em razões maiores, a realização da análise se torna mais rápida. Dependendo da aplicação, escolhe-se o valor para razão de aquecimento e/ou resfriamento. Por exemplo, para simular a queima do fumo, estuda-se o comportamento em altas razões de aquecimento. A máxima resolução é obtida em razões baixas e a máxima sensibilidade se faz com altas razões, mas diminui a exatidão da medida de temperatura (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Os cadinhos utilizados em DSC podem ser de três tipos: aberto, fechado e hermético, e os materiais utilizados para confecção podem ser: alumínio, cobre, aço inoxidável, alumina e platina. A escolha depende do tipo de evento que se pretende observar (faixa de temperatura utilizada) (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

3.5.2 Equipamentos DSC

Existe uma grande variedade de equipamentos de DSC. Talvez a razão por essa multiplicidade é que antes dos instrumentos e marcas comerciais aparecerem, cada pesquisador desenvolvia seu aparelho para fins próprios, impossibilitando a reprodução dos dados, uma vez que havia componentes diferenciados para cada equipamento (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Uma célula de medição DSC consiste de um forno e um sensor integrado com posições para os cadinhos de amostra e referência. As áreas do sensor estão conectadas aos termopares, permitindo a gravação da diferença de temperatura entre o lado da amostra e a referência e também da temperatura absoluta do lado da amostra ou da referência (NETZSCH, 2015).

Devido ao calor específico (c_p) da amostra, durante o aquecimento de uma célula de medição DSC, o lado da referência (usualmente um cadinho vazio) geralmente aquece mais rapidamente, ou seja, a temperatura de referência aumenta mais rápido do que a temperatura da amostra. Durante o aquecimento a uma taxa constante, as duas curvas apresentam comportamento paralelo até que uma reação ocorra (NETZSCH, 2015).

A calibração de um equipamento de DSC se faz por calibração da entalpia e da temperatura. Metais de alta pureza, com entalpia de fusão conhecida, são utilizados no cálculo da constante de calibração K, pois em uma curva de DSC, a área do pico por unidade de massa é proporcional à quantidade de calor ΔH . A temperatura correspondente à *onset* extrapolada do pico de fusão do metal deve ser considerada para o cálculo do fator de correção da temperatura do equipamento. Recomenda-se também a calibração com substâncias que apresentem temperaturas de fusão suficientemente diferentes para permitir a correção em um intervalo de temperatura, o menor possível (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

3.5.3 Quantificação de quartzo por DSC

Quartzo pode ser quantificado por métodos analíticos como difração de raios X (DRX) e infravermelho (IR). Embora esses métodos apresentem boa sensibilidade e precisão, alguns dos procedimentos de preparação de amostras são complexos ou consomem muito tempo, e as análises são complicadas por dificuldades analíticas. Por exemplo, orientação preferencial de cristais, os efeitos das matrizes e interferências

minerais podem afetar negativamente a análise de DRX. O método IR também é afetado pelas interferências minerais (NORTON, 1994).

Ainda segundo Norton (1994), a técnica termoanalítica calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma possível alternativa para determinação de quartzo, oferecendo inúmeras vantagens sobre os métodos convencionais, incluindo ausência de interferências, requisitos de equipamentos com menores custos e facilidade para preparação de amostras. Porém, pouca ou nenhuma informação é disponível na literatura sobre o uso de DSC para essa aplicação.

O quartzo pode ser determinado por essa técnica pelo monitoramento de sua rápida e reversível inversão endotérmica que ocorre a 573 °C, onde ele se converte de α -SiO₂ para β -SiO₂ durante o aquecimento, sendo que a magnitude do pico associado a esta conversão é proporcional à quantidade de quartzo presente (NORTON, 1994).

Dubrawski e Warne (1986) realizaram um estudo sobre a utilização do DSC para a análise mineralógica de uma mistura de gipsita, caulinita e quartzo. O quartzo rendeu razoável precisão em níveis elevados de concentração (>30%), mas esta declinou rapidamente nos níveis mais baixos. Abaixo dos níveis de 20%, a precisão relativa foi de 10-20%. No entanto, essa é comparável com a análise por difração de raios X, que possui erro relativo próximo de 10%. Ainda segundo os autores, a variabilidade em termos de precisão é uma fonte comum de erro, especialmente ao lidar com a fase de quartzo, que é a delimitação da linha de base.

Dubrawski (1987) analisou o efeito do tamanho de partícula na determinação de quartzo por DSC, comparando com os resultados dados por DRX. O autor concluiu que a técnica é limitada e não é apropriada para amostras com tamanho menor que 20 μ m. Mas existe a possibilidade de mudança no perfil térmico de uma amostra.

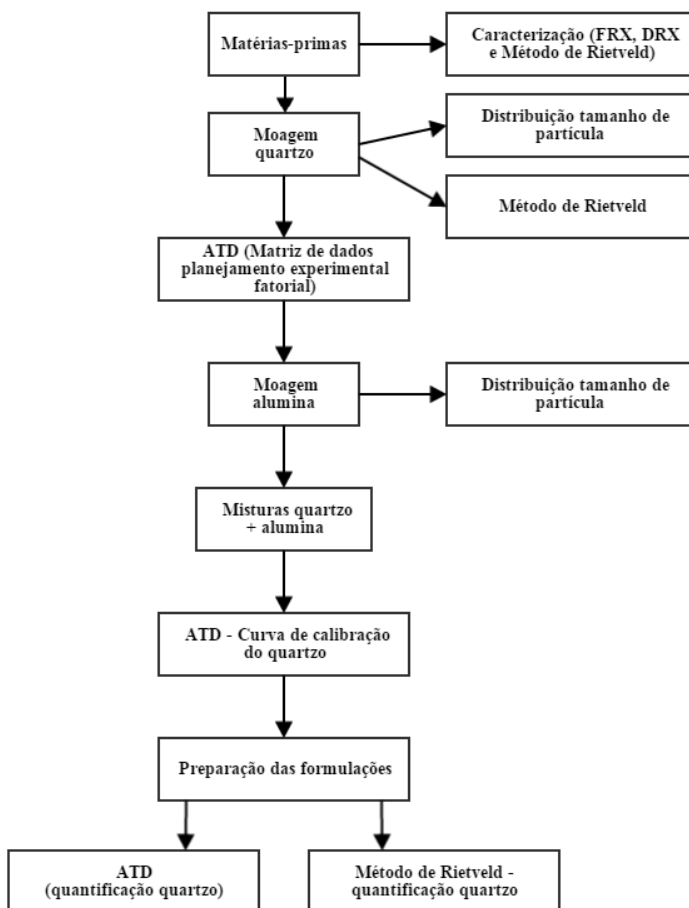
Norton (1994) estudou a quantificação de quartzo por DSC e avaliou alguns efeitos. Segundo ele, a resposta térmica foi linear ao longo de toda a gama de quantidades de amostra. Com exceção de uma fração menor que 10 μ m, não houve diminuição significativa (menos do que 3%) na área do pico com a variação do tamanho de partícula quando a quantidade de amostra utilizada permaneceu constante. Para uma amostra que consistia em 5,0% de quartzo e 95% de Al₂O₃, uma concentração de 4,8% de quartzo foi calculada. As áreas dos picos variaram em até 15% para uma amostra de 48 μ g, mas variou menos de 2% para uma amostra de 99 μ g.

No entanto, os limites de detecção devem ser determinados numa variedade de matrizes para assegurar que os parâmetros de difusão térmica ou outros fatores não resultam em dificuldades analíticas. É provável que a otimização instrumental, montagem de amostra e parâmetros de análise de dados irão resultar em melhoria dos limites de detecção e de precisão (NORTON, 1994).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia utilizada na caracterização das matérias-primas e na quantificação de quartzo em formulações de porcelanatos está descrita no fluxograma apresentado na Figura 11.

Figura 9 – Fluxograma do planejamento do estudo.



Fonte: Do Autor, 2017.

Inicialmente, as matérias-primas foram caracterizadas através das técnicas de fluorescência de raios X, difração de raios X (DRX) e método de Rietveld. Na sequência, com o intuito de determinar as melhores condições operacionais para a determinação de quartzo utilizando ATD, foi realizado um planejamento estatístico fatorial com três fatores (taxa de aquecimento, tamanho de partícula e quantidade em massa de amostra analisada). Para tal, amostras de quartzo com três tamanhos médios de partículas foram preparadas. A etapa seguinte consistiu em determinar a curva de calibração do quartzo. Posteriormente, foi realizada a preparação das formulações de porcelanatos e produtos acabados, para finalmente determinar a quantidade de quartzo presente nas amostras por ATD. O método de Rietveld também foi utilizado e comparado ao método proposto.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Na realização deste estudo, foram utilizadas as matérias-primas caulim, feldspato potássico, quartzo e alumina.

O caulim e o quartzo foram fornecidos pelo laboratório de cerâmica do I.PARQUE (Parque Científico e Tecnológico). A alumina e o feldspato potássico foram fornecidos por uma empresa do município de Criciúma/SC.

As matérias-primas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX). Para a realização dessas análises, o feldspato, o quartzo, a alumina e o caulim foram secos a 100 °C durante 1 hora em estufa a vácuo Marconi, modelo MA 030/12. Em seguida, as amostras foram desagregadas manualmente em almofariz com pistilo de ágata e classificadas em peneira com malha de 200 mesh.

4.1.1 Composição mineralógica

Para identificar e quantificar as fases cristalinas presentes nas matérias-primas, utilizou-se a técnica de difração de raios X (DRX), sendo que a quantificação de fases foi realizada por análise racional e método de Rietveld.

A análise racional tem como objetivo principal determinar a composição mineralógica da amostra, ou seja, dar o teor das substâncias que a compõe (COELHO, 2001). O método utiliza as análises químicas das amostras, na forma de óxidos e das fórmulas teóricas das fases identificadas (COELHO, 2002).

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos por meio de um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), voltagem do tubo de 25 kV e corrente de 25 mA, sob o ângulo de varredura 2θ de 3° a 80° e velocidade de $2^\circ/\text{min}$. A identificação das fases cristalinas presentes foi feita com o auxílio do *software* do próprio equipamento.

4.1.2 Composição química

Para a determinação da composição química das matérias-primas, foi utilizada a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Os ensaios foram realizados em um espectrômetro de raios X por comprimento de onda dispersivo (marca Panalytical, modelo Axios Max).

4.1.3 Fração de fases cristalinas

Para a determinação da fração de fases cristalinas presente nas matérias-primas, foi empregado o método de Rietveld. O método é empregado no refinamento de estruturas cristalinas, fazendo uso de dados de difração de raios X. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime o máximo possível do difratograma observado (INSTITUTO DE QUÍMICA. UNESP, 2017).

As amostras foram misturadas com 10% em massa de CaF_2 (padrão interno). A homogeneização da mistura ocorreu em recipiente cilíndrico fechado, através de agitação manual.

Os difratogramas de raios X foram obtidos por meio de um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), voltagem do tubo de 25 kV e corrente de 25 mA, no intervalo de 10° a 80° (2θ), em leitura descontínua com passo de $0,02^\circ$ e 10 segundos por passo.

A quantificação de fases pelo método de Rietveld foi realizada com auxílio do *software* GSAS (*General Structure Analysis System*) em conjunto com a interface gráfica EXPGUI. As informações cristalográficas são provenientes do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). O padrão interno foi refinado como uma fase cristalina e empregado para determinar a fração de amorfo das amostras. A avaliação da qualidade do refinamento foi realizada com base nos índices dos mínimos quadrados, R_{wp} e análise do difratograma calculado *versus* observado.

4.2 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO

Com o intuito de especificar as melhores condições operacionais para a determinação de quartzo por ATD, assim como avaliar o efeito de cada condição, foi realizado um planejamento estatístico fatorial com três fatores (taxa de aquecimento, tamanho de partícula e quantidade em massa de amostra analisada) e dois níveis, resultando em um planejamento do tipo 2^3 com um ponto central.

Os valores dos tamanhos de partícula foram determinados com base em dados da literatura. Norton (1994) estudou a quantificação de quartzo por DSC e avaliou o efeito de quatro frações de tamanho de partícula (75-150; 45-75; menor que 45 e menor que 10 μm). Segundo ele, a resposta térmica foi linear ao longo de toda a quantidade de amostra, com exceção da fração menor que 10 μm , sendo que para tamanhos maiores de partículas a resposta térmica não teve uma variação significativa (menos do que 3%).

Dubrawski (1987) avaliou o efeito do tamanho de partícula na determinação de quartzo por DSC, comparando com os resultados dados por DRX. Ele concluiu que a técnica é limitada e não apropriada para amostras com tamanho menor que 20 μm .

No presente trabalho, foram utilizados três tamanhos médios de partícula, incluindo um tamanho médio de 7,22 μm , a fim de avaliar a precisão e a sensibilidade dos atuais equipamentos de ATD para quantificação de pequenos tamanhos de partícula de quartzo.

A taxa de aquecimento utilizada por Dubrawski (1987) foi de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e Norton (1994) utilizou uma taxa de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Como citado na revisão bibliográfica (item 3.5.1.2), o aumento da taxa de aquecimento irá, geralmente, resultar em picos mais eminentes, mas pode apresentar diminuição da precisão. Por isso, neste trabalho, a maior taxa de aquecimento foi definida como 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Na pesquisa de Norton (1994), quantidades de amostras de 20, 48, 99, 220, 396 e 10000 μg de quartzo (>98% de pureza) foram usadas. Dependendo dos limites de pico escolhidos para as curvas de DSC, as suas áreas variaram em até 15% (relativamente) para a amostra de 48 μg , mas variaram menos de 2% (relativo) para a amostra de 99 μg . Isso porque os limites de pico com as maiores quantidades de amostras foram mais claramente definidos. Neste trabalho, a variação de massa ocorreu em torno do valor indicado pelo fornecedor do equipamento (10 mg), com o intuito de se determinar a melhor resposta térmica.

A Tabela 2 mostra os fatores analisados, seus níveis e respectivos valores.

Tabela 2 – Fatores analisados.

Fatores	Níveis		
	-1	0	1
Taxa de Aquecimento (°C/min)	5	10	15
Tamanho médio de partícula (µm)	7,2	16,3	25,4
Massa de amostra (mg)	7	10	13

Fonte: Do Autor, 2017.

A Tabela 3 traz a matriz de dados do planejamento experimental fatorial, sendo que o ensaio 9 é referente ao ponto central.

Tabela 3 – Matriz de dados do planejamento experimental fatorial.

Ensaio	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Tamanho de Partícula (µm)	Massa (mg)
1	5,0	7,2	7,0
2	15,0	7,2	7,0
3	5,0	25,4	7,0
4	15,0	25,4	7,0
5	5,0	7,2	13,0
6	15,0	7,2	13,0
7	5,0	25,4	13,0
8	15,0	25,4	13,0
9	10,0	16,3	10,0

Fonte: Do Autor, 2017.

4.2.1 Preparação das amostras

Inicialmente, o quartzo puro foi moído para obtenção de três diferentes tamanhos médios de partículas, conforme o planejamento experimental (25,4 μm , 16,3 μm e 7,2 μm).

A moagem aconteceu em um moinho anelar de alta energia, revestido com carbeto de tungstênio. O controle da distribuição de tamanho de partícula foi realizado por um analisador por difração a laser. Após o processo, a fração de fase cristalina da amostra de quartzo com o tamanho de partícula que apresentou a melhor resposta térmica, foi determinada pelo método de Rietveld.

4.2.2 Determinação da distribuição de tamanho de partículas

A distribuição de tamanho de partículas (DTP) foi realizada em um analisador por difração a laser (Cilas, 1064) em meio líquido, para assegurar que os desvios de distribuição não sejam significativos.

4.2.3 Análise térmica diferencial

O equipamento utilizado neste estudo foi um analisador térmico simultâneo da marca Ta Instruments, modelo SDT Q6000. As análises foram realizadas com aquecimento a partir da temperatura ambiente até 700 °C, como gás de purga foi utilizado ar sintético com vazão de 100 ml/min e cadinho de alumina.

O analisador térmico foi calibrado previamente por calibração da entalpia e da temperatura. Os materiais utilizados nessa etapa do trabalho foram metais de alta pureza com temperatura de fusão *onset* extrapolada e entalpia de fusão conhecida: índio, estanho, chumbo, zinco e alumínio.

4.3 DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO QUARTZO

A fim de determinar a área do pico que é proporcional à quantidade de calor (ΔH) em função da concentração de quartzo, foi determinada uma curva de calibração. Para a elaboração da curva, empregaram-se misturas de alumina e quartzo variando de 0% a 100% com intervalos de 5%. Nessa etapa, utilizaram-se as condições operacionais que apresentaram a melhor resposta térmica obtida por meio do estudo estatístico.

A alumina foi moída em um moinho anelar de alta energia revestido com carbeto de tungstênio. A distribuição do tamanho médio de partículas foi estimada por um analisador por difração a laser, técnica descrita anteriormente. A etapa de mistura foi realizada a seco em saco plástico, mediante agitação manual em todas as direções por 5 minutos.

Em seguida, as amostras foram submetidas à análise térmica diferencial, no equipamento ATD, para determinação da quantidade de calor (ΔH) referente ao pico da transição de fase do quartzo- α para quartzo- β de cada mistura. As análises foram realizadas nas mesmas condições operacionais experimentais, determinadas previamente.

4.4 DETERMINAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

As formulações foram obtidas variando os componentes (matérias-primas) e com base na literatura (BIFI, 2002), que determina como variações típicas de porcelanato: 12% a 18% de caulim, 27% a 32% de argila plástica, 42% a 48% de feldspato e 5% a 10% de quartzo. Em virtude da eleva presença de quartzo na argila, ela não foi utilizada neste estudo, para garantir o exato teor de quartzo presente nas formulações, sendo que o percentual de argila foi adicionado ao caulim. Nas formulações típicas de porcelanatos descritas, o quartzo é utilizado entre 5% a 10%. Entretanto, esse valor foi extrapolado com o objetivo de determinar a sensibilidade do equipamento para sua quantificação em maiores concentrações. A Tabela 4 apresenta as formulações de porcelanato que foram estudadas.

Tabela 4 – Formulações de porcelanato.

Formulação	Caulim (%)	Feldspato (%)	Quartzo (%)
1	50	45	5
2	48	42	10
3	43	42	15

Fonte: Do Autor, 2017.

A Tabela 5 contém os detalhes do planejamento experimental das formulações. Para a determinação da incerteza da medição, um procedimento de replicação de amostragem foi realizado:

- Replicação da amostragem (R.A.) - consistiu em repetir três vezes todo o procedimento de preparação das formulações.

Tabela 5 – Quantidade de replicações.

Formulação	R.A.
1	3
2	3
3	3

Fonte: Do autor, 2017.

Para comparação dos valores das médias entre a quantidade teórica de quartzo adicionado à formulação e a quantidade determinada por ATD foi utilizado o teste-T, para duas amostras em par para médias. Como hipóteses foram consideradas: $H_0: \mu_1 = \mu_2$ e $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$, com nível de significância de 95% de confiança.

4.4.1 Preparação das formulações

As matérias-primas foram moídas separadamente em um moinho anelar de alta energia revestido com carbetto de tungstênio em matriz de cobalto. Optou-se por moagem individual para um maior controle sobre a distribuição de tamanho de partículas das misturas. A etapa de mistura foi realizada a seco em saco plástico, mediante a agitação manual em todas as direções por 5 minutos. O controle da distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas moídas foi feito por um analisador por difração a laser.

Após a obtenção das misturas, as amostras foram calcinadas a 600 °C por 1 hora em um forno laboratorial tipo mufla para que ocorra a reação de desidroxilação da caulinita, evitando que na análise térmica o pico referente a tal reação sobreponha o pico da conversão do quartzo- α em quartzo- β , tornando difícil a identificação e quantificação.

4.4.2 Quantificação de quartzo nas formulações de porcelanato por análise térmica diferencial

As amostras foram submetidas à análise térmica diferencial no analisador térmico simultâneo da marca Ta Instruments, modelo SDT Q6000 para determinação da quantidade de calor (ΔH) referente ao pico da transição de fase do quartzo de cada mistura. As análises aconteceram nas mesmas condições operacionais experimentais determinadas previamente. Com base na curva de calibração, foi realizada a quantificação de quartzo das formulações estudadas.

4.4.3 Quantificação de quartzo nas formulações de porcelanato – Método de Rietveld

A quantificação da fase quartzo nas diferentes formulações foi realizada pelo método de Rietveld, com o objetivo de comparar com o método proposto por ATD.

As amostras foram misturadas com 10% em massa de CaF_2 (padrão interno). A homogeneização da mistura ocorreu em recipiente cilíndrico fechado, através de agitação manual.

As análises por difração de raios X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando radiação CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), voltagem do tubo de 25 kV e corrente de 25 mA, no intervalo de 10° a 80° (2θ), em leitura descontínua com passo de $0,02^\circ$ e 10 segundos por passo.

Para a quantificação de fases pelo método de Rietveld foi utilizado o software GSAS (*General Structure Analysis System*) em conjunto com a interface gráfica EXPGUI. As informações cristalográficas são provenientes do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). O padrão interno foi refinado como uma fase cristalina e empregado para determinar a fração de amorfo das amostras. A avaliação da qualidade do refinamento foi realizada com base nos índices dos mínimos quadrados, R_{wp} e análise do difratograma calculado *versus* observado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados alcançados neste trabalho são apresentados e discutidos nos itens subsequentes.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

5.1.1 Fluorescência de raios X (FRX)

Na Tabela 6, observa-se a composição química, na forma de óxidos, das matérias-primas utilizadas. As Tabelas 7 e 8 apresentam os resultados da análise racional e do método de Rietveld, respectivamente.

Tabela 6 – Composição química das matérias-primas (% em massa).

Matérias-primas	Alumina	Caulim	Feldspato potássico	Quartzo
SiO ₂	0,1	47,6	66,9	99,2
Fe ₂ O ₃	< 0,05	0,3	0,4	< 0,05
Al ₂ O ₃	99,0	38,1	18,3	0,5
TiO ₂	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
CaO	< 0,05	< 0,05	0,2	< 0,05
MgO	0,1	-	0,3	0,1
Na ₂ O	0,3	0,1	3,3	< 0,05
K ₂ O	< 0,05	0,8	9,5	0,1
MnO	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
P ₂ O ₅	< 0,05	0,1	0,2	< 0,05
Perda ao Fogo	0,44	12,8	0,9	0,1

Fonte: Autor, 2017.

Tabela 7 – Resultado da análise racional das matérias-primas.

Fase	Alumina	Caulim	Feldspato potássico	Quartzo
Caulinita (%)	-	96,5	-	-
Quartzo (%)	-	2,6	11,1	98,6
Óxido de Alumínio (%)	99,0	-	-	-
Albita (%)	-	-	28,3	-
Ortoclásio (%)	-	-	56,2	-
Matéria orgânica (%)	-	-	-	-
Fases Acessórias (%)		0,9	4,4	1,4

Fonte: Autor, 2017.

Tabela 8 – Resultado do Método de Rietveld das matérias-primas.

Fase	Alumina	Caulim	Feldspato potássico	Quartzo
Albita (%)			22	
Amorfo (%)	25	21	16	4
Caulinita (%)		70		
Corundum (%)	66			
Ilita/Mica (%)		5	4	
Kappa-Al ₂ O ₃ (%)	7			
Quartzo (%)		4	13	96
Ortoclásio (%)			45	
Theta-Al ₂ O ₃ (%)	2			

Fonte: Autor, 2017.

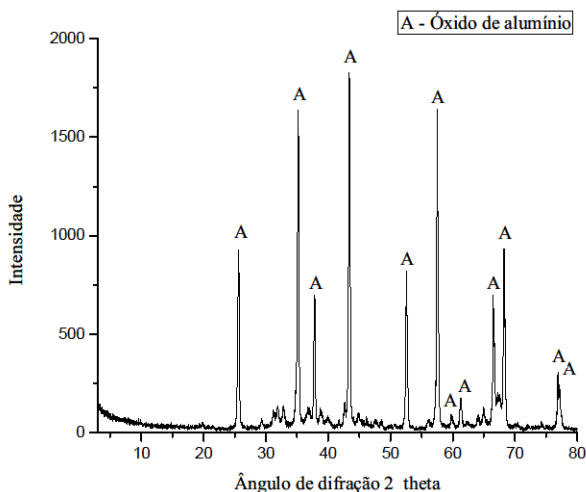
O caulim contém SiO₂ e Al₂O₃ como principais constituintes. Observa-se que o percentual da sílica está acima do percentual teórico da caulinita e o percentual da alumina abaixo do teórico (39,50 % de Al₂O₃ e 46,54 % de SiO₂) (SANTOS, 1998). A composição do caulim sugere teor de caulinita de ~ 96,5%, ~ 2,6% de quartzo e ~ 0,9% de fases acessórias (segundo análise racional). O método de Rietveld indicou uma

quantidade menor de caulinita ($\sim 70\%$) e um maior teor de quartzo ($\sim 4\%$), além de $\sim 5\%$ de illita e $\sim 21\%$ de amorfo. O feldspato potássico também apresenta percentuais elevados de SiO_2 e Al_2O_3 , sendo que ambos se aproximam dos valores teóricos ($\text{SiO}_2 - 64,7\%$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 - 18,4\%$). O teor de álcalis, que funcionam como fundentes, está abaixo do valor teórico ($\text{K}_2\text{O} - 16,9\%$) (KOGEL, 2006). Segundo análise racional, o feldspato apresenta $\sim 28,3\%$ de feldspato sódico, $\sim 56,2\%$ de feldspato potássico, $\sim 11,1\%$ de quartzo e $\sim 4,4\%$ não foram identificados. O método de Rietveld indicou $\sim 22\%$ de feldspato sódico, $\sim 45\%$ de feldspato potássico, $\sim 13\%$ de quartzo e $\sim 16\%$ de amorfo. A alumina tem como principal constituinte o óxido de alumínio ($98,96\%$). Observa-se que o quartzo apresenta elevado teor de sílica, que sugere elevada pureza em termos da fase quartzo, $\sim 98,6\%$ (segundo análise racional) e $\sim 96\%$ (segundo o método de Rietveld).

5.1.2 Difração de Raios X (DRX)

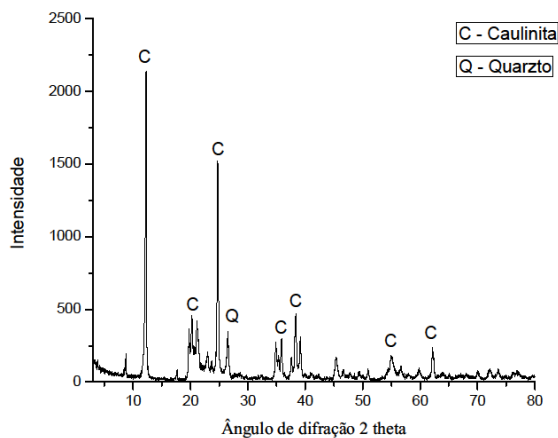
As Figuras 12, 13, 14 e 15 apresentam os difratogramas de raios X da alumina, caulim, feldspato potássico e quartzo, respectivamente.

Figura 10 – Difratograma da alumina.



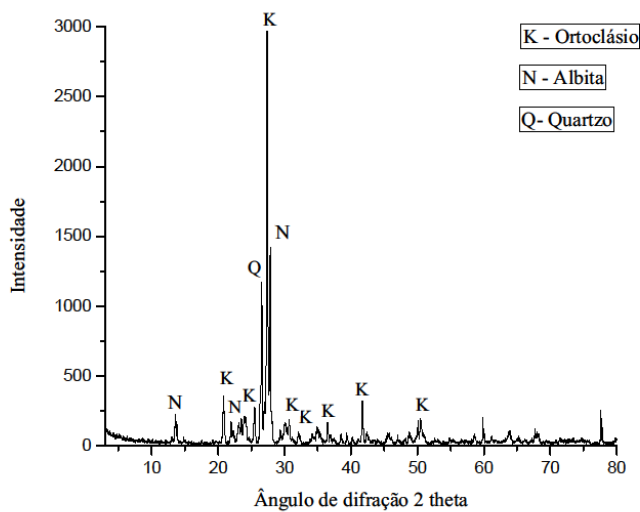
Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 11 – Difratoograma do caulim.



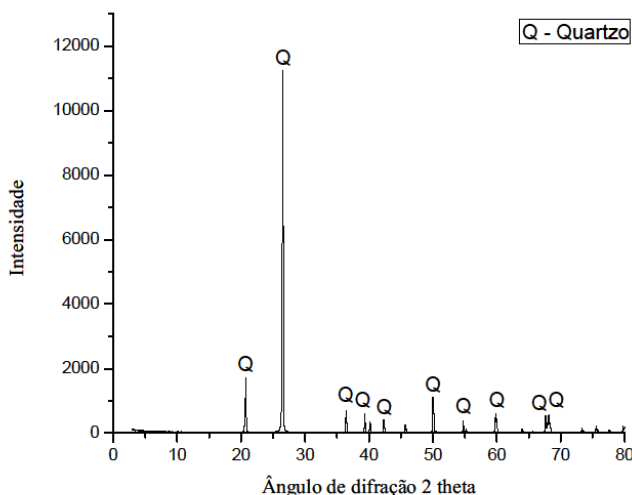
Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 12 – Difratoograma do feldspato potássico.



Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 13 – Difratoograma do quartzo.



Fonte: Do Autor, 2017.

As fases identificadas nos difratogramas da alumina, caulim, feldspato potássico e quartzo estão coerentes com as análises químicas apresentadas na Tabela 6, não sendo significativa a presença de outras fases.

De acordo com o difratograma do caulim (Figura 13), os picos de maior intensidade estão associados à caulinita, principal argilomineral constituinte do caulim. No difratograma do feldspato potássico, identifica-se a presença de picos predominantes de aluminossilicato de potássio e sódio e picos menos intensos de quartzo.

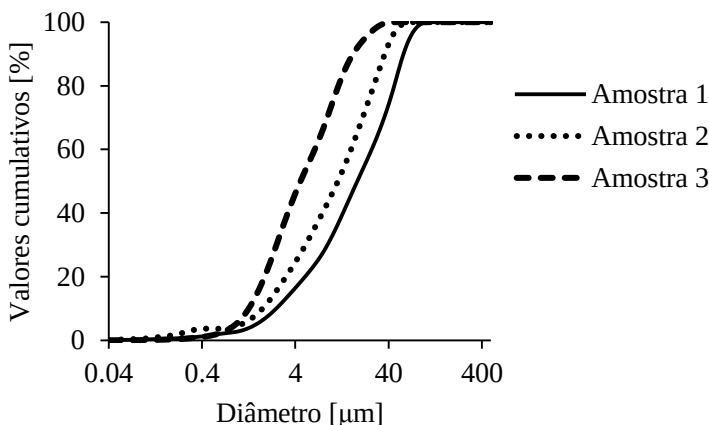
O difratograma do quartzo apresenta picos intensos de quartzo, concordando com o teor elevado de sílica (99,2%) observado na Tabela 6. A Figura 12 apresenta o difratograma da alumina, com picos intensos desta fase, ratificando os altos teores de óxido de alumínio.

5.1.3 Distribuição de tamanho de partículas

As curvas de distribuição de tamanho de partículas do quartzo são mostradas na Figura 16 e os dados encontram-se resumidos na Tabela 9.

Como esperado, o maior tempo de moagem apresentou menores tamanhos de partículas e, conseqüentemente, distribuição de tamanho de partículas mais fina em relação às demais. A amostra de quartzo que não passou pelo processo de moagem no moinho anelar mostrou uma distribuição mais grossa, com diâmetro médio de 25,42 μm . A amostra intermediária, que foi moída por 4 s, apresentou diâmetro médio de 15,60 μm .

Figura 14 – Distribuição de tamanho de partículas do quartzo.



Fonte: Do Autor, 2017.

Tabela 9 – Distribuição de tamanho de partículas do quartzo.

Amostra	Tempo de moagem (s)	D ₉₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₁₀ (μm)	Diâmetro Médio (μm)
1	0	57,83	18,47	2,50	25,42
2	4	36,38	11,43	1,78	15,60
3	40	16,64	4,55	1,27	7,22

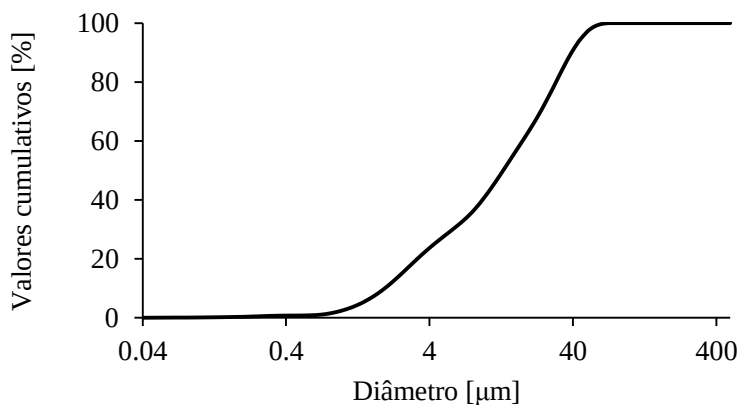
Fonte: Do Autor, 2017.

As curvas de distribuição de tamanho de partículas do caulim e feldspato potássico são mostradas nas Figuras 17 e 18 e os dados estão resumidos na Tabela 10.

Observa-se que a alumina e o feldspato potássico com diâmetro médio de 6,18 μm e 11,93 μm , respectivamente, apresentaram partículas mais finas em relação ao caulim com diâmetro médio de 17,23 μm .

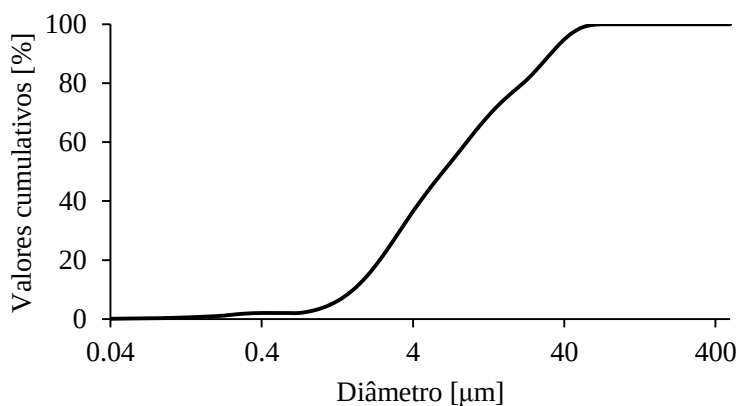
Ressalta-se que as duas primeiras matérias-primas foram moídas em moinho anelar e a última em moinho periquito.

Figura 15 – Distribuição de tamanho de partículas do caulim.



Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 16 – Distribuição de tamanho de partículas do feldspato potássico.



Fonte: Do Autor, 2017.

Tabela 10 – Distribuição de tamanho de partículas da alumina, feldspato e caulim.

Matéria-prima	Moinho	Tempo de moagem	D ₉₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₁₀ (μm)	Diâmetro Médio (μm)
Alumina	Anelar	5 s	17,72	2,81	0,64	6,18
Feldspato	Anelar	5 s	32,54	6,33	1,62	11,93
Caulim	Periquito	15 min	39,16	13,06	1,95	17,23

Fonte: Do Autor, 2017.

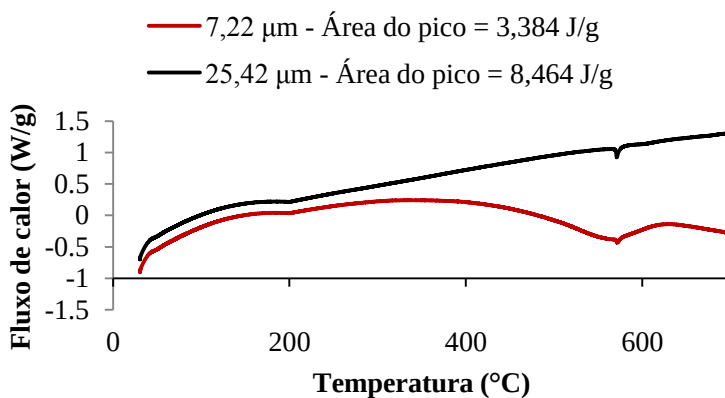
5.2 ESTUDO DAS CONDIÇÕES PARA DETERMINAÇÃO DE QUARTZO POR ATD

Conforme exposto no procedimento experimental, realizou-se um planejamento estatístico fatorial com três fatores (taxa de aquecimento, tamanho de partícula e quantidade em massa de amostra analisada), com o intuito de especificar as melhores condições operacionais para a determinação de quartzo por ATD e avaliar o efeito de cada condição. Além da análise por métodos estatísticos, foi realizada uma análise qualitativa dos gráficos como é mostrado a seguir.

5.2.1 Análise qualitativa

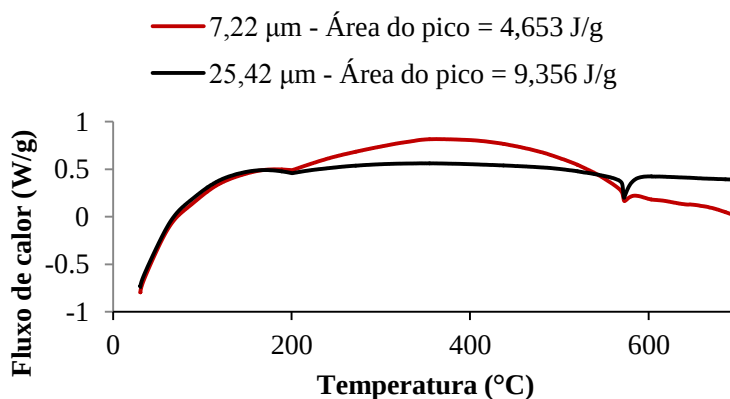
Os resultados dos ensaios de ATD das amostras de quartzo para cada condição, com as respectivas áreas dos picos referentes à transformação do quartzo- α para quartzo- β , são apresentados nas Figuras 19 a 23.

Figura 17 – Curvas de ATD do quartzo para taxa de aquecimento de 5 °C/min e massa de 7,0 mg.



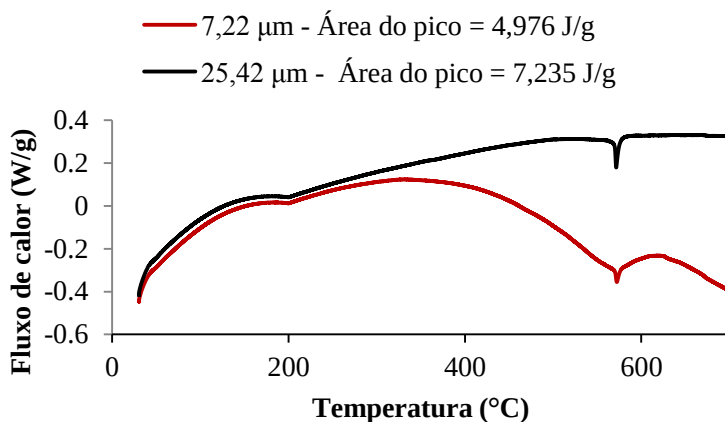
Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 18 – Curvas de ATD do quartzo para taxa de aquecimento de 15 °C/min e massa de 7,0 mg.



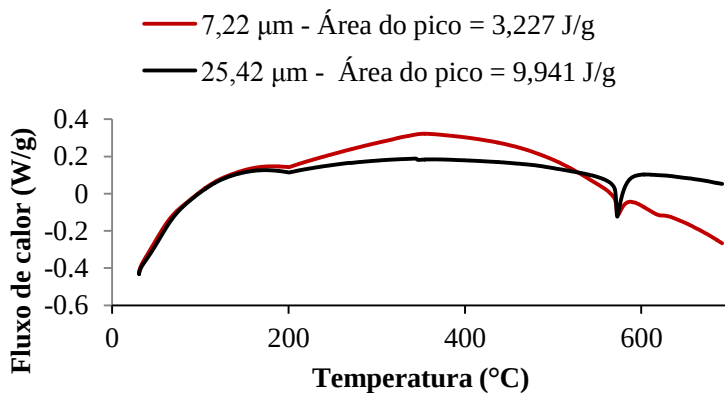
Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 19 – Curvas de ATD do quartzo para taxa de aquecimento de 5°C/min e massa de 13,0 mg.



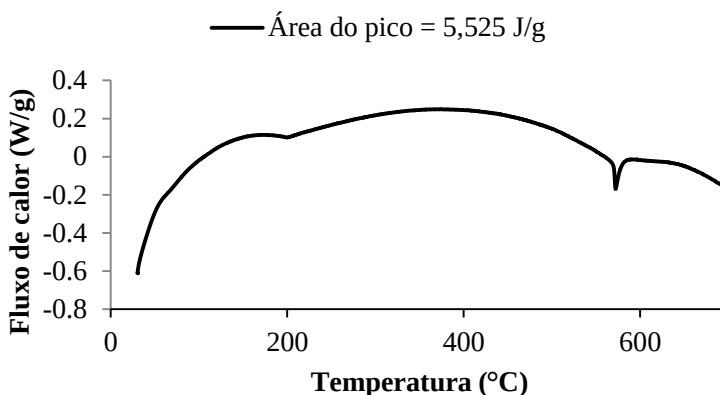
Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 20 – Curvas de ATD do quartzo para taxa de aquecimento de 15°C/min e massa de 13,0 mg.



Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 21 – Curvas de ATD do quartzo para taxa de aquecimento de 10 °C/min, massa de 10,0 mg e tamanho de partícula de 15,6 µm.



Fonte: Do Autor, 2017.

Observa-se que para todos os casos com maior tamanho de partícula, os picos resultantes da transformação do quartzo- α para quartzo- β , próximo a 573 °C, foram mais bem definidos. Essa observação está de acordo com a literatura. Segundo Mothé e Azevedo (2002), para uma melhor resolução, utilizam-se partículas de grande volume.

As amostras submetidas aos ensaios com a menor taxa de aquecimento (5 °C/min) apresentaram melhor visualização dos eventos. Porém, as áreas dos picos foram menores, com exceção do ensaio utilizando 13 mg e tamanho médio de partículas de 7,22 µm. O efeito da quantidade de amostra (em massa) na área do pico variou com a taxa de aquecimento e tamanho de partícula. Para a menor taxa de aquecimento (5 °C/min) e o menor tamanho de partícula (7,22 µm), a maior área foi obtida para a maior massa. Aumentando a taxa de aquecimento para 15 °C/min e mantendo o tamanho de partícula em 7,22 µm, se obteve a maior área com a menor massa (7,0 mg). Usando a menor taxa de aquecimento e tamanho de partícula de 25,42 µm, a maior área foi alcançada também com a menor massa. Aumentando a taxa de aquecimento para 15 °C/min e mantendo o tamanho de partícula em 25,42 µm, a maior área foi obtida para a maior massa. Somente pela análise qualitativa, neste caso, é difícil afirmar o efeito do fator massa em relação a variável resposta área do pico.

Comparando todos os ensaios, é possível perceber que o pico mais bem definido e que apresentou a maior área foi o do ensaio 8, cuja taxa

de aquecimento, tamanho de partícula e massa são 15 °C/min, 25,4 µm e 13 mg, respectivamente.

5.2.2 Análise estatística

A análise dos resultados dos ensaios de ATD, variando tamanho de partícula, taxa de aquecimento e massa, tendo como resposta a área do pico referente à transformação do quartzo- α para quartzo- β , foi realizada através de métodos estatísticos, de acordo com o planejamento fatorial 2³ com um ponto central, cuja matriz é apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 – Matriz do planejamento com as variáveis independentes e variável resposta para os ensaios de ATD.

Ensaio	T.A. (°C/min)	T.P. (µm)	Massa (mg)	T _{onset} (°C)	T _{pico} (°C)	Área (J/g)	Área (J)
1	5,0	7,22	7,0	569,8 9	571,9 6	3,384	0,024
2	15,0	7,22	7,0	569,6 8	572,8 3	4,653	0,033
3	5,0	25,42	7,0	569,8 4	571,2 3	8,464	0,061
4	15,0	25,42	7,0	569,9 9	572,5 2	9,356	0,068
5	5,0	7,22	13,0	569,8 5	572,2 5	4,976	0,065
6	15,0	7,22	13,0	570,2 2	573,3 7	3,227	0,042
7	5,0	25,42	13,0	569,8 1	571,5 3	7,235	0,095
8	15,0	25,42	13,0	569,8 9	572,8 3	9,941	0,131
9	10,0	15,6	10,0	570,1 3	572,4 1	5,525	0,056

Fonte: Do Autor, 2017.

5.2.1.1 Análise dos efeitos

A Tabela 12 e a Figura 24 apresentam os efeitos principais e de interação das variáveis independentes, tendo como resposta a área do pico

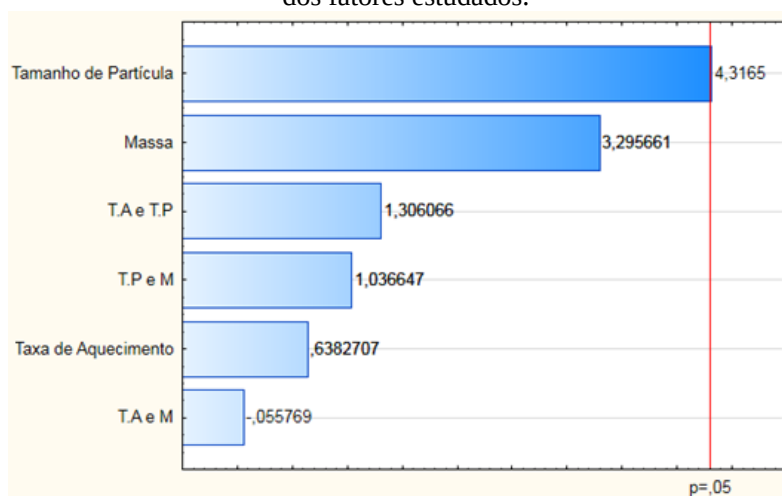
referente à transformação do quartzo- α para quartzo- β para um modelo quadrático, considerando as interações entre as variáveis com um nível de confiança de 95%.

Tabela 12 – Efeitos estimados do planejamento experimental.

Efeitos estimados; $R^2 = 0,94234$; Ajuste = 0,76935			
MS Residual = 0,0002461			
	Efeito	Erro padrão	p
Média/Interação	0,064070	0,005230	0,006597
T.A.	0,007081	0,011093	0,588631
(T.P.)	0,047868	0,011090	0,049703
Massa (M)	0,036560	0,011093	0,081036
T.A. e T.P.	0,014489	0,011093	0,321541
T.A. e M	-0,000619	0,011093	0,960596
T.P. e M	0,011500	0,011093	0,408801

Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 22 – Diagrama de Pareto do planejamento mostrando a influência dos fatores estudados.



Fonte: Do Autor, 2017.

Observa-se na Tabela 12 que o valor do coeficiente de determinação R^2 foi de aproximadamente 94%, indicando que o modelo

quadrático representa bem a relação entre os efeitos e a resposta. Porém, para saber se o modelo quadrático proposto possui significância estatística e se é útil para fazer previsão, deve-se realizar uma análise de variância (ANOVA).

A Figura 24 mostra o diagrama de Pareto, uma das formas de se avaliar visualmente a influência dos fatores sobre a variável resposta. A magnitude dos efeitos é representada pelas colunas e a linha transversal às colunas representa a magnitude dos efeitos com significado estatístico para $p = 0,05$, ou seja, os fatores que são estatisticamente significativos para o nível de confiança de 95% (SILVA, 2008).

Analizando o gráfico de Pareto (Figura 24), que envolve a variável taxa de aquecimento, tamanho de partícula, massa e a interação entre elas, o efeito que foi estatisticamente significativo sobre a variável resposta, área do pico, foi o tamanho de partícula, atingindo um efeito estimado de 4,3165.

A fim de se obter um melhor modelo para o conjunto de dados, testou-se o modelo cúbico. Porém, segundo ele, nenhuma das variáveis foi significativa, apresentando valores de p superiores a 0,05. Testou-se então o modelo quadrático, ignorando o efeito da interação entre taxa de aquecimento e massa. Os efeitos estimados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Efeitos estimados do planejamento experimental ignorando o efeito da interação entre taxa de aquecimento e massa.

Efeitos estimados; $R^2 = 0,94225$; Ajuste = 0,84599			
MS Residual = 0,0002461			
	Efeito	Erro padrão	p
Média/Interação	0,064070	0,004273	0,000644
T.A	0,007081	0,009065	0,491709
T.P	0,047868	0,009062	0,013231
Massa (M)	0,036560	0,009065	0,027408
T.A e T.P	0,014489	0,009065	0,208257
T.P e M	0,011500	0,009065	0,294065

Fonte: Do Autor, 2017.

Observa-se na Tabela 13 que o valor do coeficiente de determinação R^2 foi de aproximadamente 94%, sendo que o valor de F , dado pela ANOVA, para o tamanho de partícula do primeiro modelo foi de 18,63217 e para o modelo ignorando a taxa de aquecimento foi de

27,90486. O valor de F para o efeito massa no primeiro modelo foi de 10,86138 e ignorando o efeito o valor aumentou para 16,26678. Conforme mostra a Tabela 13, os efeitos que foram estatisticamente significativos sobre a variável resposta, área do pico, foram o tamanho de partícula e a massa.

Buscando um modelo ajustado ainda melhor para o conjunto de dados, testou-se o modelo quadrático, ignorando o efeito de interação entre taxa de aquecimento e massa e também o efeito taxa de aquecimento. Os efeitos estimados são apresentados na Tabela 14.

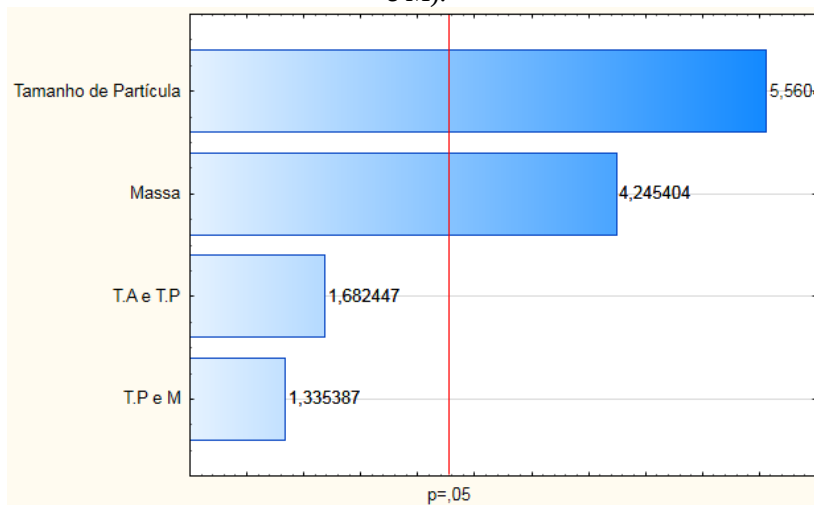
Tabela 14 – Efeitos estimados do planejamento experimental ignorando os efeitos taxa de aquecimento e interação entre taxa de aquecimento e massa.

Efeitos estimados; $R^2 = 0,9305$; Ajuste = 0,861			
MS Residual = 0,0002461			
	Efeito	Erro padrão	p
Média/Interação	0,064070	0,004060	0,000094
T.P	0,047868	0,008609	0,005122
Massa (M)	0,036560	0,008612	0,013206
T.A e T.P	0,014489	0,008612	0,167772
T.P e M	0,011500	0,008612	0,252675

Fonte: Do Autor, 2017.

Observa-se na Tabela 14 que o valor do coeficiente de determinação R^2 foi de aproximadamente 93%, sendo que o valor de F, dado pela ANOVA, para o tamanho de partícula do modelo ignorando apenas a interação entre taxa de aquecimento e massa foi de 27,90486 e para o modelo ignorando os dois efeitos (taxa de aquecimento e interação entre taxa de aquecimento e massa) foi de 30,91835. Todos os valores de p diminuíram e, conforme mostra o gráfico de Pareto (Figura 25), os efeitos que foram estatisticamente significativos sobre a variável resposta, área do pico, foi o tamanho de partícula e a massa.

Figura 23 – Diagrama de Pareto do planejamento mostrando a influência dos fatores estudados (ignorando os efeitos T.A. e a interação entre T.A. e M).



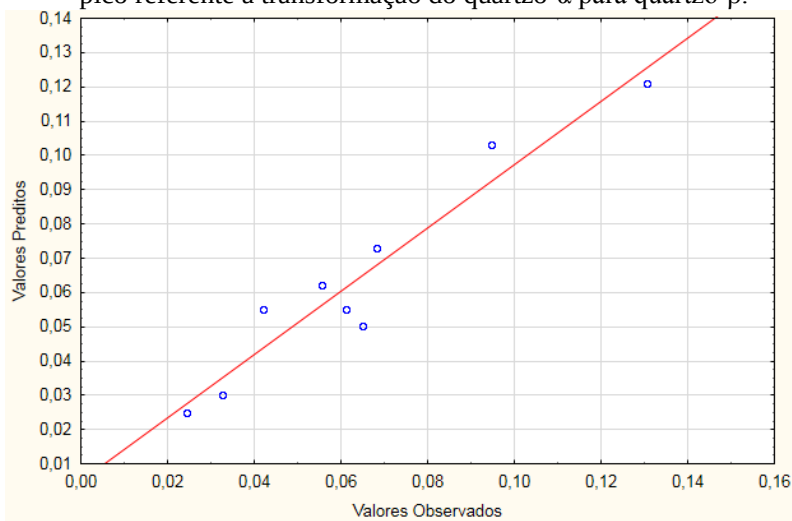
Fonte: Do Autor, 2017.

Observa-se que o fator tamanho de partícula foi o que influenciou de forma mais significativa, atingindo um efeito estimado de 5,560.

Testou-se também o modelo quadrático ignorando, além dos efeitos anteriores, a interação entre o tamanho de partícula e massa. Comparando com o modelo anterior, o valor de R^2 diminuiu de 93% para 90%, e os valores de F do tamanho de partícula e massa reduziram de 30,91835 e 18,02346 para 26,73090 e 15,58244, respectivamente. Portanto, o modelo escolhido como o melhor foi o quadrático, ignorando os efeitos de taxa de aquecimento e interação entre taxa de aquecimento e massa.

A avaliação do modelo também pode ser feita por meio da observação do gráfico dos valores preditos *versus* os valores observados (Figura 26). A reta representa os valores preditos pelo modelo, enquanto os pontos representam os valores observados. Embora o modelo não seja preditivo, os valores preditos se aproximam dos valores observados.

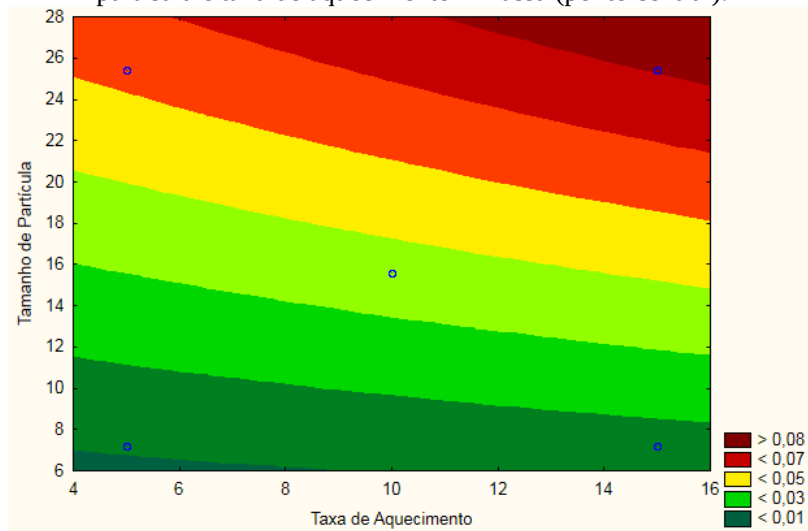
Figura 24 – Valores observados *versus* valores preditos para a área do pico referente à transformação do quartzo- α para quartzo- β .



Fonte: Do Autor, 2017.

Observando as superfícies de resposta (Figura 27 a Figura 29), percebe-se que um modelo quadrático, ignorando o fator taxa de aquecimento e a interação entre taxa de aquecimento e massa, representa bem a relação entre os fatores estudados e a resposta (área do pico). A Figura 27 mostra a superfície de resposta para a área em função do tamanho de partícula e taxa de aquecimento, considerando a massa no ponto central.

Figura 25 – Superfície de resposta para a área em função do tamanho de partícula e taxa de aquecimento – massa (ponto central).



Fonte: Do Autor, 2017.

A Figura 27 mostra que a área do pico de conversão da fase referente à transformação do quartzo- α para quartzo- β aumenta com o aumento do tamanho de partícula e de forma pouco significativa com o aumento da taxa de aquecimento. Observa-se que a melhor área, próxima a 0,08 J, foi com um tamanho de partícula de 25,4 μm e taxa de aquecimento de 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Segundo Norton (1994), a intensidade da conversão do quartzo a 573 $^{\circ}\text{C}$ observada por ATD decresce com o decréscimo do tamanho de partícula. Acredita-se que a resposta térmica diminui para amostras finamente moídas devido à produção de uma camada superficial de sílica amorfa durante a fina moagem, em vez de uma alteração das condições de transferência de calor. Assim os padrões de quartzo- α não são idênticos. Contudo, isso não impede a determinação de quartzo por ATD ou DSC se o padrão adequado for usado, uma vez que o verdadeiro conteúdo de quartzo está sendo medido.

O estudo feito por Norton (1994) avaliou a intensidade do pico referente à transformação do quartzo- α para quartzo- β , por meio de DSC, para quatro diferentes frações de tamanho de partículas (75-150 μm ; 45-75 μm ; menor que 45 μm e menor que 10 μm). Com exceção da fração

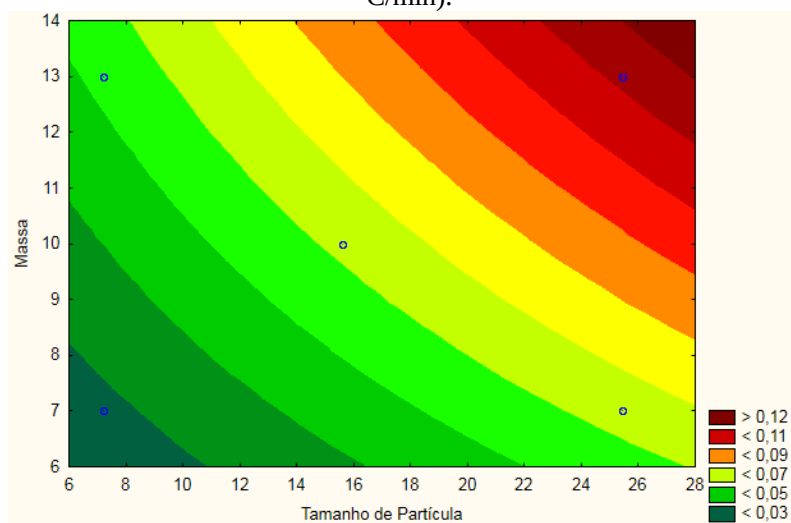
menor que 10 μm , não houve diminuição significativa (menos do que 3% relativa) na área do pico com o tamanho de partícula quando a quantidade de amostra utilizada nos ensaios (10 mg) permaneceu constante. Para a fração menor que 10 μm , a área do pico foi de cerca de 15% mais baixa do que para as outras frações de tamanho.

Dubrawski (1987) também estudou o efeito do tamanho de partícula sobre a intensidade do pico de conversão do quartzo- α para quartzo- β por meio de DSC. Segundo ele, não houve variação significativa no intervalo de 400 μm há aproximadamente 20-25 μm . No entanto, abaixo de 20 μm , a área do pico diminui, e de forma acentuada abaixo de 10 μm . Para tamanho de partícula inferior a 5 μm , uma redução de três vezes na área foi observada.

Analizando a Tabela 15, para as mesmas condições operacionais e variando apenas o tamanho de partícula, a área do pico possui redução de 32% a 68% quando se compara o tamanho de partícula de 25,42 μm com 7,22 μm .

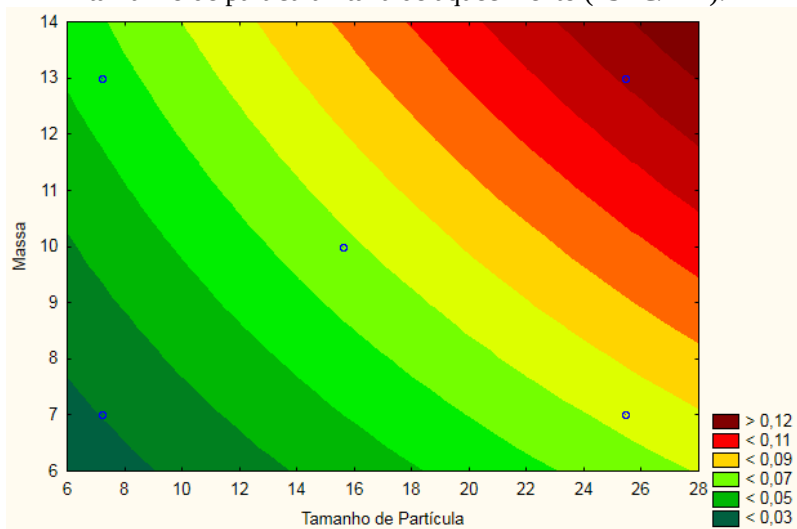
As Figuras 28 e 29 mostram a superfície de resposta para a área em função da massa e do tamanho de partícula, considerando a taxa de aquecimento no ponto central e com 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, respectivamente.

Figura 26 – Superfície de resposta para a área em função da massa e do tamanho de partícula - taxa de aquecimento no ponto central (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$).



Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 27 – Superfície de resposta para a área em função da massa e do tamanho de partícula - taxa de aquecimento (15 °C/min).



Fonte: Do Autor, 2017.

As Figuras 28 e 29 mostram que a área do pico de conversão da fase quartzo- α para quartzo- β aumenta com o aumento do tamanho de partícula e massa. Observa-se que não houve diferença significativa entre as Figuras, ou seja, a melhor área (próxima a 0,12 J) foi obtida para um tamanho de partícula de aproximadamente 25,42 μm e massa de 13 mg, utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min ou 15 °C/min.

Com base nos resultados estatísticos discutidos, determinou-se que a melhor condição experimental se trata do ensaio 8, que apresenta os maiores valores de tamanho de partícula, massa e taxa de aquecimento. A taxa de aquecimento não foi considerada um fator significativo. Porém, utilizando uma maior taxa de aquecimento, diminui-se o tempo do ensaio.

5.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO DO QUARTZO

Como exposto no procedimento experimental (item 4.3), uma curva de calibração foi gerada, por meio de ensaios de ATD, a fim de determinar a área do pico, quantidade de calor (ΔH), que é proporcional a concentração de quartzo. A Tabela 15 apresenta os resultados dos ensaios de ATD para cada mistura de alumina e quartzo.

Tabela 15 – Área do pico do ensaio de ATD para misturas de alumina e quartzo.

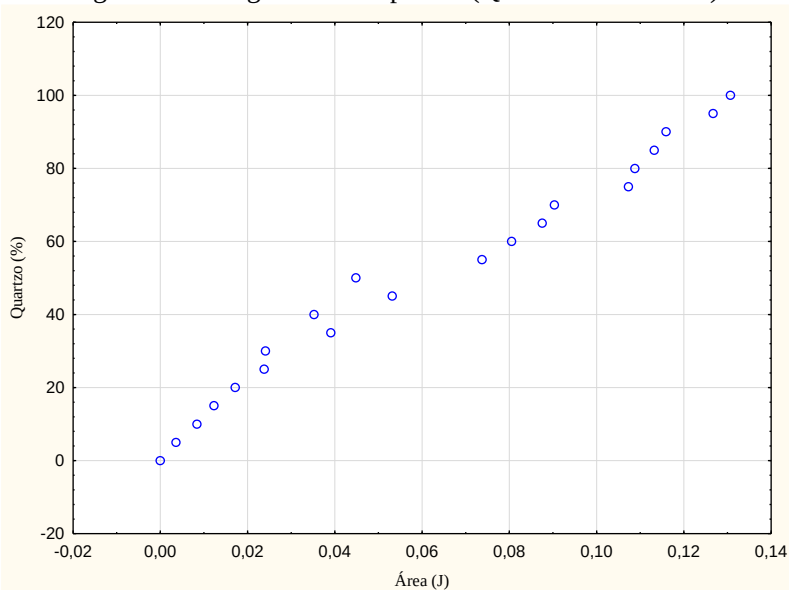
Ensaio	Alumina (%)	Quartzo (%)	Área (J/g)	Massa (g)	Área (J)
1	100	0	0	0,013455	0
2	95	5	0,26633	0,013603	0,003623
3	90	10	0,61390	0,01367	0,008392
4	85	15	0,90980	0,013553	0,012331
5	80	20	1,31200	0,013089	0,017173
6	75	25	1,748	0,013623	0,023813
7	70	30	1,84400	0,013065	0,024092
8	65	35	2,95300	0,013251	0,039130
9	60	40	2,55800	0,013796	0,035290
10	55	45	3,91600	0,013594	0,053234
11	50	50	3,26200	0,013739	0,044817
12	45	55	5,48300	0,013454	0,073768
13	40	60	6,06600	0,01328	0,080556
14	35	65	6,39900	0,013686	0,087577
15	30	70	6,93600	0,013023	0,090328
16	25	75	8,09700	0,013252	0,107301
17	20	80	8,05700	0,013505	0,108810
18	15	85	8,45900	0,013387	0,113241
19	10	90	8,65700	0,013396	0,115969
20	5	95	9,18800	0,013796	0,126758
21	0	100	9,94100	0,013149	0,130714

Fonte: Do Autor, 2017.

5.3.1 Diagrama de Dispersão

A fim de verificar a relação entre as duas variáveis, teor de quartzo e área do pico, utilizou-se o diagrama de dispersão (Figura 30). De um modo geral, se observa uma tendência linear nos dados, ou seja, quanto maior a área, maior a quantidade de quartzo presente. O coeficiente de correlação obtido foi de 0,989003, indicando que as variáveis estão correlacionadas positivamente.

Figura 28 – Diagrama de dispersão (Quartzo versus Área).

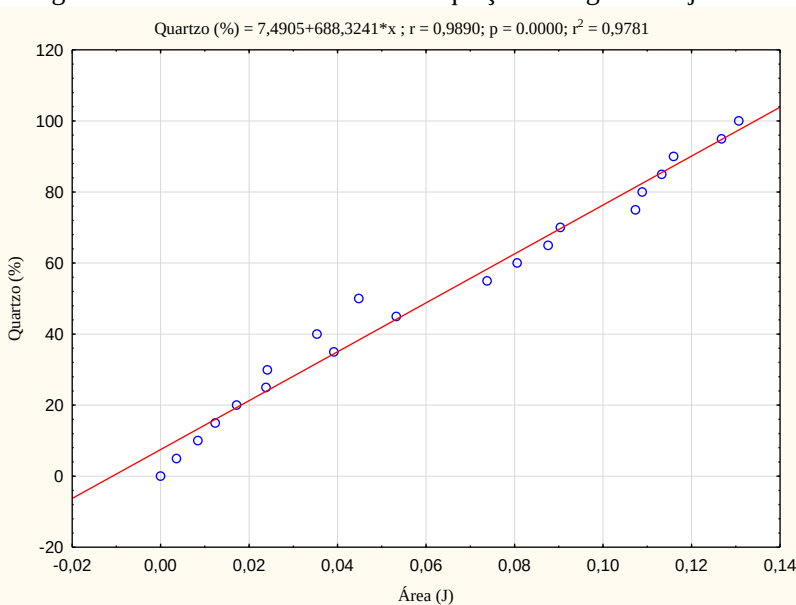


Fonte: Do Autor, 2017.

5.3.2 Ajuste da equação da reta

O ajuste de um modelo linear simples entre o teor de quartzo e a área do pico é apresentado na Figura 31.

Figura 29 – Valores observados e a equação de regressão ajustada.

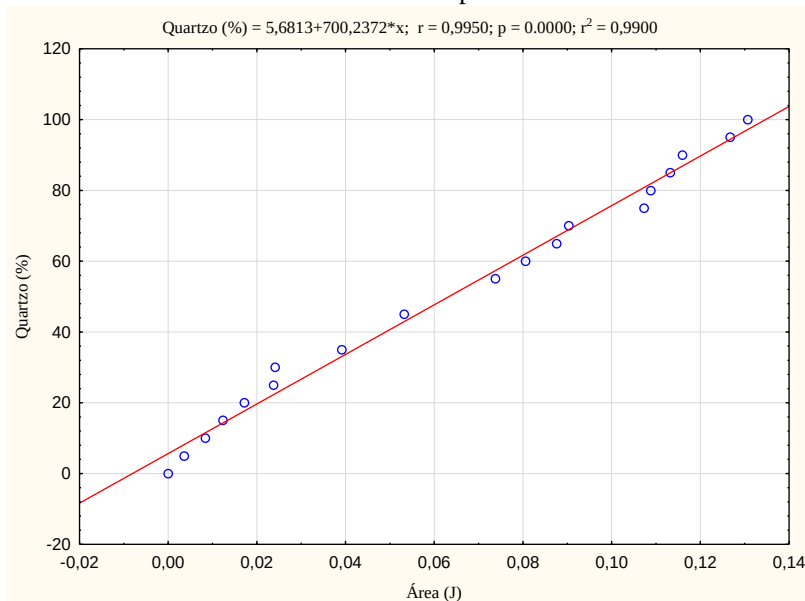


Fonte: Do Autor, 2017.

O R^2 (coeficiente de determinação) indica que a variação sofrida pela variável dependente é explicada pela variável independente em 98%. Observando a Tabela 15, percebe-se que o ensaio 9 apresentou área inferior ao ensaio 8, e o ensaio 11, área inferior ao 10. Esse fator pode ter influenciado no valor do R^2 . Todas as misturas foram feitas utilizando quartzo com tamanho médio de partículas de 25,42 μm , pois tal tamanho foi o que apresentou a melhor resposta térmica no estudo das condições operacionais. Porém, frações com menores tamanhos de partículas de quartzo podem ter constituído as misturas que apresentaram área menor do que o esperado. Como já citado, menores tamanhos de partículas geram menores picos. Assim, excluíram-se os dois pontos que podem ter influenciado no valor do R^2 .

O ajuste de um modelo linear simples entre a área do pico e o teor de quartzo com a exclusão dos pontos citados encontra-se na Figura 32.

Figura 30 – Valores observados e a equação de regressão ajustada excluindo dois pontos.



Fonte: Do Autor, 2017.

O coeficiente de correlação obtido foi de 0,995 e o R^2 (coeficiente de determinação) foi de 0,99. Ambos os valores são superiores aos obtidos sem a exclusão dos pontos. O modelo linear simples ajustado é: $\text{Quartzo (\%)} = 5,6813 + 700,2372 \cdot x$. Ou seja, essa equação será utilizada para determinação do teor de quartzo nas formulações de porcelanato que foram preparadas na etapa subsequente.

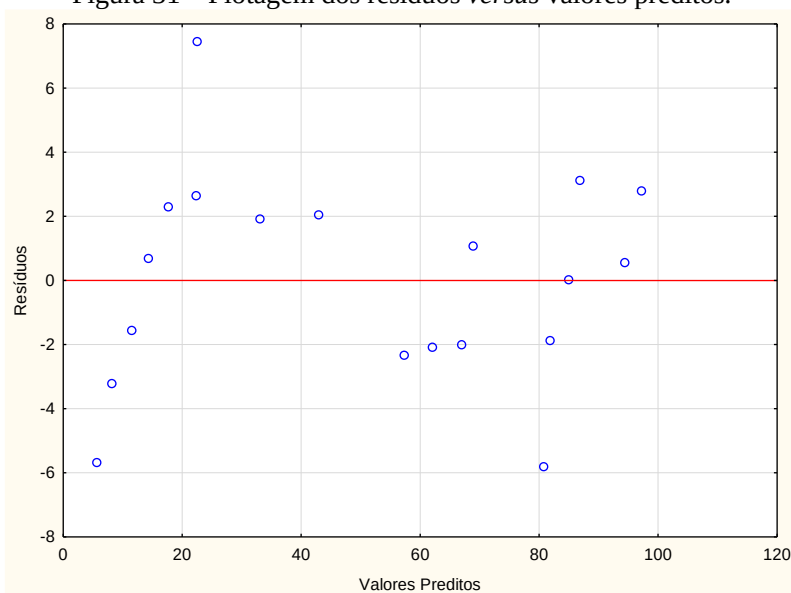
5.3.3 Análise de resíduos

Com a definição do modelo, deve-se realizar a análise dos resíduos, buscando verificar as suposições do modelo. Os pressupostos da análise de regressão linear simples (RLS) são a linearidade, a normalidade e a homocedasticidade dos resíduos (FERREIRA, 2013). A hipótese de linearidade define que a relação entre as variáveis analisadas deve ser linear, já o pressuposto de normalidade estabelece que os valores de Y são normalmente distribuídos para cada valor de X. A hipótese de homocedasticidade estabelece que os resíduos ou erros são realizações de

uma variável aleatória independente e normalmente distribuída, com média zero e variância constante (NAGHETTINI, 2007).

A suposição de variância constante ou homogeneidade de variância e verificação de que o modelo de regressão ajustado é adequado aos dados é realizada facilmente por meio dos gráficos dos resíduos *versus* variáveis independentes ou resíduos *versus* valores preditos. Quando os pontos estão distribuídos aleatoriamente em torno de uma reta horizontal que passa pela origem, sem qualquer padrão, há indicação de variância constante e de que o modelo ajustado é adequado (GAZOLA, 2002). A Figura 33 apresenta tal gráfico para o modelo em estudo.

Figura 31 – Plotagem dos resíduos *versus* valores preditos.



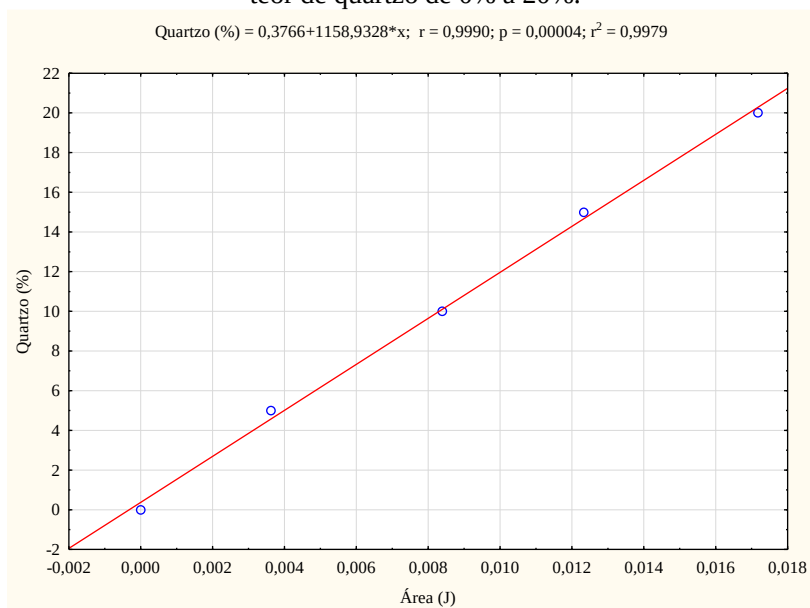
Fonte: Do Autor, 2017.

A Figura 33 apresenta os pontos distribuídos aleatoriamente em torno da linha que passa pela origem a partir do valor predito 20, ou seja, a partir de 20% de teor de quartzo. De 0 a 20, os pontos seguem um padrão, uma tendência. Essa disposição dos pontos indica que a suposição de variância constante é razoável a partir de 20% de quartzo. Porém, indica uma escolha não adequada da forma da equação matemática. Analisando a equação de regressão obtida, apresentada na Figura 33, percebe-se que o coeficiente linear é igual a 5,6813, ou seja, para uma

área de pico igual a 0, o teor de quartzo será de 5,6813%. Essa observação confirma que a equação encontrada não é adequada.

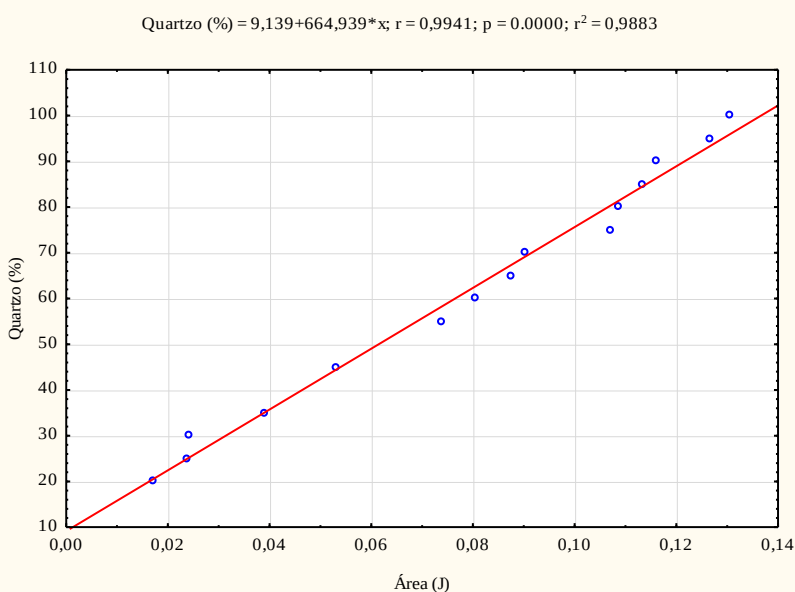
Como visto, não é apropriado empregar uma equação de regressão para determinar o teor de quartzo de 0% a 100%. Portanto, visando um modelo ajustado que seja adequado aos dados, obtiveram-se duas equações de regressão. A primeira equação, mostrada na Figura 34, é referente ao teor de quartzo entre 0% e 20% e a segunda equação (Figura 35), refere-se a faixa entre 20% e 100% de quartzo.

Figura 32 – Valores observados e a equação de regressão ajustada para o teor de quartzo de 0% a 20%.



Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 33 – Valores observados e a equação de regressão ajustada para o teor de quartzo de 20% a 100%.

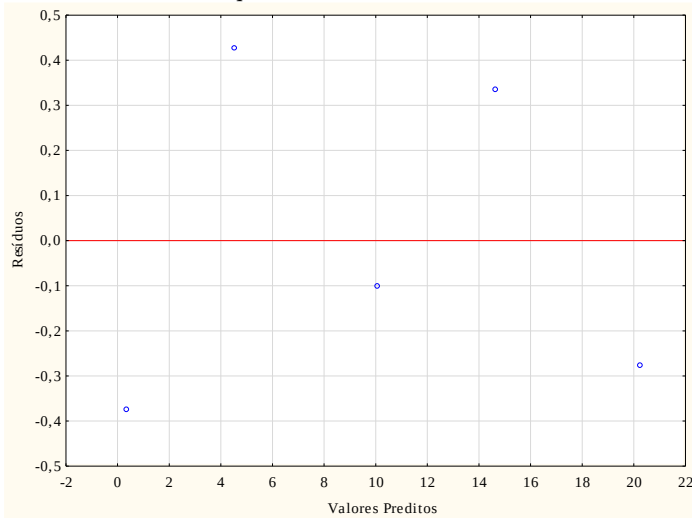


Fonte: Do Autor, 2017.

O coeficiente de correlação obtido para um modelo linear simples entre a área do pico e o teor de quartzo entre 0% e 20% foi de 0,999 e o R^2 (coeficiente de determinação) foi de 0,9979. Para um modelo linear simples entre a área do pico e o teor de quartzo entre 20% e 100%, o coeficiente de correlação obtido foi de 0,994 e o R^2 foi de 0,9883. Analisando a equação de regressão obtida entre a área do pico e teor de quartzo entre 0 e 20%, apresentada na Figura 34, percebe-se que o coeficiente linear é igual a 0,3766, ou seja, para baixos teores de quartzo, essa equação é mais adequada do que a encontrada inicialmente.

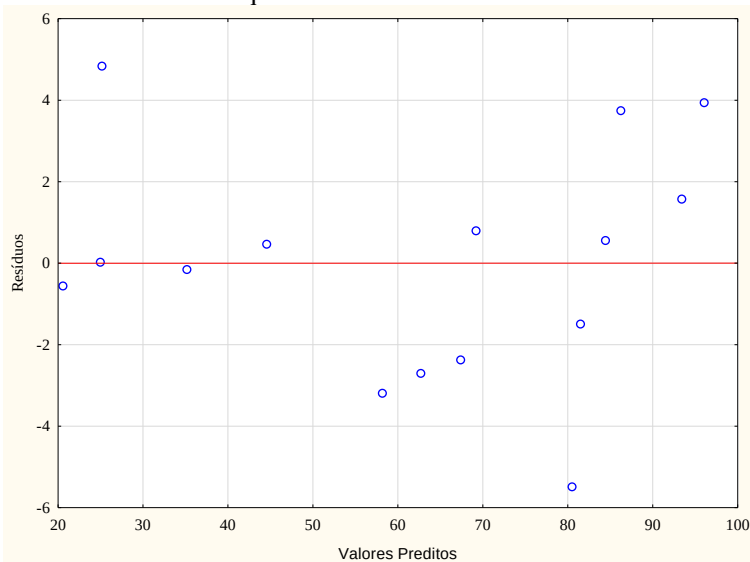
Com a definição dos modelos, realizou-se a análise dos resíduos para verificar suas suposições. As Figuras 36 e 37 apresentam os gráficos dos resíduos *versus* valores preditos para averiguar a suposição de variância constante ou homogeneidade de variância e verificação de que o modelo de regressão ajustado é adequado aos dados.

Figura 34 – Plotagem dos resíduos versus valores preditos para o teor de quartzo de 0% a 20%.



Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 35 – Plotagem dos resíduos versus valores preditos para o teor de quartzo de 20% a 100%.

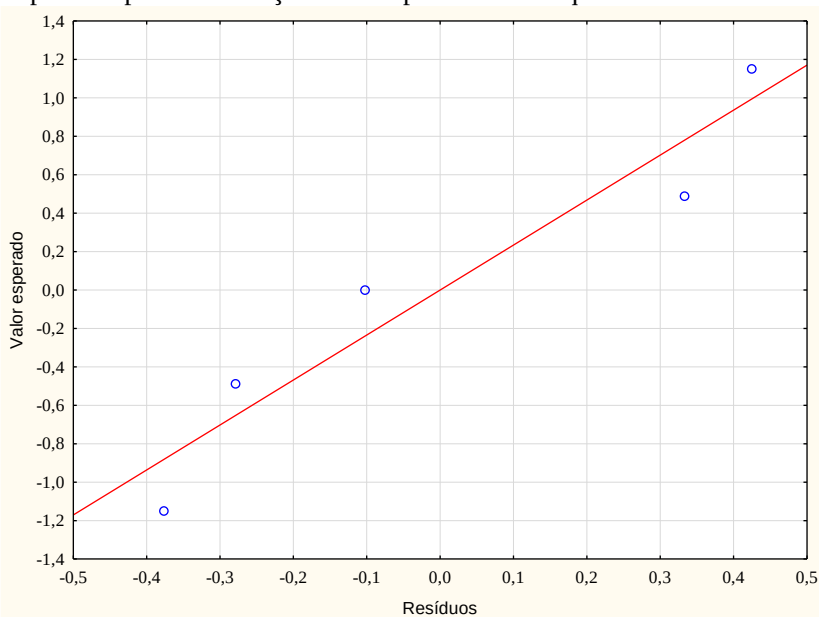


Fonte: Do Autor, 2017.

As Figuras 36 e 37 apresentam os pontos distribuídos aleatoriamente em torno da linha que passa pela origem. Essa disposição dos pontos indica que as suposições de variâncias constantes é razoável e indica uma escolha adequada da forma das equações matemáticas.

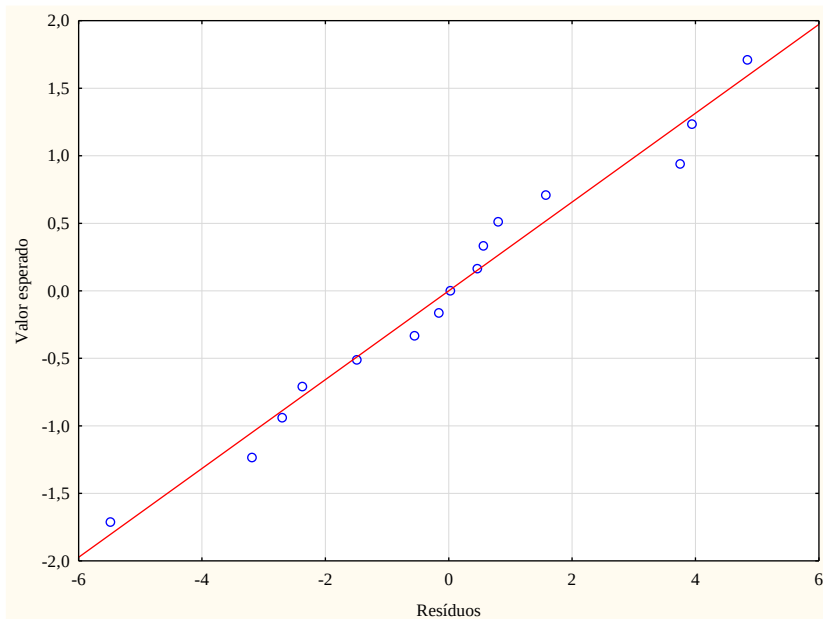
A normalidade dos erros pode ser verificada por meio de gráficos construídos pelos resíduos ordenados *versus* os respectivos valores teóricos da distribuição normal, sendo que os pontos se distribuem em torno de uma linha (GAZOLA, 2002). As Figuras 38 e 39 apresentam os gráficos de normalidade para os modelos estudados. Percebe-se que os pontos estão dispostos em uma linha reta, indicando a normalidade dos erros.

Figura 36 – Normalidade. Plotagem dos resíduos *versus* valores esperados pela distribuição normal para o teor de quartzo de 0% a 20%.



Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 37 – Normalidade. Plotagem dos resíduos *versus* valores esperados pela distribuição normal para o teor de quartzo de 20% a 100%.



Fonte: Do Autor, 2017.

5.3.4 Análise de variância

As equações obtidas apenas estabelecem uma relação funcional entre a variável dependente e a variável independente para representar o fenômeno em estudo. Portanto, a simples obtenção da equação estimada não responde se a variação da variável independente influencia significativamente na variação da variável dependente. Para obter essa resposta, é necessário realizar um teste estatístico para as estimativas dos coeficientes da equação de regressão. Para isso, pode ser realizado o teste F da análise de variância. A estatística F testa as seguintes hipóteses: $H_0: \beta_1 = 0$ versus $H_1: \beta_1 \neq 0$. Como regra de decisão, para $F_{\text{calc}} \geq F_{\text{tab}}$, rejeita-se H_0 (NAGHETTINI, 2007).

Então, realizou-se uma análise de variância dos dados observados em função dos modelos propostos. As Tabelas 16 e 17 apresentam os resultados.

Tabela 16 – Análise de variância para o teor de quartzo de 0% a 20%.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	F calculado	F tabelado	Valor-p
Regressão	1	1101,042	4,67	0,000000
Residual	13			

Fonte: Do Autor, 2017.

Tabela 17 – Análise de variância para o teor de quartzo de 20% a 100%.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	F calculado	F tabelado	Valor-p
Regressão	1	1435,567	10,13	0,000040
Residual	3			

Fonte: Do Autor, 2017.

Como se observa nas Tabelas 16 e 17, o valor de F calculado é de 1101,042 para o teor de quartzo entre 0% e 20% e 1435,567 para o teor de quartzo entre 20% e 100%, sendo que o valor de F tabelado é 4,67 e 10,13, respectivamente. Ou seja, os valores de F tabelados são muito menores, confirmando a significância dos modelos. Outro método que pode ser utilizado para avaliar a significância é por meio do Valor-p. Conforme mostram as Tabelas 16 e 17, ele é inferior a 0,05, o que reforça a afirmação anterior.

5.4 QUANTIFICAÇÃO DE QUARTZO NAS FORMULAÇÕES DE PORCELANATO

Por meio do método de Rietveld e análise racional, constatou-se que as matérias-primas caulim e feldspato potássico utilizadas nas formulações contêm quartzo. A Tabela 18 apresenta as formulações de porcelanato estudadas com a quantidade de quartzo indicada por análise racional.

Tabela 18 – Formulações de porcelanato com o exato teor de quartzo.

Formulação	Caulim (%)	Feldspato (%)	Quartzo (%)
1	48,70	40,00	11,30
2	46,75	37,34	15,91
3	41,88	37,34	20,80

Fonte: Do Autor, 2017.

A Tabela 19 mostra os resultados dos ensaios de ATD e o teor de quartzo obtido por meio das equações mostradas no item 5.3.3 para cada formulação e réplicas de amostragem.

Tabela 19 – Quantificação de quartzo das formulações por ATD.

Ensaio	Área (J/g)	Massa (g)	Área (J)	% de quartzo por ATD
1.1	0,1413	0,013670	0,001932	2,62
1.2	0,2608	0,012596	0,003285	4,18
1.3	0,2385	0,013939	0,003324	4,23
2.1	0,2470	0,013686	0,003380	4,29
2.2	0,4157	0,013319	0,005537	6,79
2.3	0,2000	0,013252	0,002650	3,45
3.1	0,6335	0,012908	0,008177	9,85
3.2	0,6538	0,012913	0,008443	10,16
3.3	0,5665	0,013270	0,007517	9,09

Fonte: Do Autor, 2017.

De acordo com a Tabela 19, as áreas dos picos referentes à transição de fase do quartzo- α para quartzo- β em todas as formulações são inferiores a 0,017173 J. Ou seja, o teor de quartzo das amostras é inferior a 20%. Portanto, utilizou-se a equação de regressão obtida para o teor de quartzo entre 0 e 20% ($0,3766 + 1158,9328 \cdot x$). Ratificando que o valor de x é o valor da área em J.

A Tabela 20 apresenta os resultados do test-T, utilizado para comparação dos valores das médias entre a quantidade teórica de quartzo adicionada à formulação e a quantidade determinada por ATD.

Tabela 20 – Test-T aplicado para comparação dos valores das médias de teor de quartzo determinado por ATD e da quantidade teórica.

	% de quartzo	Média	Desvio Padrão	t	p
F1	Via ATD (μ_1)	3,68	0,9154	-14,4236	0,00477 2
	Teórico (μ_2)	11,3	0,0000		
F2	Via ATD (μ_1)	4,85	1,7393		

	Teórico (μ_2)	15,91	0,0000	-11,0189	0,00813 6
Tabela 21 – test-T aplicado para comparação dos valores das médias de teor de quartzo determinado por ATD e da quantidade teórica (continuação).					
	% de quartzo	Média	Desvio Padrão	t	p
F	Via ATD (μ_1)	9,70	0,5520		
3	Teórico (μ_2)	16,90	0,0000	-34,8228	0,00082 4

Fonte: Do Autor, 2017.

Na Tabela 20, observa-se que a formulação 1 apresentou, em média, 3,68% de quartzo quantificado por ATD, com um desvio padrão médio de 0,9190. A formulação 2, apresentou, em média, 4,85% de quartzo, com o maior desvio padrão médio das formulações, 1,7393. A média de quartzo da formulação 3 foi de 9,70, sendo que esta apresentou o menor desvio padrão médio das formulações, 0,5520. Tais desvios se devem principalmente a preparação das amostras. Frações com menores tamanhos de partículas de quartzo podem ter constituído as misturas que apresentaram quantidade de quartzo inferior às demais réplicas.

Como mostra a Tabela 20, os valores de p para as três formulações são menores que 0,05. Por se tratar de testes bilaterais, divide-se os valores de p por 2 e, consequentemente, tais valores ficam ainda menores. Assim, há evidências estatísticas de que as médias são diferentes. O valor de t crítico é 4,303, sendo que os valores de t calculados para as três formulações são superiores a esse valor. Desta forma, rejeita-se a hipótese nula e deduz-se que as médias dos teores de quartzo quantificados por ATD são menores do que as médias dos teores de quartzo teóricos, em função dos valores de t serem negativos. Observa-se também que o maior valor de t é o da Formulação 3, -34,8228, ou seja, a média do teor de quartzo quantificado por ATD desta formulação foi a menor comparando com o valor teórico.

A Tabela 21 traz os resultados da quantificação de quartzo das formulações estudadas obtidas por meio do método de Rietveld. Ressalta-se que foi realizada a quantificação sem réplicas.

Tabela 221 – Teor de quartzo das formulações via método de Rietveld.		
Ensaio	% de quartzo (Rietveld)	% de quartzo (Teórico)

1.1	14,0	11,3
2.1	13,0	15,9

Fonte: Do Autor, 2017.

A Tabela 21 não apresenta o resultado do ensaio 3.1, pois o pico mais intenso em 50° não foi identificado, impossibilitando a quantificação do teor de quartzo. Percebe-se que os resultados por Rietveld ficaram mais próximos dos valores teóricos, quando comparados ao método proposto.

Com o intuito de comparar o teor de quartzo determinado por Rietveld e o teor de quartzo teórico, foi realizado um test-T, cujos resultados estão na Tabela 22.

Tabela 23 – Test-T aplicado para comparação dos valores das médias de teor de quartzo determinado por Rietveld e da quantidade teórica.

% de quartzo	Média	Desvio Padrão	t	GL	p
Rietveld (μ_1)	14,95	1,3506			
Teórico (μ_2)	12,15	1,2021	26,7143	1	0,02382

Fonte: Do Autor, 2017.

Como mostra a Tabela 22, o valor de p é 0,02382, inferior a 0,05. Dividindo esse valor por 2, por se tratar de um teste bilateral, o valor de p fica ainda menor. Assim, há evidências estatísticas de que as médias são diferentes. O valor de t crítico é 12,706, sendo que o valor de t calculado é 26,7143. Desta forma, rejeita-se a hipótese nula e conclui-se que a média do teor de quartzo quantificado por Rietveld é maior do que a média do teor de quartzo teórico, em função do valor de t ser positivo.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, estudou-se uma metodologia para determinar o teor de quartzo em formulações de porcelanato por análise térmica diferencial.

Por meio de métodos estatísticos, determinou-se que os efeitos tamanho de partícula e massa foram estatisticamente significativos sobre a variável resposta (área do pico de transformação do quartzo- α para quartzo- β). O fator tamanho de partícula foi o que influenciou de forma mais significativa, atingindo um efeito estimado de 5,560. O efeito estimado do fator massa foi de 4,245.

Observou-se, nas superfícies de resposta, que para os ensaios de ATD, a área do pico de conversão de fase do quartzo- α para quartzo- β aumentou com o aumento do tamanho de partícula e da massa e, de forma pouco significativa, com o aumento da taxa de aquecimento.

Estabeleceu-se que a melhor condição experimental para determinação de quartzo se trata do ensaio 8, que apresenta tamanho de partícula de 25,4 μm , massa de 13 mg e taxa de aquecimento de 15°C/min.

O modelo linear simples ajustado: Quartzo (%) = 5,6813 + 700,2372*x, obtido por meio dos ensaios de ATD das misturas de alumina e quartzo (0-100)%, não é apropriado. Tal verificação foi realizada mediante o gráfico dos resíduos *versus* valores preditos.

Buscando um modelo ajustado adequado aos dados, obtiveram-se duas equações de regressão. A primeira equação, quartzo (%) = 0,3766+1158,9328*x, é referente ao teor entre 0% e 20% e a segunda equação, quartzo (%) = 9,139+664,939*x, refere-se a faixa entre 20% e 100% de quartzo.

As três formulações de porcelanato estudadas apresentaram, nos ensaios de ATD, áreas dos picos referentes à transição de fase do quartzo inferiores a 0,017173 J. Ou seja, o teor de quartzo das amostras foi inferior a 20%. Utilizou-se então a equação de regressão quartzo (%) = 0,3766 + 1158,9328*x para determinar o teor de quartzo das misturas.

Os teores de quartzo quantificados por Rietveld ficaram mais próximos dos valores de quartzo teóricos das formulações de porcelanato quando comparados aos teores determinados por ATD. Porém, o test-T mostrou que as médias dos teores de quartzo quantificados por ATD são menores do que as médias dos teores de quartzo teóricos e que a média do teor de quartzo quantificado por Rietveld é maior do que a média do teor de quartzo teórico.

Embora o método proposto apresente resultados estatisticamente diferentes do esperado, um dos métodos já utilizado pelos pesquisadores

– Rietveld, também apresentou diferença estatística. A quantificação por ATD possui como vantagens, em relação ao método citado e a outros métodos utilizados: facilidade na preparação de amostra, na realização do ensaio e na utilização da equação para finalmente obter o teor de quartzo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se para trabalhos futuros:

- Avaliar o efeito do tipo de cadinho sobre a resposta térmica da curva de análise térmica diferencial do quartzo;
- Determinar uma curva de calibração (equação de regressão linear simples) para misturas de uma formulação de porcelanato com quartzo de 0% a 100%;
- Utilizar um equipamento de DSC clássico para aplicar a metodologia proposta neste trabalho.

REFERÊNCIAS

ABADIR, M.f.; SALLAM, E.h.; BAKR, I.m.. Preparation of porcelain tiles from Egyptian raw materials. **Ceramics International**, Cairo, v. 28, n. 3, p.303-310, mar. 2002.

ABCERAM. **CERÂMICA NO BRASIL - Considerações Gerais**. 2015. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br/site/>>. Acesso em: 04 nov. 2015.

ALBERO, J.I. Amorós. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial: Parte II: A Compactação. **Cerâmica Industrial**, Castellón, v. 6, n. 5, p.14-20, dez. 2000.

ALVES, Helton José. **Efeito da porosidade sobre o machamento de porcelanato polido**. 2009. 183 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

ANFACER - **Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias E Congêneres**. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br/site/>>. Acesso em: 10 nov. 2016.

ATKINS, Peter William; JONES, Loretta. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BASTOS, Isadora Tairinne de Sena. **Difração de raios X por policristais: uma ferramenta para caracterização e determinação estrutural do protótipo de fármaco LASSBio-1755**. 2014. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Física, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

BERNASCONI, A. et al. Feldspar and firing cycle effects on the evolution of sanitary-ware vitreous body. **Ceramics International**, ., v. 40, n. 5, p.6389-6398, nov. 2013.

BERTO, Arnaldo Moreno. Adequação das Propriedades de Tintas e Esmaltes aos Sistemas de Aplicação e Técnicas Decorativas: Parte I:

Esmaltação. **Cerâmica Industrial**, Castellón, v. 5, n. 5, p.11-18, out. 2000.

BIFFI, Giovanni. **O grês porcelanato**: manual de fabricação e técnicas de emprego. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil, 2002.

BITTENCOURT, Eduardo L.; BENINCÁ, Emerson. Aspectos Superficiais do Produto Grês Polido. **Cerâmica Industrial**, Urussanga, v. 4, n. 7, p.40-46, ago. 2002.

BNDES. **Panorama do setor de revestimentos cerâmicos no Brasil**.

2013. Disponível em:

<http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/setorial/Informe_26.pdf>. Acesso em: 04 nov. 2015.

BORBA, Cristina Doneda Gomes de et al. Estudo de Matérias Primas Fundentes. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 01, n. 01, p.34-39, abr. 1996.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P.. Aspectos teóricos e práticos sobre a resistência mecânica de porcelanas. **Cerâmica**, Porto Alegre, v. 50, n. 314, p.145-155, jan. 2004.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P.. Microestrutura e propriedades de porcelanas. **Cerâmica**, Porto Alegre, v. 50, n. 316, p.291-299, jan. 2004.

BRITO, Jorge Ferreira. **Produção de grês porcelanato a partir de matérias-primas do estado da bahia**. 209. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Salvador, 2009.

CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G.. **Ciência e Engenharia de Materiais**: Uma Introdução. 8. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2013.

CARTY, William M.; PINTO, Brian M.. Effect of Filler Size on the Strength of Porcelain Bodies. **Materials & Equipment/whitewares**:

Ceramic Engineering and Science Proceedings, Hoboken, v. 23, n. 2, p.95-105, mar. 2002.

CAVALCANTE, Patrícia Maria Tenório. **Estudo da Resistência a Manchas no Grés Porcelanato Polido**. 2004. 170 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

COELHO, Antonio C. Vieira; SANTOS, Pêrsio de Souza. ARGILAS ESPECIAIS: O QUE SÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p.146-152, ago. 2006.

COELHO, C.; HOTZA, D.; ROQUEIRO, N. e SCOPEL, C. A. **Quantitative mineralogical analysis of ceramic raw materials: An alternative approach**. *Journal Of Materials Science Letters*. n.20, p.1041 – 1042, 2001.

COELHO, Claudio. **Quantificação de Fases Mineralógicas de Matérias-Primas Cerâmicas**. 2002. 92 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

CONCEIÇÃO, Claudinei Genésio da. **ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AQUECIMENTO ULTRARRÁPIDO E CONVENCIONAL NA QUEIMA DE PORCELANATO**. 2014. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

DANA, James D; HURLBUT, Cornelius S. **Manual de Mineralogia**: Livros Técnicos. Rio de Janeiro: SA, 1974. 642 p.

DE NONI JUNIOR, Agenor. **Estudo das Propriedades Mecânicas de Porcelanato através da Avaliação de Tensões Residuais Microscópicas e Macroscópicas Originadas Durante a Etapa de Resfriamento do Ciclo de Queima**. 2007. 125 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

DENARI, Gabriela Bueno. **Contribuições ao ensino de análise térmica**. 2013. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

DUBRAWSKI, J.v.. The effect of particle size on the determination of quartz by differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, Wallsend, v. 120, n. 15, p.257-260, out. 1987.

DUBRAWSKI, J.v.; WARNE, S.st.j.. The application of differential scanning calorimetry to mineralogical analysis. **Thermochimica Acta**, Wallsend, v. 107, n. 15, p.51-59, out. 1986.

DUTRA, Ricardo Peixoto Suassuna. **Efeito da velocidade de aquecimento nas propriedades de produtos de cerâmica estrutural**. 2007. 138 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

ENERGIA, Ministério de Minas e. **ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO SETOR DE TRANSFORMAÇÃO DE NÃO METÁLICOS**. 2013. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/>>. Acesso em: 04 nov. 2015.

FERNANDES, J. P. C. et al. Monoqueima de porcelanas esmaltadas em forno de micro-ondas. **Cerâmica**, São Carlos, v. 59, n. 352, p.545-550, jan. 2013.

FERREIRA, Maria Cristina Campos dos Santos. **Modelos de Regressão: uma aplicação em Medicina Dentária**. 2013. 143 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Estatística, Matemática e Computação, Universidade Aberta, Lisboa, 2013.

FLEIG, Jürgen; MAIER, Joachim. Finite-Element Calculations on the Impedance of Electroceramics with Highly Resistive Grain Boundaries: I, Laterally Inhomogeneous Grain Boundaries. **Of The American Ceramic Society**. Stuttgart, p. 3485-3493. jan. 1999.

GALLAGHER, Patrick K.. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and Practice**. Amsterdam: Elsevier, 1998. 1 v.

GAZOLA, Sebastião. **CONSTRUÇÃO DE UM MODELO DE REGRESSÃO PARA AVALIAÇÃO DE IMÓVEIS**. 2002. 104 f.

Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

GILL, Pooria; MOGHADAM, Tahereh Tohidi; RANJBAR, Bijan. Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience. **Journal Of Biomolecular Techniques**. Tehran, p. 167-193. dez. 2010.

GOMES, Celso Figueiredo. **Argilas: O que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

HUTCHINGS, I.m. et al. Porcelain tile microstructure: implications for polishability. **Journal Of The European Ceramic Society**. Cambridge, p. 1035-1042. fev. 2005.

INSTITUTO DE QUÍMICA. UNESP. CARLOS DE OLIVEIRA PAIVA SANTOS. **APLICAÇÕES DO MÉTODO DE RIETVELD E POTENCIALIDADES DO MÉTODO DE SCARLETT-MADSEN**. Disponível em:

<http://labcacc.net.br/MR_LabCACC/Referencias/aplicacoes_MR/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf>. Acesso em: 03 mar. 2017.

IONASHIRO, Giolito Massao. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. Araraquara: Giz Editorial, 2004.

KE, Shanjun et al. Effect of microstructure on cutting processability of porcelain tile subjected to different firing cycles. **Ceramics International**, Guangzhou, v. 39, n. 7, p.7943-7949, set. 2013.

KNAPEK, Michal et al. Study of microcracking in illite-based ceramics during firing. **Journal Of The European Ceramic Society**. P. 1-6. set. 2015.

KOGEL, Jessica Elzea et al. **Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses**. 7. ed. Richmond: Sme, 2006. 1548 p.

LENGLER, Hélio Costet de Mascheville; VICENZI, Juliane; BERGMANN, Carlos Pérez. Caracterização Comparativa de Fundentes para Emprego na Indústria Cerâmica. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 4, n. 14, p.14-23, ago. 2009.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - Uma Introdução. **Química Nova**, v.22, n.1, p.104- 109, 1999.

MATTEUCCI, F; DONDI, M; GUARINI, G. Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, Faenza, v. 28, n. 8, p.873-880, mar. 2002.

MELCHIADES, Fabio Gomes. **Estudo comparativo entre as tecnologias via úmida e via seca para a preparação de massa de porcelanatos**. 2011. 214 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Centro de Ciências Exatas e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

MORAES, Marcio Luiz Varella Nogueira de. **Aproveitamento de resíduo de beneficiamento de caulim na produção de porcelanato cerâmico**. 2007. 153 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MOTHÉ, Cheila Gonçalves; AZEVEDO, Aline Damico de. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Ieditora, 2002.

MOTTA, José Francisco Marciano et al. As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte II: Os Minerais Industriais e as Massas da Cerâmica Tradicional. **Cerâmica Industrial**, Rio Claro, v. 7, n. 14, p.33-40, jan/fev. 2002.

NAGHETTINI, Mauro; PINTO, Éber José de Andrade. **Hidrologia Estatística**. Belo Horizonte: Cprm, 2007. 552 p.

NETZSCH. **Princípio Funcional de um fluxo de calor DSC**. Disponível em: <<https://www.netzsch-thermal->

analysis.com/pt/landing-pages/principio-funcional-de-um-fluxo-de-calor-dsc/>. Acesso em: 10 nov. 2015.

NORTON, Frederick Harwood. **Introdução à Tecnologia Cerâmica**. São Paulo: Blücher, 1973.

NORTON, G.a.. The determination of quartz using differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 6, n. 2, p.295-304, jun. 1994.

OLIVEIRA, Antonio Pedro Novaes de. Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 3, n. 3, p.34-41, jun. 1998.

OLIVEIRA, Helder J.; LABRINCHA, João A.. Esmaltes e Engobes para Monoporosa. **Cerâmica Industrial**, Aveiro, v. 2, n. 7, p.25-29, mar. 2002.

PÉREZ, J.m.; ROMERO, M.. Microstructure and technological properties of porcelain stoneware tiles moulded at different pressures and thicknesses. **Ceramics International**, Madrid, v. 1, n. 40, p.1365-1377, jan. 2014.

RADO, Paul. **Introducción a la tecnología de la cerámica**. Barcelona: Ediciones Omega, S.a, 1990.

SÁNCHEZ, E. et al. Porcelain tile microstructure: Implications for polished tile properties. **Journal Of The European Ceramic Society**. Castellón, p. 2533-2540, jul. 2005.

SÁNCHEZ, E. et al. Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. **Ceramics International**, Castellón, v. 36, n. 3, p.831-845, abr. 2010.

SANTOS, Carla Margarete Ferreira dos. **QUANTIFICAÇÃO DE FASES ARGILOMINERAIS EM MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS PELO MÉTODO DE RIETVELD**. 2013. 152 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2 ed. v. 3 São Paulo: E. Blücher, 1992.

SELLI, N.T. Development of anorthite based white porcelain stoneware tile compositions. **Ceramics International**, Bozuyuk, v. 41, n. 6, p.7790-7795, jul. 2015.

SILVA, Andre L. da et al. Effect of reduction of thickness on microstructure and properties of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, Florianópolis, v. 40, n. 9, p.14693-14699, set. 2014.

SILVA, Andréia Souto da. **Avaliação da secagem do bagaço de Cajá usando planejamento fatorial composto central**. 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2ª ed. São Paulo: Blucher, v.1. 1989.

SOUZA, Antonio José de. **Estudo da substituição de fundente natural por resíduo de rocha ornamental em massa cerâmica para piso vitrificado**. 2008. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2008.

SOUZA, Rafael Gonçalves de. **ESTUDO DA RETIFICAÇÃO COM PONTA ÚNICA DE GRÊS PORCELANATO NO REGIME FRÁGIL**. 2013. 153 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

STUBNA, Igor; TRNÍK, Anton; VOZÁR, Libor. Thermomechanical analysis of quartz porcelain in temperature cycles. **Ceramics International**, Nitra, v. 33, n. 1, p.1287-1291, abr. 2006.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: Blucher, 1970.

WEBMINERAL. **Mineralogy Database**. Disponível em:
<<http://www.webmineral.com>>. Acesso em: 29 jul. 2015.