

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PRÓ-REITORIA ACADÊMICA – PROACAD
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM**

MATEUS LOCKS

**ESTUDO DO EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DE FELDSPATO
POR BASALTO EM COMPOSIÇÃO PORCELÂNICA**

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

Orientador: Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo

Coorientador: Profa. Dra. Sabrina Arcaro

**CRICIÚMA
2020**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

L816e Locks, Mateus.

Estudo do efeito da substituição de feldspato por basalto em composição porcelânica / Mateus Locks. - 2020.

88 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2020.

Orientação: Oscar Rubem Klegues Montedo.

Coorientação: Sabrina Arcaro.

1. Feldspato. 2. Basalto. 3. Basalto - Composição. 4. Cerâmica - Composição. 5. Revestimento em cerâmica. - I. Título.

CDD 23. ed. 620.14

Bibliotecária Elisângela Just Steiner - CRB 14/1576
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Mateus Locks

Estudo do efeito da substituição de feldspato por basalto em composição porcelânica.

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 – PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 18 de dezembro de 2020.

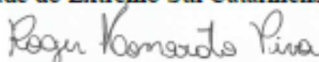
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Eduardo Junca
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Roger Honorato Piva
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia - UFRB

A meu pai Adair Locks.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela saúde do corpo e do espírito.

Ao PROSUC – CAPES pelo auxílio financeiro e à UNESC pela estrutura disponibilizada durante o curso.

A CAPES bolsa cedida para realização deste mestrado

A Empresa SBM – Sul Brasileira de Mineração, por abrir as portas e nos deixar analisar possíveis soluções para suas operações.

Ao nobre orientador, exemplo de pessoa a ser seguida, Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo, que além da orientação e incentivo neste trabalho, também muito me ouviu e canalizou excelentes conselhos para vida, muito obrigado!!!!

A minha coorientadora, Prof. Dra. Sabrina Arcaro pelo otimismo e conhecimento transmitido.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM/ UNESC.

Aos meus pais Adair Locks e Marlene Fernandes, por todos os ensinamentos da vida, suas orações, pensamentos e perseverança para mim transmitidos, muito obrigado!

A minha esposa Isabela Vieira Locks pela ajuda, companheirismo e motivação nos momentos mais difíceis.

Ao meu filho Augusto que me permite enxergar o mundo com muito mais simplicidade.

Ao meu Tio José Locks por me transmitir valores e ensinamentos para vida.

Aos meus sobrinhos, irmãos, cunhadas, cunhado e, em especial minha irmã Daiane Fernandes Locks que além de ajudar a me criar é fiel aos objetivos da família.

A minha segunda família, meus sogros Vanderlei e Nuncya, e também meus cunhados por toda a ajuda e apoio cedido.

Aos meus colegas e amigos do mestrado, em especial Kamila Rodrigues da Silva, e Franciele Burato por toda parceria e amizade durante todo o mestrado.

Aos meus amigos em especial a André Dacoregio Crema, e Guilherme Milanez Preis pela ajuda neste mestrado e parceria da vida.

Aos meus amigos de trabalho do grupo SETEP, pela grande parceria e ensinamento diário.

A todos que de alguma forma me ajudaram a realizar esse sonho.

“O único lugar em que o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”

(Albert Einstein)

RESUMO

O Brasil possui destaque no mercado mundial no setor de revestimento cerâmico, que demanda alta quantidade de matérias-primas, em especial o feldspato, matéria-prima escassa, nobre e de alto custo, que em composições porcelânicas, por exemplo, podem estar presentes na proporção de 35 a 55%. A procura por materiais alternativos na área cerâmica tem se intensificado. Em estudos preliminares percebeu-se a possibilidade de utilização de basalto na substituição parcial ou total de feldspatos em massas porcelânicas. Desta forma, o objetivo deste trabalho é estudar os efeitos causados pela substituição de feldspato por basalto em composições cerâmicas na porosidade, resistência à flexão e deformação pirolástica. O desenvolvimento do estudo foi dividido em três etapas, sendo a primeira a caracterização do basalto. Na segunda etapa foi avaliado, além da composição de referência sem substituição, outras 3 formulações cerâmicas com três teores de substituição (50, 75 e 100%) de feldspato por basalto. Foi efetuado um planejamento experimental fatorial completo 2^2 com um ponto central em duplicata. As temperaturas para queima dos corpos foram de 1200, 1220 e 1240 °C, definidas por dilatométria óptica. Já na etapa 3, o efeito da substituição de feldspato por basalto na deformação plástica de corpos cerâmicos foi analisado por meio de fleximetria óptica. Destaca-se do FRX do basalto a presença de materiais fundentes como ferro (9,35%), sódio (3,14%) e potássio (0,7%). Em relação a porosidade, existe a tendência de aumento com o aumento de temperatura e com a substituição de feldspato por basalto. A resistência à flexão é fortemente influenciada pela temperatura, apesar de o nível de substituição também interferir no resultado, existe uma tendência de aumento da resistência com o aumento da temperatura de queima. Em relação à fleximetria, é possível observar que a amostra C2 com 75% de substituição e C3 com 100% deformaram menos a altas temperaturas do que as demais composições, além de ter retardado o início da deformação. Este efeito se dá provavelmente por causa da menor quantidade de fase vítrea residual no resfriamento. Confirmou-se, assim, a viabilidade técnica da incorporação de basalto em massas porcelânicas apesar da tendência de aumento de porosidade, foi observado o aumento da resistência à flexão e a diminuição de absorção de água classificando as diferentes formulações em grês, semi-grês e semi-poroso segundo norma NBR 13818:1997. As massas com alta substituição de basalto possuem comportamento mais estável do que a formulação de referência.

Palavras-chave: Basalto. Composição cerâmica. Fleximetria óptica.

ABSTRACT

Brazil stands out on the world's ceramic sector market and demands a high quantity of raw materials, especially feldspar that is scarce, noble and expensive, making up from 35 to 55% of the composition of porcelain. The search for alternative materials in the ceramic industry has intensified. Preliminary data suggests the possibility of using basalt for partial or total replacement of feldspar in porcelain masses. Thus, the objective of this study is to assess the effects of the substitution of feldspar with basalt in ceramic compositions in the porosity, flexural strength and pyroplastic deformation. The study was divided into three stages, the first being the characterization of basalt. In the second stage, three ceramic formulations with different proportions of feldspar to basalt substitutions (50, 75 and 100%) and one reference composition (without substitution) were evaluated. A complete 2² factorial experimental design was carried out with a central point in duplicate. The burning temperatures were 1,200, 1,220 and 1,240 °C, defined by optical dilatometry. In step three, the effects of replacing feldspar with basalt on the plastic deformation of ceramic bodies were analyzed using optical fleximetry. Basalt X-Ray fluorescence analysis indicates the presence of fluxing materials such as iron (9.35%), Magnesium (4.08%) sodium (3.14%) and potassium (0.7%). A tendency of an increase in porosity was seen along with the increase in temperature and substitution of feldspar with basalt. The porosity in composition C1 (50% substitution) at 1200°C is 19.28 ± 2.85%, while porosity in composition C3 (100% substitution) is 22.17 ± 0.70% at 1240 °C. Flexural strength is strongly influenced by temperature, although the level of substitution also interferes with the results. For the C1 composition at 1200 and 1240 °C, a flexural strength of 11.08 ± 0.56 and 22.19 ± 1.88 MPa was found, respectively. Regarding fleximetry, it was observed that samples C2 and C3 with 75% and 100% substitutions respectively, deformed less in high temperatures than the other compositions, in addition to showing a delay in the beginning of the deformation process. This effect is probably due to the lower amount of residual glass phase in cooling. The technical feasibility of incorporating basalt in ceramic masses was confirmed. Despite the tendency to increase porosity, the tests also showed a decrease in water absorption and an increase in bending strength. The masses with high substitution of basalt have a more stable behavior than the reference formulation.

Keywords: Basalt. Ceramic composition. Optical fleximetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma genérico do processo de fabricação cerâmica...	28
Figura 2 - Jazida de basalto morro do Maracajá.....	35
Figura 3 - Fluxograma extração e beneficiamento de rochas.....	36
Figura 4 - Pó de basalto.....	41
Figura 5 - Caracterização do basalto - Etapa 1.....	42
Figura 6 - Obtenção e caracterização das composições - Etapa 2.....	44
Figura 7 - Granulometria a laser do basalto.....	52
Figura 8 - Retração linear do basalto obtida por microscopia de aquecimento.....	53
Figura 9 - Difração de raios X do basalto.....	55
Figura 10 - Retração linear em função da temperatura das formulações.....	58
Figura 11 - Retração em função do patamar de queima das formulações C1 e C3 na temperatura T1 de 1200 °C.....	59
Figura 12 - Retração em função do patamar de queima das formulações C1 e C3 na temperatura T3 de 1240 °C.....	60
Figura 13 - Retração em função do patamar de queima da formulação C2 na temperatura T2 de 1220 °C.....	61
Figura 14 - Retração em função do patamar de queima da formulação C0 na temperatura T2 de 1220 °C.....	62
Figura 15 - Difratogramas de raios X das formulações estudadas.....	63
Figura 16 - Micrografias (MEV) das amostras estudadas fraturadas após a queima.....	66
Figura 17 - Gráfico de superfície da absorção de água das formulações.....	69
Figura 18: Diagrama de Pareto da absorção de água.....	70
Figura 19 - Gráfico de valores médios da porosidade em função da temperatura.....	72
Figura 20 - Gráfico da superfície de resposta da resistência à flexão das formulações estudadas.....	75
Figura 21 - Fleximetria óptica das formulações estudadas.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de revestimentos cerâmicos quanto à absorção de água.	31
Tabela 2 - Classificação das rochas basálticas após a britagem.	40
Tabela 3 - Formulações estudadas.	45
Tabela 4 - Análise química do basalto.	54
Tabela 5 - Composição química (% em massa) por FRX das formulações estudadas.	56
Tabela 6 - Teor (% em massa) dos fundentes presentes nas formulações estudadas.	57
Tabela 7 - Refinamento Rietveld das formulações estudadas.	64
Tabela 8 - Absorção de água das formulações estudadas a diferentes temperaturas.	67
Tabela 9 - Análise de variância da absorção de água das formulações estudadas.	68
Tabela 10 - Porosidade das formulações estudadas a diferentes temperaturas.	70
Tabela 11 - Análise de variância da porosidade das formulações estudadas.	71
Tabela 12 - Resistência à flexão das formulações estudadas para diferentes temperaturas de queima.	73
Tabela 13 - Análise de variância da resistência à flexão das formulações estudadas.	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA – Absorção de água
ABCERAM - Associação Brasileira de Cerâmica
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANFACER - Associação Nacional dos fabricantes de cerâmica para revestimentos, louças sanitárias e congêneres
ANOVA - Análise de variância
ASTM - International (American Society for Testing and Materials)
CBIC - Câmara Brasileira da Indústria da Construção
CerTec - Laboratório de Cerâmica Técnica
CP – Corpo de Prova
DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX - Difração de raios X
EIA – Estudo de Impacto Ambiental
EIV – Estudo de Impacto de Vizinhança
FRX - Fluorescência de raios X
IDT - Instituto de Engenharia e Tecnologia
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
MPa - Mega Pascal
MRF – Resistência à flexão
NBR - Norma Brasileira
PF – Produto Final
PPGCEM – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
RL – Retração térmica linear
SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UNESC - Universidade do Extremo Sul Catarinense
UR – Umidade relativa
SBM – Sul Brasileira de Mineração LTDA

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVO GERAL.....	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	27
3.1 CERÂMICA.....	27
3.1.1 Processo de Fabricação para Revestimento Cerâmico	27
3.1.2 Formulação de Massa para Revestimento Cerâmico.....	28
3.1.3 Moagem a Úmido	29
3.1.4 Conformação das Peças	29
3.1.5 Secagem.....	29
3.1.6 Queima	30
3.2 MASSAS PARA CERÂMICAS DE REVESTIMENTO	31
3.3 SUBSTITUIÇÃO DE FELDSPATO EM MASSAS PARA CERÂMICAS DE REVESTIMENTO	32
3.4 O BASALTO	33
3.4.1 Jazida de Rochas Basálticas em Maracajá/SC	34
3.4.2 Beneficiamento do Basalto.....	35
3.4.3 Pó de Basalto.....	36
3.4.4 Estudos de Aplicações do Pó de Rochas Basálticas	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1 MATERIAIS	39
4.1.1 Matérias-Primas Cerâmicas.....	39
4.1.2 Basalto	40
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO BASALTO (ETAPA 1).....	41
4.2.1 Ensaios Realizados	42
4.2.1.1 Granulometria a laser	42
4.2.1.2 Microscopia de aquecimento (amolecimento).....	43
4.2.1.3 Fluorescência de raios X (FRX).....	43
4.2.1.4 Análise mineralógica (DRX).....	43
4.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TEOR DE SUBSTITUIÇÃO DO FELDSPATO PELO BASALTO NA POROSIDADE E RESISTÊNCIA À FLEXÃO (ETAPA 2)	43
4.3.1 Planejamento Experimental	44
4.3.2 Preparação das Composições	45
4.3.2.1 Fluorescência de raios X (FRX).....	46
4.3.3 PRENSAGEM.....	46
4.3.3.1 Dilatometria.....	46

4.3.4 Queima	46
4.3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
4.3.4.2 Difração de raios X (DRX)	47
4.3.4.3 Absorção de água	47
4.3.4.4 Porosidade (P)	47
4.3.4.5 Resistência à flexão (RF)	48
4.4 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DE FELDSPATO POR BASALTO NA DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA (ETAPA 3)	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BASALTO (ETAPA 1)	51
5.1.1 Granulometria a Laser	51
5.1.2 Microscopia de aquecimento (amolecimento)	52
5.1.3 Fluorescência de Raios X (FRX)	53
5.1.4 Análise Mineralógica (DRX)	54
5.2 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TEOR DE SUBSTITUIÇÃO DO FELDSPATO PELO BASALTO NA POROSIDADE E RESISTÊNCIA À FLEXÃO (ETAPA 2)	56
5.2.1 Fluorescência de Raios X	56
5.2.2 Dilatometria Óptica	57
5.2.3 Difração de Raios X	62
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
5.2.5 Absorção de Água	66
5.2.6 Porosidade	70
5.2.7 Resistência à Flexão	72
5.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DE FELDSPATO POR BASALTO NA DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA (ETAPA 3)	75
SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	80
REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o Brasil possui destaque mundial no mercado de cerâmica de revestimento, ocupando a terceira colocação entre os maiores produtores e também entre os mercados consumidores (ANFACER, 2016). Este mercado demanda grandes quantidades de matérias-primas, que por vezes implicam em altos custos para os fabricantes devido à, por exemplo, logística. Por este motivo, o estudo de materiais alternativos para aplicação em massas porcelânicas tem se mostrado um tema atual, uma vez que além de possíveis reduções de custo, pode-se promover a diminuição da utilização de recursos naturais.

Segundo Cabral (2018), as massas porcelânicas são compostas basicamente por 10 a 20% de argilas, 20 a 30% de caulim, 35 a 55% de feldspato, 0 a 3% de carbonato, 2 a 5% de bentonita e 0 a 5% de zircônia. Percebe-se que o feldspato é o item mais utilizado na formulação, podendo chegar a 55% da composição da massa porcelânica.

O termo feldspato abrange uma série de aluminossilicatos alcalinos ou alcalinos terrosos, sendo normalmente encontrados em misturas de aluminossilicatos de potássio, sódio, cálcio, lítio e cério (ABCERAM, 2018). Na indústria cerâmica são utilizados como materiais fundentes, gerando massa vítrea nos revestimentos cerâmicos.

A utilização do feldspato na cerâmica tem sido problemática. Um dos principais problemas é o seu alto custo, que ocorre devido às longas distâncias de deslocamento entre as jazidas de extração e os polos industriais cerâmicos (normalmente de Nordeste para Sul ou Sudeste). Outra desvantagem é que dificilmente este material é encontrado puro, contendo contaminantes ou mesmo outros elementos que podem causar variações em suas propriedades (TAVARES *et al.*, 2005). Devido a isto, alternativas ao emprego de feldspatos têm sido estudadas.

O basalto é uma rocha ígnea, proveniente da solidificação da lava derramada em regiões vulcânicas. Em alguns locais do Brasil é encontrado de forma abundante e é normalmente constituído de óxidos de silício, alumínio, ferro, cálcio, magnésio, sódio e potássio. A composição do basalto é tipicamente de 43 a 47% de SiO_2 , 11 a 13% de Al_2O_3 , 10 a 12% de CaO e 8 a 10% de MgO , além de outros óxidos que estão presentes em teores inferiores a 5% (SCHIAVON *et al.*, 2007).

Em uma planta de extração de basalto instalada no sul de Santa Catarina, esta rocha é extraída de uma pedreira e, em seguida, passa por um processo de britagem. Após esta etapa, os fragmentos de rochas são classificados quanto ao seu tamanho, sendo que os grandes e médios

(entre 3/16" e 2"), são amplamente utilizados para pavimentação asfáltica e preparação de solos. No entanto, é gerada também uma quantidade razoável de materiais finos, que ao serem lavados durante o beneficiamento decantam e são extraídos. Atualmente há pouca utilização para este material, gerando custos com o seu descarte e um potencial problema ambiental.

O estudo das propriedades do basalto pode auxiliar na aplicação destes finos gerando economia e redução de impactos ambientais. Sabe-se que a sua fusão ocorre acima de 1500 °C, porém mesmo em temperaturas inferiores a 1000 °C ocorrem mudanças morfológicas, devido à fusão e cristalização de algumas fases presentes no material. Outra característica importante é que a massa do basalto varia em menos de 1% quando aquecido a temperatura de 1000 °C, em atmosfera inerte ou oxidante, auxiliando na estabilidade dimensional de revestimentos cerâmicos (SCHIAVON *et al.*, 2007). Somados esses fatos, é possível deduzir que o basalto pode ser usado em substituição às matérias-primas cerâmicas, atuando como um material fundente em materiais porcelânicos, por exemplo.

Neste contexto, o presente trabalho visa a substituição parcial ou total do feldspato por basalto para a obtenção de formulações de revestimentos cerâmicos. Para isto, um estudo detalhado envolvendo um planejamento de formulações de massa, curva de queima e avaliação das características técnicas do produto obtido, por meio de testes padronizados foi realizado. Além disso, a avaliação do efeito da substituição de feldspato por basalto na deformação piropiástica também foi realizada.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar os efeitos causados pela substituição do feldspato por basalto em composição porcelânica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

São objetivos específicos:

- Conhecer o comportamento químico e físico-químico do basalto;
- Avaliar o efeito da substituição do feldspato por basalto e da temperatura de queima na porosidade e resistência à flexão das formulações avaliadas;
- Avaliar o efeito da substituição de feldspato por basalto na deformação pirolástica de composições porcelânicas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são descritas as principais características do basalto, sua extração, beneficiamento e aplicações. Também serão descritas massas cerâmicas, seus processos de fabricação e o uso na construção civil.

3.1 CERÂMICA

A cerâmica é um material artificial, de elevada resistência e por ser o material mais antigo produzido pelo homem, possui grande incidência em escavações arqueológicas (ANFACER, 2019). Os artefatos cerâmicos mais antigos conhecidos pelos arqueólogos foram encontrados na Tchecoslováquia e datam por volta de 24.500 a.C. Outras importantes peças cerâmicas foram encontradas no Japão e produzidas há cerca de oito mil anos.

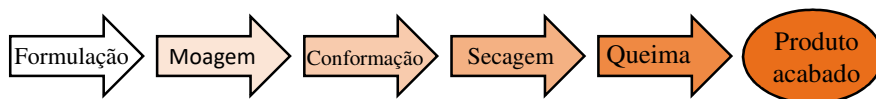
No decorrer dos séculos, o homem encontrou a necessidade de buscar abrigo e percebeu a necessidade de recipientes para armazenar água, alimentos, sementes e bens de consumo em geral. Logo a cerâmica começou a ser empregada na confecção de vasilhames simples, evoluindo com o decorrer do tempo para recipientes complexos, esculturas e objetos de decoração.

O implemento de maquinários modernos, técnicas de fabricação e gestão popularizou ainda mais a cerâmica. As aplicações dos materiais cerâmicos também ampliaram bastante. Além dos usos já tradicionais, também as cerâmicas vermelha, de revestimento, louças sanitárias e as cerâmicas técnicas para fins diversos, como químico, elétrico, térmico e mecânico, são conhecidos.

3.1.1 Processo de Fabricação para Revestimento Cerâmico

São as etapas às quais as matérias-primas são submetidas a fim de se obter um produto final. Uma das características principais do processo é a moagem a úmido, método que garante maior homogeneidade da massa cerâmica e a diminuição do tamanhos de partículas. Na Figura 1 é ilustrado o processo genérico para fabricação de revestimentos cerâmicos.

Figura 1 - Fluxograma genérico do processo de fabricação cerâmica.



Fonte: Do autor, 2020.

3.1.2 Formulação de Massa para Revestimento Cerâmico

Consiste na dosagem de duas ou mais matérias-primas, em proporções adequadas para a obtenção de uma mistura homogênea, que irá garantir a qualidade do produto. A dosagem das matérias-primas naturais, aditivos e água deve seguir com rigor as formulações de massas previamente estabelecidas (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Quando se trata de porcelanatos, com moagem por via úmida, os componentes comumente utilizados são:

- Argilas: Basicamente constituída de argilominerais, matéria orgânica, além de outras impurezas ou elementos diversos, é um recurso natural de granulação fina (ABCERAM, 2019). Sua aplicação na cerâmica confere características ligantes e plastificantes à mistura, promovendo fluidez da massa, aumentando a densificação e a resistência dos corpos de prova na conformação;
- Quartzo: Originado principalmente da areia e arenito após sofrerem desagregação e metamorfismo. Em massas de cerâmica branca o quartzo auxilia no ajuste da viscosidade da fase líquida no momento da sinterização, além de auxiliar na liberação de gases (ABCERAM, 2019);
- Feldspatos: formado por um grupo de minerais com proporções diferenciadas de Sódio, Cálcio e Potássio (DNPM, 2013). Juntamente com o filito, são os mais habituais fundentes utilizados na cerâmica. O feldspato atua como formador de fase vítrea devido a temperatura de fusão ser relativamente baixa, principalmente o sódico, (feldspato sódico em torno de 1170 °C e feldspato potássico em torno de 1500 °C), (ABCERAM, 2019 e LUZ *et al.*, 2005);
- Caulins: Materiais relativamente puros, constituídos essencialmente por caulinita, granulometria fina e aparência

clara (MELLO, 2011). Possuem características plásticas e suspensivas semelhantes às argilas. Outros benefícios são a adição de brancura à massa e o auxílio na formação de fase vítrea quando combinados com materiais fundentes alcalinos.

3.1.3 Moagem a Úmido

Nesta etapa, as matérias-primas, são colocadas em um moinho de bolas, onde passam por um processo de cominuição, até que atinjam uma distribuição granulométrica adequada. Esta moagem é intitulada como via úmida devido a água adicionada para realização do processo. Para massas de porcelanato, nas indústrias, o tempo de moagem pode superar 12 h, porém em moinhos laboratoriais pode ser reduzido para até 40 min.

A densificação pode ser influenciada pelas características físicas e químicas da matéria prima bem como sua granulometria. A variação da densificação, pode determinar a variação da retração linear, porosidade, e resistência mecânica (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

O processo de moagem via úmido gera uma mistura líquida chamada barbotina, que necessita passar por um processo de secagem antes da etapa de prensagem. Na indústria, utiliza-se o processo de atomização da mistura, promovendo a evaporação parcial da água contida na barbotina, dando origem a grânulos esféricos (OLIVEIRA *et al.*, 2015). Em escala laboratorial, o processo de secagem e destorroamento da massa fazem papel semelhante. Por fim, obtém-se uma massa granulada com cerca de 6 a 7% de umidade, para a fase de conformação dos corpos de prova.

3.1.4 Conformação das Peças

Também conhecida como prensagem, esta é a etapa em que as matérias-primas são prensadas e ganham a forma do produto final.

O grau de compactação do corpo cerâmico influencia nas suas características finais, como a absorção e resistência. Quanto maior a pressão de compactação, existe a tendência de diminuição da absorção de água. Por isso, para revestimentos de baixa porosidade são utilizadas pressões bastante elevadas, normalmente entre 400 e 500 kgf/cm².

3.1.5 Secagem

Nesta etapa, os corpos de prova passam por um secador, podendo

ser contínuo ou intermitente, com o objetivo de reduzir a umidade residual para o mínimo valor possível. Esta etapa é importante para garantir resistência mecânica adequada para as etapas posteriores do processo, bem como reduzir o risco de danos aos corpos de prova, devido ao rápido aquecimento de partículas de água durante a queima.

3.1.6 Queima

A última etapa do processo consiste na queima dos corpos de prova, utilizando-se de temperaturas elevadas, que irão produzir mudanças estruturais e a formação de fase vítrea. As curvas de queima costumam atingir temperaturas em torno de 1200 °C.

Uma curva de queima com gradiente de temperatura adequado deve resultar em um produto final com estabilidade dimensional, poucas oscilações de porosidade e absorção de água, além de resistência mecânica adequada (OLIVEIRA *et al.*, 2015). Tais parâmetros deverão atender às especificações técnicas normatizadas.

3.1.6.1 Deformação Piroplástica

A deformação piroplástica engloba uma classe de defeitos associados a vários produtos cerâmicos, uma vez que durante o processo de sinterização envolve uma formação de fase líquida (SÁNCHEZ *et al.*, 2019).

A deformação piroplástica acontece quando há formação de uma grande quantidade de fase líquida que ocorre durante a sinterização, e que no resfriamento se torna vítrea. É comum ocorrer em produtos que contem alta vitrificação como os revestimentos cerâmicos da classificação porcelanato, normalmente peças de grades tamanhos (MELCHIADES *et al.*, 2012; MELCHIADES *et al.*, 2014).

Pode-se descrever que a deformação piroplástica depende principalmente das propriedades e volume da fase líquida na temperatura de queima e das características estruturais da porosidade onde a mesma é alojada (RESTREPO e DINGER, 1993; PORTE, 2004; BERMARDIN *et al.*, 2006; RAIMONDO, 2009).

Este defeito afeta principalmente produtos caracterizados por um alto grau de densificação em que sua porosidade final aberta é muito baixa ou quase zero. Assim, produtos como porcelanas, louças, clínquer, telhas esmaltadas sofrem este tipo de deformações devido à fase líquida

desenvolvida no interior da peça durante a queima (SÁNCHEZ *et al.*, 2010; AMORÓS *et al.*, 1991).

Raimondo (2009) cita que mesmo que o controle de temperatura do processo seja rigoroso, a cinética de formação rápida da fase vítrea e viscosa, torna fácil o aparecimento da deformação piropoplástica como de empenamento e expansão.

Acredita-se que a modificação das propriedades da fase líquida formada durante a queima pode melhorar a estabilidade da forma do corpo cerâmico, contribuindo assim para minimizar o problema de deformação piropoplástica (LISANDRA *et al.*, 2017).

3.2 MASSAS PARA CERÂMICAS DE REVESTIMENTO

Placas cerâmicas para revestimento devem atender às especificações da NBR13818 (Tabela 1).

Tabela 1 - Classificação de revestimentos cerâmicos quanto à absorção de água.

Grupo	Absorção de Água (%)	Aplicações Residenciais
BIa	0,0 a 0,5	Pisos e paredes (porcelanato)
BIb	0,5 a 3,0	Pisos e paredes (grês)
BIIa	3,0 a 6,0	Pisos e paredes (semi-grês)
BIIb	6,0 a 10,0	Pisos e paredes (semi-poroso)
BIII	Maior que 20,0	Paredes (azulejo)

Fonte: ABNT NBR 13818, 1997

Em 2012, dos 870,1 milhões de m² de revestimentos cerâmicos produzidos no Brasil, 92 milhões de m² foram porcelanatos, por exemplo (ANFACER, 2012). No biênio 2014/2015 foram programados aportes de R\$ 957 milhões pelas indústrias de revestimentos cerâmicos (ANFACER, 2015). Estes números refletem o crescimento da demanda pelos revestimentos gresificados, gerando também um aumento na demanda de matéria-prima para a fabricação dos mesmos. Os grandes polos de fabricação cerâmica ficam no Sul e Sudeste do país, gerando um alto custo

de aquisição de matérias-primas, principalmente dos feldspatos, vindos em sua maioria da região Nordeste.

No ano de 2019 a produção brasileira foi de 909 milhões de m² de revestimento cerâmico, com projeção de 935 milhões de m² para o ano de 2020. (ANFACER, 2020).

3.3 SUBSTITUIÇÃO DE FELDSPATO EM MASSAS PARA CERÂMICAS DE REVESTIMENTO

O material grês possui feldspato em sua composição, que, segundo Montedo *et al.* (2018), as proporções podem variar entre 45 e 55%. Visando a redução de custos e a melhoria de desempenho dos revestimentos cerâmicos, diversos estudos promovem a substituição do feldspato por outros materiais, com características de fundência, porém provenientes de outras fontes, podendo até serem resíduos.

Em seu estudo Montedo *et al.* (2018), a fim de diminuir a deformação piropelástica, substituiu feldspato de uma determinada formulação porcelânica por uma frita vitrocerâmica à base de cordierita ($2,0\text{MgO}\cdot 1,7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4,3\text{SiO}_2$). O ensaio utilizado foi a fleximetria óptica. Como resultado da substituição de feldspato pelo vidro, obteve-se a diminuição da flexão na temperatura de 1240 °C, diminuindo 5% na composição referência e 2% na composição com 100% de substituição. Outros ensaios também foram executados, como a resistência à flexão que aumentou de 39,9 MPa (referência) para 70,6 MPa com 100% de substituição de feldspato pelo vidro a base de cordierita.

Segundo Sanches (2018), grande parte das indústrias cerâmicas Brasileiras optam pela utilização de filito em substituição ao feldspato em massas de porcelanato esmaltado. Em um estudo comparativo entre estas duas matérias-primas, foram verificados comportamentos bastante distintos durante a queima, tanto para os materiais puros quanto para formulações em que foram aplicados. De maneira geral, os minerais fundentes possuem grande influência na fusibilidade devido a diferença das temperaturas de fusão dos minerais fundentes como mica muscovita contidos nos filitos e da mistura de albita e ortoclásio contidos nos feldspatos. Percebeu-se também que a cor de queima das massas com filito está diretamente ligada aos teores de Fe_2O_3 e TiO_2 (SANCHEZ, 2018).

Em estudo complementar, Sanchez *et al.* (2019) avaliaram a piropelastividade de massas de porcelanato contendo filito em substituição ao feldspato. Constatou-se maior formação de fase vítrea e menor

temperatura para máxima densificação das massas contendo feldspato (1195 °C para massa com feldspato e 1240 °C para a massa com filito), ou seja, maior piroplasticidade em relação às massas contendo filito.

Nota-se que a substituição do feldspato em massas cerâmicas já é uma realidade, mesmo que em alguns casos as características das massas sejam consideravelmente afetadas. Desta forma, percebe-se a necessidade de estudos complementares referentes à substituição de feldspato por outras matérias-primas, sem a perda de desempenho do produto. A utilização de resíduos bem como materiais alternativos para tal substituição, pode resultar em inúmeros benefícios, como redução de custos, redução de impacto ambiental e uma possível melhora da qualidade da massa.

3.4 O BASALTO

Os basaltos são rochas ígneas muito abundantes, provenientes de atividades vulcânicas e seu consecutivo resfriamento abrupto do magma, normalmente encontrados na forma de derrames. A formação basáltica constitui aproximadamente dois terços da superfície de terra abaixo dos oceanos. No sul do Brasil estão disponíveis em grande quantidade, nas formações da Serra Geral e da bacia do Rio Paraná, constituindo até 90% das rochas vulcânicas nestes locais (OLIVEIRA *et al.*, 1998; ERCENK *et al.*, 2018; ROEX, 2006).

A mineralogia essencial é plagioclásio cálcico (labradorita) de fórmula química [(Ca,Na)(Al,Si)₄O₈] (30 a 50%), augita (Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)Si₂O₆, (20 a 40%), magnetita (Fe₃O₄) ou ilmemita (FeTiO₃) (5 a 15%) e quantidades muito variáveis de matriz vítrea. A textura é afanítica, microgranular, por vezes amigdaloidal (cavidades ou vesículas), (OLIVEIRA *et al.*, 1998).

A coloração geralmente preta ou cinza, sendo que tons avermelhados podem ser observados devido a presença de óxidos de ferro e a ação de intempéries. De granulação fina, pode apresentar estrutura maciça (compacta) ou veicular/amigdaloidal (OLIVEIRA *et al.*, 1998; ERCENK *et al.*, 2018).

Do basalto principalmente são extraídas as britas, que são empregadas na construção civil, de modo geral, em construção rodoviária, concreteiras, indústria de pré-moldados e afins.

3.4.1 Jazida de Rochas Basálticas em Maracajá/SC

O basalto a ser utilizado neste trabalho é proveniente de uma planta de extração e beneficiamento localizada no município de Maracajá, no sul de SC. Há mais de 30 anos em funcionamento, possui quatro títulos minerários, totalizando mais de 90 hectares para exploração.

Para o entendimento da disponibilidade e das propriedades do basalto, é necessário primeiro o entendimento de alguns aspectos geológicos da região em que está situada a jazida, ou seja, a formação da Serra Geral.

A Serra Geral é formada por um segmento vulcânico e possui rochas básicas e ácidas. A denominação é devido a White (1908), que no seu estudo da geologia sul-catarinense referiu-se às rochas basálticas da região do Rio São Bento como "eruptivas da Serra Geral". O aspecto apresentado sobre a formação da serra por Leinz (1949) é de um derrame individual clássico, com suas determinadas zonas e juntas. Ele também estabeleceu dois perfis, o da Serra do Pinho, RS (Estrada Três Forquilhas - Tainhas), com 13 derrames, e o da Serra do Rio do Rastro (estrada Lauro Müller – Bom Jardim da Serra), com 9 derrames (EIA, MORRO DO MARACAJÁ, 2018).

No contexto geológico regional de Maracajá, ocorrem ao norte da área os granitos da Suíte Intrusiva Pedras Grandes, a oeste toda a sequência sedimentar das formações geológicas da Bacia do Paraná, que vão de encontro às rochas basálticas da Formação Serra Geral e a leste e sul, os sedimentos de origem marinha e continental (EIA, MORRO DO MARACAJÁ, 2018).

A formação da Serra Geral encontra-se distribuída por toda a planta de extração de rochas basálticas, cujo aspecto físico pode ser observado na Figura 2. A coloração muito escura e o aspecto coerente em toda a extensão dos taludes expostos evidenciam as características desejadas das rochas basálticas.

Na Figura 2A tem-se a exposição da rocha na mina, pronta para a extração. Na Figura 2B a rocha é mostrada em detalhes, onde é possível observar sua coloração escura.

Figura 2 - Jazida de basalto morro do Maracajá.



Fonte: EIA, morro do Maracajá, 2018.

3.4.2 Beneficiamento do Basalto

O processo de lavra de rocha é realizado a céu aberto no local, seguindo o conceito *Open Pit Mining*. Este processo pode ser definido como uma atividade minerária, onde as jazidas, localizadas em subsuperfície a superfície, são mecanicamente escavadas na forma de bancadas (EIV – MORRO DO MARACAJÁ, 2018).

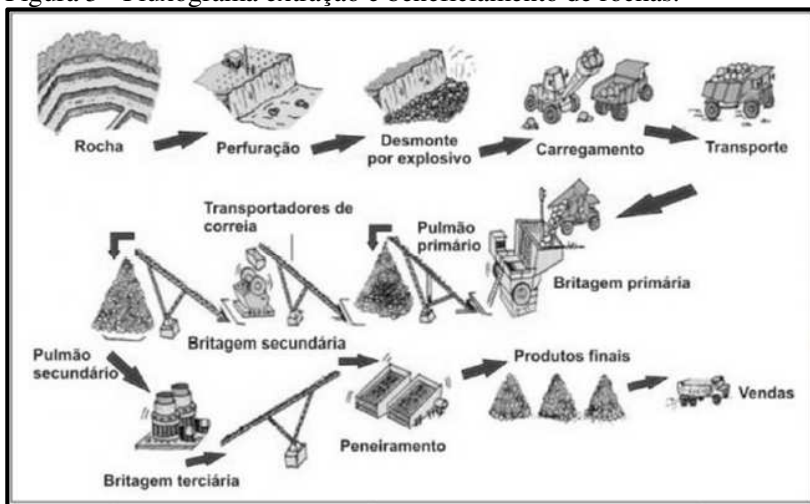
Nestas bancadas, o desmonte desse material é realizado por meio de detonações. Para estas, inicialmente são executadas as perfurações, para colocação dos explosivos, conforme a malha pré-definida no projeto. Dessa forma, são gerados blocos que são posteriormente carregados por escavadeiras hidráulicas e transportados por caminhões basculantes adequados (EIV – MORRO DO MARACAJÁ, 2018).

Parte desse material é encaminhado diretamente para a unidade de beneficiamento e outra, composta por blocos maiores que o tamanho necessário, para uma pilha de minério disposta em outro local. Neste, os blocos são reduzidos para tamanhos menores por meios mecânicos (EIV – MORRO DO MARACAJÁ, 2018).

Ambos os materiais são transportados através de caminhões para a planta de beneficiamento, onde é produzido o produto, vendido comercialmente como brita. O material britado passa por um processo de classificação, no qual se dá a separação do mesmo por faixas granulométricas (EIV – MORRO DO MARACAJÁ, 2018).

Após o beneficiamento e a classificação dos produtos, restam apenas a venda e o transporte ao consumidor final. A Figura 3 ilustra com detalhes o processo descrito através de um fluxograma com imagens.

Figura 3 - Fluxograma extração e beneficiamento de rochas.



Fonte: IRAMINA *et al.*, 2009.

3.4.3 Pó de Basalto

A parte mais fina resultante do beneficiamento do basalto, o pó de basalto, cuja maior parte das partículas não ultrapassam 0,075 mm (200 mesh), atualmente não possui viabilidade comercial, sendo considerada um subproduto. O destino correto deste material implica em custos e impactos ambientais indesejados.

O pó de basalto pode ter diferentes nomenclaturas, como areia artificial, pó de brita, finos de britagem, areia ciclona, sendo pó de pedra o nome mais usual. Para cada britagem, existe variação granulométrica do pó de pedra, bem como os teores de material pulverulento (RODRIGUES *et al.*, 2018).

3.4.4 Estudos de Aplicações do Pó de Rochas Basálticas

Conforme já descrito, o pó fino de basalto resultante de processos de britagem está disponível em grande quantidade e com baixo custo. No entanto, ainda há pouca aplicação deste material em grande escala. Devido às suas características técnicas interessantes, estudos mostraram a sua aplicação em solos, bases asfálticas, argamassas e materiais cerâmicos.

Uma das alternativas para o uso de pó de basalto é a utilização em compostos para plantações. Em misturas entre solo e pó de basalto, foram observadas propriedades interessantes, como: fonte de micro e macro nutrientes, promoção da correção do pH do solo e melhoria da estrutura física do solo, resultando em melhores resultados do crescimento vegetativo em comparação às amostras de solo referência (WELTER *et al.*, 2011).

De acordo com Silva, Campitelli e Gleize (2007), em estudo comparativo entre argamassas com areia de britagem e areia convencional, as composições contendo areia de britagem apresentaram maiores resistências mecânicas, devido à condicionante de possuírem maior densidade de massa aparente no estado endurecido, devido ao material pulverulento de sua composição.

A adição de finos de basalto (*filler*) em massas de cerâmica vermelha como alternativa de substituição da argila mostrou-se viável para teores de até 30% (REBMANN *et al.*, 2001). Foi destacada também a possibilidade de utilização do rejeito como material fundente, quando testado em temperaturas acima de 1100 °C.

Em estudos recentes avaliam o pó do basalto em diferentes áreas da engenharia de materiais como: síntese de zeólitas, compósitos epóxi híbridos, poliácido láctico (polímero constituído por moléculas de ácido láctico), compósitos isotáticos de polipropileno (polímeros isotáticos), e em todos eles pode-se obter resultados positivos quanto a suas propriedades e aplicações (KE; SHEN; YANG, 2019; BARCZEWSKI *et al.*, 2020; BARCZEWSKI; LEWANDOWSKI; RYBARCZYK, 2020; MATYKIEWICZ; BARCZEWSKI, 2020). Porém o pó do basalto tem sido incorporado com mais frequência em pesquisas referentes a construção civil de maneira mais sustentável.

Dobiszewska e Beycioglu (2020) usaram o pó de basalto residual como substituto parcial da areia na produção de argamassas. Foi possível obter aumento de 25 % na resistência a compressão, além de apresentarem menor porosidade na zona de transição interfacial.

O efeito de temperaturas elevadas em amostras de argamassa com substituição parcial de areia por pó de basalto e adição de fibras de basalto

foi investigado em outro estudo, as amostras preparadas foram expostas a temperaturas como 300, 600 e 800 °C. A substituição de 20% do pó de basalto por areia melhorou o desempenho das argamassas em todas as temperaturas avaliadas e a adição de fibra de basalto contribuiu para a tenacidade em temperaturas elevadas (AKYUNCU, 2019).

Anna Pazniaki *et al.* (2018) estudaram o efeito de resíduos de rochas graníticas e basalto na microestrutura e propriedades de grés porcelanato. O estudo objetivou investigar a possibilidade do escoamento dos rejeitos de granito e basalto na produção de composições porcelânicas. Para isso foram feitas análises com diferentes teores de substituição de feldspatos pelos rejeitos, chegando a no máximo 10%. Os resultados mostram ligeira diminuição (de 0,4 para 0,2) da absorção de água, comparando amostras com substituição de 2,5 e 10%, na temperatura de sinterização de 1200 °C. A retração também apresentou ligeiro aumento quando comparadas as duas amostras (de 8,25 para 8,75%). Estes resultados foram alcançados devido à natureza mineralógica e química das rochas estudadas, os basaltos apresentam o comportamento térmico favorável à formação de fase vítrea de baixa viscosidade com temperatura de início de sinterização na faixa de 1150–1160 °C.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, os materiais e métodos, bem como os ensaios utilizados na pesquisa, serão abordados de forma descritiva. O trabalho consiste na substituição do feldspato por resíduo de basalto para obtenção de massas para revestimentos cerâmicos. Desta forma, foram testadas 4 composições, sendo uma composição padrão, sem a substituição do feldspato pelo basalto, e outras três com 50, 75 e 100% de substituição. Dividiu-se a pesquisa em três etapas, sendo a Etapa 1 a caracterização do basalto, a Etapa 2 a investigação do efeito do teor de substituição de feldspato por basalto e a Etapa 3, em que após eleita a composição e temperatura com o melhor desempenho da Etapa 2, as mesmas foram submetidas a ensaios afim de analisar a formulação com melhor desempenho. Este capítulo é dividido em quatro subtítulos, sendo um descrevendo os materiais e três para as etapas experimentais.

4.1 MATERIAIS

As matérias-primas cerâmicas utilizados para fabricação dos corpos de prova foram disponibilizados pela empresa Colorminas Colorífico e Mineração S/A. Trata-se de matérias-primas disponíveis no mercado e amplamente estudadas e caracterizadas. O basalto foi fornecido pela empresa Sul Brasileira de Mineração Ltda e foi obtido da unidade de extração e beneficiamento da jazida, em Urussanga – SC.

4.1.1 Matérias-Primas Cerâmicas

Composições cerâmicas não possuem uma composição específica. No entanto, usualmente são constituídas por uma mistura de argilas, quartzo e feldspato, entre outros. De acordo com Montedo, Guidolin e Oliveira (2018):

“As formulações típicas contêm entre 30 a 40% de argilas, 5 a 20% de quartzo e entre 45 a 55% de feldspato, além de possivelmente caulim e outros materiais fundentes.

Neste trabalho as matérias-primas cerâmicas utilizadas na composição foram argila plástica (passante em malha #325 com resíduo de 4 a 5,5%), quartzo (passante em malha #325 com resíduo de 8%),

feldspato sódico-potássico (passante em malha #200 com resíduo de 3 a 5%), e caulim (passante na malha #325 com resíduo de 4%).

4.1.2 Basalto

O basalto, após o processo de beneficiamento, disponibilizado como produto acabado, possui diferentes faixas granulométricas. Tais faixas são necessárias para o emprego em asfaltos e concretos, por exemplo. A Tabela 2 mostra as faixas granulométricas utilizadas pela empresa para a classificação do seu produto acabado.

Tabela 2 - Classificação das rochas basálticas após a britagem.

Material	Granulometria
Pó de pedra	Menor do que 3/16"
Pedrisco	De 3/16" a 3/8"
Brita 0	De 3/8" a 3/4"
Brita 1	De 3/4" a 1"
Brita 2	De 1" a 1 1/4"
Brita 3	De 1 1/4" a 2"

Fonte: Sul Brasileira de Mineração, 2020.

O basalto cedido pela empresa Sul Brasileira de Mineração Ltda é originário do beneficiamento da rocha basáltica, sendo um material homogêneo (Figura 4) separado por processo de via seca com auxílio do filtro de mangas. Este material não sofreu nenhum tipo de aquecimento e/ou contaminação, cujas características poderiam ser alteradas. Apresenta granulometria relativamente fina e uniforme com 80% do resíduo passante em peneira 200 mesh (0,074 mm).

Figura 4 - Pó de basalto.

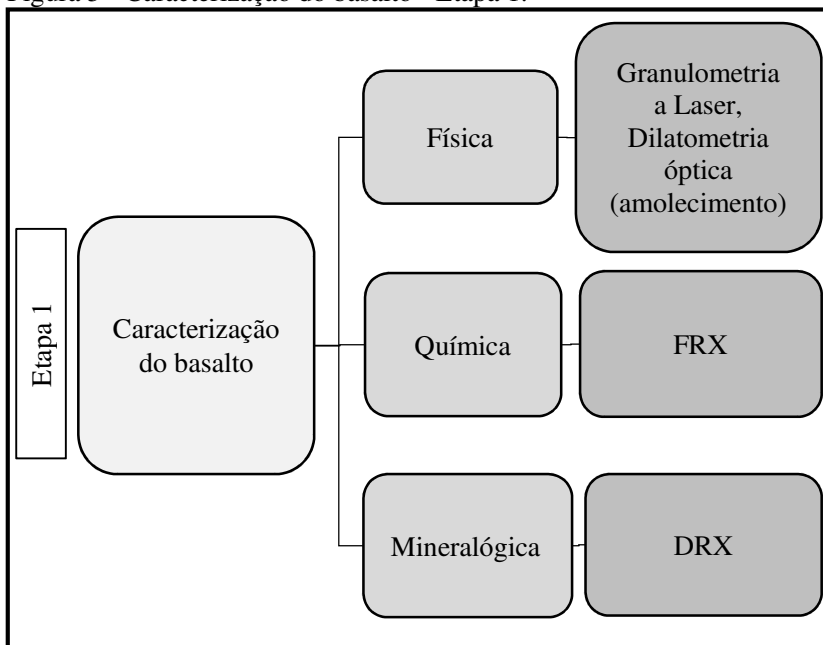


Fonte: do autor 2020.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO BASALTO (ETAPA 1)

A Etapa 1 consiste na caracterização do basalto para que se possa executar o planejamento de formulação da massa cerâmica. A Figura 5 representa os ensaios que serão executados na Etapa 1.

Figura 5 - Caracterização do basalto - Etapa 1.



Fonte: Do autor, 2020.

4.2.1 Ensaios Realizados

Foram realizados ensaios para caracterizar o basalto estudado, conforme citado nos tópicos subsequentes.

4.2.1.1 *Granulometria a laser*

A granulometria do basalto foi identificada pelo método de difração a laser com ultrassom em via úmida com água utilizando poliacrilato de sódio como agente dispersante, em analisador de tamanhos de partículas da marca Cilas modelo PSA 1064. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais do IDT/UNESC. A granulometria do basalto foi determinada de acordo com a norma NBR NM 248 (2003). O tamanho de partícula pode influenciar diretamente nas propriedades como alteração na retração de queima (DAROLT, 2011).

4.2.1.2 *Microscopia de aquecimento (amolecimento)*

Esta é uma técnica que determina temperaturas típicas de materiais fundentes, como temperatura de esfera, de meia esfera e de fusão, pela observação das transformações dimensionais ocorridas em uma amostra durante o aquecimento. É um ensaio importante para se conhecer a fusibilidade de um material fundente. O ensaio foi realizado em dilatômetro óptico Expert System Solutions, modelo Misura HSM ODHT, com taxa de aquecimento de 40 °C/min na faixa de temperatura de 25 a 1200 °C. A análise foi realizada no Laboratório de Cerâmica Técnica – CerTec, pertencente ao IDT/UNESC.

4.2.1.3 *Fluorescência de raios X (FRX)*

O método de Fluorescência de Raios X consiste na análise qualitativa e quantitativa da composição elementar, pela excitação de átomos e detecção de seus raios X característicos (BRUKER, 2016). Desta forma, com este ensaio determina-se quantitativamente os óxidos presentes. Foi utilizado o espectrômetro de fluorescência de raios X Fabricante Panalytical, modelo Axios Max. As análises foram realizadas no SENAI/Criciúma.

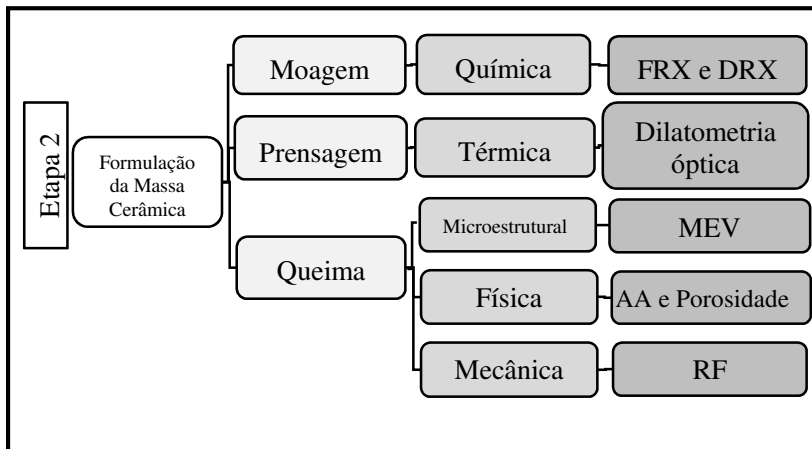
4.2.1.4 *Análise mineralógica (DRX)*

A técnica de Difração de Raios X é utilizada para caracterizar estruturalmente um material, por meio da identificação de fases cristalinas presentes na amostra. Foi utilizado um difratômetro de raios X Phillips X'Pert MDP, com radiação incidente $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å), em um intervalo de leitura de 5 a 75° (2 θ), passo de 0,02° e tempo de passo de 10 s. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos LACER/UFRGS.

4.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TEOR DE SUBSTITUIÇÃO DO FELDSPATO PELO BASALTO NA POROSIDADE E RESISTÊNCIA À FLEXÃO (ETAPA 2)

A Etapa 2 está relacionada à definição da formulação da massa cerâmica com melhor desempenho em relação à porosidade e resistência à flexão, conforme Figura 6.

Figura 6 - Obtenção e caracterização das composições - Etapa 2.



Fonte: Do autor, 2020.

O teor de substituição de feldspato por basalto e a temperatura de queima foram usados como variáveis de estudo. A composição de referência, utilizada neste trabalho, foi definida com base no trabalho de Montedo *et al.* (2018), que utilizou uma massa com 30% de argila plástica, 15% de caulim, 10% de quartzo e 45% de feldspato. Com isto, uma das condições experimentais estudadas seria escolhida e posteriormente testada na terceira etapa deste trabalho.

4.3.1 Planejamento Experimental

O planejamento experimental com confiabilidade de 95% foi elaborado considerando o teor de substituição do feldspato por basalto e a temperatura de queima. Desta forma, estabeleceu-se o planejamento fatorial completo 2^2 com um ponto central em duplicata. A variável independente “teor de substituição” foi avaliada entre 50 e 100% de substituição de feldspato por basalto, enquanto a “temperatura de queima” variou entre dois níveis, definidos a partir da análise da curva de retração linear por dilatometria óptica. As variáveis de resposta foram definidas como sendo a porosidade, resistência à flexão e absorção de água.

A possibilidade de executar o planejamento experimental, bem como a utilização de software estatístico, permite a minimização de ensaios para a compreensão do efeito de cada variável independente nas

variáveis-resposta, uma vez que os resultados podem ser facilmente comparados por meio da extrapolação e tendência de resultados.

Com as matérias-primas secas, foram preparadas misturas de quatro composições, sendo C0 a composição de referência (0% de basalto), C1 a composição com 50% de substituição do feldspato por basalto, C2 com 75% de substituição e C3 com 100% de substituição, conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Formulações estudadas.

	C0 - Ref.	C1 - 50%	C2 - 75%	C3 - 100%
Argila	40%	40%	40%	40%
Feldspato	45%	22,5%	11,25%	0%
Basalto	0%	22,5%	33,75%	45%
Caulim	12%	12%	12%	12%
Quartzo	3%	3%	3%	3%

Fonte: Do autor, 2020.

4.3.2 Preparação das Composições

Todas as misturas foram preparadas no CerTec e serão citados seus procedimentos de preparação na sequência deste item.

Devido à baixa granulometria do basalto, que compõe até 45% da formulação da massa cerâmica a ser testada, as matérias-primas não passaram por processo de moagem. Desta forma, após o processo de secagem em estufa laboratorial da marca Cienlab, modelo CE220/100 por 24 h a temperatura de 100 °C, as matérias-primas foram armazenadas até a realização das misturas.

Para preparação das misturas as frações das matérias-primas foram pesadas em uma balança da marca Marte, modelo BL3200H, em sequência foram umidificadas com um borrifador até atingirem 7% de umidade e deixadas em repouso em sacos plásticos lacrados para evitar contato com ambiente externos por 24 h, para garantir sua homogeneização.

4.3.2.1 Fluorescência de raios X (FRX)

O ensaio de Fluorescência de Raios X, como fora explicado anteriormente no item 4.2.1.3, objetiva, nesta etapa, a caracterização de todas as formulações após umidificação e homogeneização. Com a descoberta dos óxidos presentes, pode-se prever propriedades e fases obtidas após a queima dos copos de prova.

4.3.3 PRENSAGEM

Para a prensagem, as amostras umidificadas foram granuladas em peneira ASTM 32 mesh e deixadas em repouso por, no mínimo, 24 h. Por fim, os corpos de prova foram obtidos por meio de prensagem uniaxial em uma prensa automática Gabbrielli Technology modelo GT0785, sob pressões específicas entre 19,8 a 34,7 MPa. A pressão exercida de 19,8 MPa foi realizada primeiro para que ocorresse a desaeração da peça e em sequência a pressão final de 34,7 MPa foi aplicada. Foram realizadas inúmeras tentativas com pressões menores para a desaeração, porém sem sucesso devido a descamação sofrida na peça.

4.3.3.1 Dilatometria

Esta é uma técnica que verifica a variação das dimensões de uma amostra quando submetida ao aquecimento. O ensaio é utilizado para conhecer o comportamento de uma amostra frente a temperaturas inferiores ao ponto de amolecimento, buscando definir as condições de queima (temperatura máxima e patamar de queima). Para este ensaio foi utilizado um dilatômetro óptico Expert System Solutions, modelo Misura HSM ODHT, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, de 25 a 1250 °C. Os corpos de prova utilizados para a análise dilatométrica tinham dimensões aproximadas de 13 mm x 5 mm x 5mm. Este ensaio foi realizado no CerTec do IDT/UNESC.

4.3.4 Queima

Para cada formulação, foram definidos as temperaturas e os patamares de queima, a partir dos resultados dos ensaios de dilatometria, levando-se em consideração a máxima densificação para que o corpo de prova obtivesse melhor desempenho como revestimento cerâmico. As

queimas das amostras foram efetuadas em forno elétrico tipo mufla Fortelab, temperaturas máximas entre 1160 e 1260 °C, tempo de permanência na temperatura máxima de 6 min, taxa de aquecimento de 50 °C/min até 600 °C e 25 °C/min até a temperatura máxima, com posterior resfriamento realizado por inércia.

4.3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é utilizada para o estudo da microestrutura de materiais. Após o corte e polimento com pasta de alumina, os corpos de prova foram atacados quimicamente com uma solução 2% de ácido fluorídrico. As amostras foram recobertas com ouro em um *sputtering* (Q156R-ES, Quorum) e analisados utilizando-se o equipamento Zeiss EVO MA10. Este ensaio foi realizado no CerTec do IDT/UNESC.

4.3.4.2 Difração de raios X (DRX)

Esta técnica, já descrita no item 4.2.1.4, foi utilizada nesta etapa para auxiliar na identificação das fases cristalinas formadas após o processo de queima. A partir do DRX, as fases cristalinas foram quantificadas pelo Método Rietveld. Este método é usado no refinamento e na quantificação de fases das estruturas cristalinas dos materiais na forma de pó e na quantificação de fases, por meio das difrações de raios X (SANTOS, 2013). Foi utilizado o Software *X'pert High Score Plus* da fabricante Panalytical para execução do refinamento *Rietveld*. Foram refinados os parâmetros de rede, background polinomial de grau 3, fatores de escala, forma dos picos e células unitárias. Para quantificação da fase amorfa foi utilizado o método do padrão interno, usando-se 10% de fluorita (Vetec) com cristalinidade conhecida (86,2%).

4.3.4.3 Absorção de água

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do IDT/UNESC, conforme norma NBR 13818-B/1997. Foram utilizadas 4 amostras para cada condição experimental.

4.3.4.4 Porosidade (P)

Por meio da densidade aparente, obtida pelo método geométrico, e da densidade real de sólido, obtida por picnometria a gás hélio (picnômetro Quantachrome modelo Ultrapyc 1200), foi determinada a porosidade pela Equação 1 a seguir, utilizando-se 4 amostras para cada condição experimental:

$$P = \left(1 - \frac{d_{ap}}{d_{real}}\right) * 100 \quad (1)$$

onde:

P = porosidade (%);

d_{ap} = densidade aparente (g/cm^3);

d_{real} = densidade real de sólidos (g/cm^3).

4.3.4.5 Resistência à flexão (RF)

O ensaio de resistência à flexão por 3 pontos é destrutivo e foi efetuado com a máquina de ensaios universal EMIC DL10000, com célula de carga com capacidade para 10 toneladas e velocidade de ensaio de 1mm/min. O ensaio consiste no apoio de um corpo de prova de tamanho padrão e aplicação de uma carga até a ruptura do corpo de prova.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do IDT/UNESC. Foram utilizadas 4 amostras para cada condição experimental.

4.4 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DE FELDSPATO POR BASALTO NA DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA (ETAPA 3)

O objetivo da Etapa 3 está relacionado à compreensão do efeito da substituição do feldspato pelo basalto na deformação piropilástica. Os corpos de prova foram obtidos como descrito no item 4.3.

O ensaio de fleximetria óptica trata da medição das variações dimensionais sofridas pelos corpos cerâmicos ao longo do ciclo de queima e relacionadas à deformação piropilástica. É executado por meio de um equipamento capaz de captar pequenas alterações das características do corpo de prova por meio de uma câmara. O ensaio consiste na disposição de um corpo de prova padronizado, apoiado sobre dois pontos. Com o aquecimento, espera-se que este corpo forme uma flecha provocada pelo efeito da gravidade (HENRIQUE, 2013). Este ensaio foi realizado em um Flexímetro Óptico (Expert System Solutions,

modelo Misura Flex ODLT), a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Este ensaio foi realizado no CerTec do IDT/UNESC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho são apresentados e discutidos nos itens subsequentes.

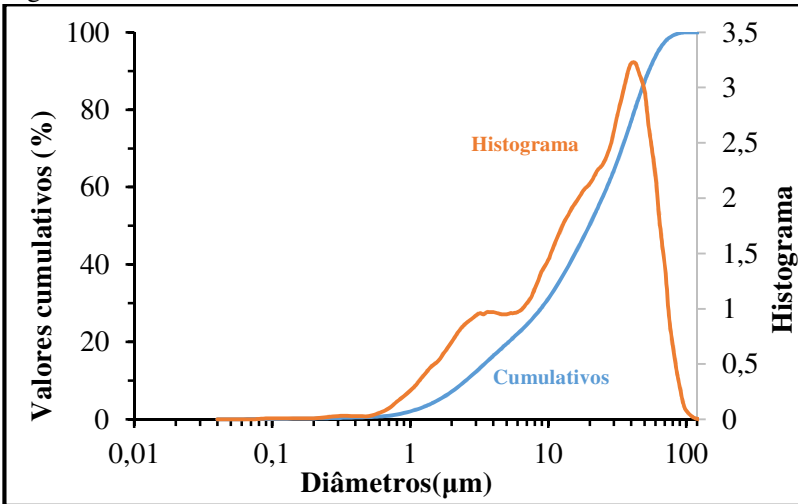
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BASALTO (ETAPA 1)

Este item trata da caracterização do basalto, visando conhecer suas características para entender seu comportamento nas composições cerâmicas estudadas.

5.1.1 Granulometria a Laser

O resultado de Granulometria a Laser é mostrado na Figura 7. É possível observar uma distribuição bimodal das partículas, sendo uma fração na faixa de tamanho de 0,2 - 5 μm com máximo em 3 μm e outra na faixa de tamanho de 5 - 100 μm com máximo em 40 μm . Observa-se também que 97% do basalto é passante na peneira 200 mesh (0,074 mm), sendo o maior tamanho de partícula próximo a 140 mesh (0,1 mm). Esta distribuição é semelhante à encontrada por Dobiszewska e Beycioglu (2020), que obtiveram uma distribuição bimodal para o pó do basalto com tamanhos de 0,5 a 200 μm , e o tamanho médio das partículas de 20 μm . Já Barczewski *et al.* (2020) obtiveram uma distribuição modal na faixa de 3 a 200 μm com média em 40 μm . Em virtude do elevado grau de finura do basalto, dispensou-se o processo de moagem, pois em decorrência desta característica é comum problemas de esfoliação no momento da prensagem.

Figura 7 - Granulometria a laser do basalto.



Fonte: IDT – UNESC (2020).

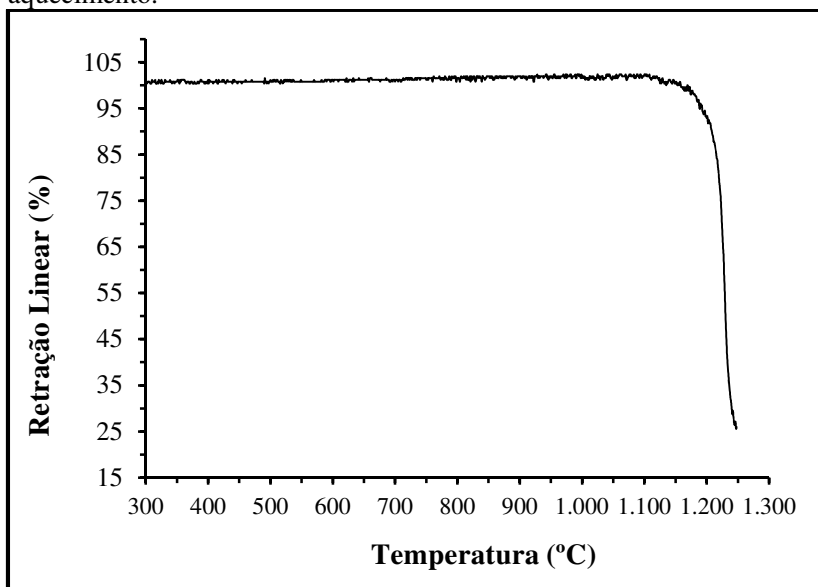
5.1.2 Microscopia de aquecimento (amolecimento)

O ensaio de microscopia de aquecimento (amolecimento) foi realizado para determinar o comportamento térmico do basalto no aquecimento e seu possível efeito como fundente do processo de sinterização das composições estudadas.

A curva de retração linear pode ser vista na Figura 8. O basalto apresenta estabilidade dimensional até cerca de 1100 °C, a partir da qual inicia o processo de sinterização. Esta temperatura é sensível à taxa de aquecimento, em que quanto maior a taxa de aquecimento, maior a temperatura em que a reação é observada. A temperatura em que a densificação inicia é aproximadamente 1150 °C, sendo 1250 °C a temperatura máxima de sinterização que pode ser obtida.

A curva dilatométrica de um feldspato estudado por Frizzo (2018) apresentou estabilidade dimensional até 526 °C, praticamente na metade da temperatura encontrada pelo basalto em estudo. O feldspato apresentou começo da retração por volta dos 1102 °C e temperatura máxima de sinterização aos 1240 °C, valores próximos ao encontrado pelo basalto em estudo.

Figura 8 - Retração linear do basalto obtida por microscopia de aquecimento.



Fonte: Do autor, 2020.

5.1.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 4 apresenta, em óxidos, o resultado da análise química por FRX do basalto.

Os resultados apresentados na Tabela 4 demonstram que o basalto é formado majoritariamente por sílica (52,01%) e alumina (18,03%). Por certo, o basalto é composto predominantemente por silicatos e óxidos de alumínio, óxidos de potássio, sódio e fósforo (ERCENK *et al.*, 2018). Outros metais de transição encontrados e que estão presentes em grande parte dos basaltos são ferro e titânio (SCHIAVON; REDONDO; YOSHIDA, 2007).

Também estão presentes em quantidades consideráveis no basalto estudado os elementos fundentes Fe, Mg, Na e K, que juntos somam 17,27%, comuns em formulações de massas cerâmicas. Stanislav (2013) trabalhou com pó de basalto com composição química semelhante, contendo em maior quantidade SiO₂, além das mesmas quantidades de Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, MgO e TiO₂ (UNEÍK; KMECOVÁ, 2013).

Tabela 4 - Análise química do basalto.

Elementos Químicos	Teor (%)
SiO ₂	52,01
Al ₂ O ₃	18,03
CaO	10,90
Fe₂O₃	9,35
MgO	4,08
Na ₂ O	3,14
TiO ₂	1,28
K ₂ O	0,70
P ₂ O ₅	0,30
MnO	0,14
P. F.	0,08

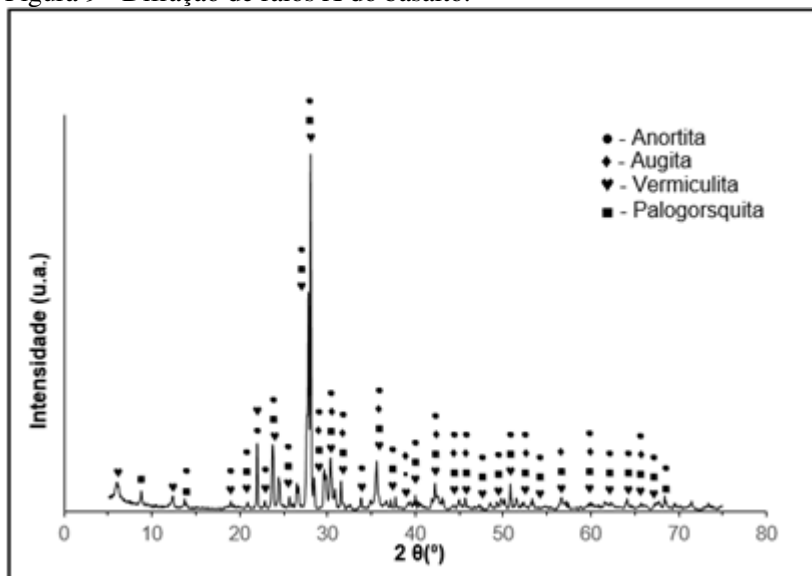
Fonte: Do autor, 2020.

Apesar de ser incomum encontrar em massas cerâmicas com quantidades significativas, o óxido de ferro possui características de material fundente e é importante na produção de cerâmica vermelha (DA SILVA *et al.*, 2012). Dentre os componentes minoritários, o óxido ferro se destaca de forma expressiva, pois representa mais de 50% dos fundentes presentes no basalto, ou seja, 9,35% da formulação total.

5.1.4 Análise Mineralógica (DRX)

A composição mineralógica do basalto é mostrada na Figura 9.

Figura 9 - Difração de raios X do basalto.



Fonte: Do autor, 2020.

O difratograma do basalto apresentou majoritariamente a fase cristalina anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, ICSD 63547), um dos minerais da série da plagioclase, comumente encontrado em rochas ígneas e metamórficas, seguindo da fase augita $[(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_6$, ICSD 75294] (BRITANNICA, 2018).

A fase augita ocorre principalmente em cristais tabulares de basaltos e outras rochas ígneas de coloração escura por apresentar ferro em sua composição. Também é um constituinte comum em basaltos lunares e meteoritos ricos em material basáltico (BRITANNICA, 2018). Apresenta elevada densidade ($3,4 \text{ g/cm}^3$) e dureza (5-6,5 Mohs). A presença de augita explica a alta concentração de silício encontrada na análise química, assim como as concentrações de alumínio e sódio.

Em menores quantidades, o basalto ainda apresentou os minerais vermiculita $[(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_3(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ICSD 034812] e a paligorsquita $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O}$, ICSD 040687).

De acordo com inúmeras bibliografias (FAN, *et al.*, 2013; MENDES; GUERRA; MORALES, 2016; BIRAWIDHA *et al.*, 2019; SÁNCHEZ *et al.*, 2019), a augita é a fase mineralógica mais comum encontrada em basaltos, seguida das fases albita e labradorita.

5.2 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TEOR DE SUBSTITUIÇÃO DO FELDSPATO PELO BASALTO NA POROSIDADE E RESISTÊNCIA À FLEXÃO (ETAPA 2)

Neste item foram preparadas diferentes formulações cerâmicas, de acordo com o planejamento experimental, variando-se o teor de substituição de feldspato por basalto e a temperatura de queima. Por fim, foi analisado o desempenho dos corpos de prova, a fim de se determinar a formulação com melhor comportamento.

5.2.1 Fluorescência de Raios X

A Tabela 5 apresenta, em óxidos, os resultados de análise química por fluorescência de raios X da formulação de referência C0 e as demais composições estudadas.

Tabela 5 - Composição química (% em massa) por FRX das formulações estudadas.

Elementos Químicos	Formulações estudadas			
	C0	C1	C2	C3
SiO₂	62,51	57,66	55,49	54,54
Al₂O₃	22,32	22,71	22,85	22,67
CaO	1,34	3,91	4,87	6,10
Fe₂O₃	0,83	3,05	4,16	5,14
MgO	0,41	1,37	1,76	2,19
Na₂O	1,96	1,89	1,97	1,85
TiO₂	0,12	0,41	0,56	0,70
K₂O	5,00	2,95	2,09	1,04
P₂O₅	0,04	0,09	0,12	0,15
MnO	0,03	0,07	0,08	0,09
P. F.	5,44	5,90	6,05	5,53

Fonte: Do autor, 2020.

A composição química das formulações cerâmicas apresentou majoritariamente os óxidos de silício e alumínio, seguindo em menores quantidades pelos óxidos de cálcio, ferro e potássio. A perda ao fogo

variou entre 5,44 a 6,05 %.

Percebe-se que a sílica diminui de acordo com o teor de substituição de feldspato por basalto, de 62,51% em C0 para 54,54% em C3. A alumina teve um leve aumento de concentração. O óxido de cálcio aumentou de 1,34% em C0 para 6,10% em C3. O óxido de ferro aumenta de 0,83% em C0 para 5,14% em C3 e este vem a substituir outro fundente importante, o óxido de potássio, que diminui de 5,0% em C0 para 1,04% em C3. O óxido de sódio, importante fundente permanece constante em todas as formulações. Um estudo que teve como objetivo a substituição de quartzo por basalto em porcelana triaxial teve o mesmo comportamento em diminuição da quantidade de sílica e aumento dos óxidos de cálcio, ferro e magnésio (FIRAT, ERCENK e YILMAZ, 2012).

Baseado em trabalhos anteriores (NOVAES, 1998; BAUCIA *et al.*, 2010), o teor dos principais fundentes variam em torno de 5 e 8 % e nas formulações apresentados nesta pesquisa a soma dos principais fundentes apresentados nesta pesquisa ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) se enquadra nesta faixa. A Tabela 6 apresenta todos os elementos considerados de caráter fundente e percebe-se que na substituição do feldspato por basalto, o teor de óxido de potássio diminui e ocorre o aumento do óxido de ferro.

Tabela 6 - Teor (% em massa) dos fundentes presentes nas formulações estudadas.

Elementos Químicos	Formulações estudadas			
	C0	C1	C2	C3
CaO	1,34	3,91	4,87	6,10
Fe ₂ O ₃	0,83	3,05	4,16	5,14
Na ₂ O	1,96	1,89	1,97	1,85
K ₂ O	5,00	2,95	2,09	1,04
Total	9,13	11,8	13,09	14,13

Fonte: Do autor, 2020.

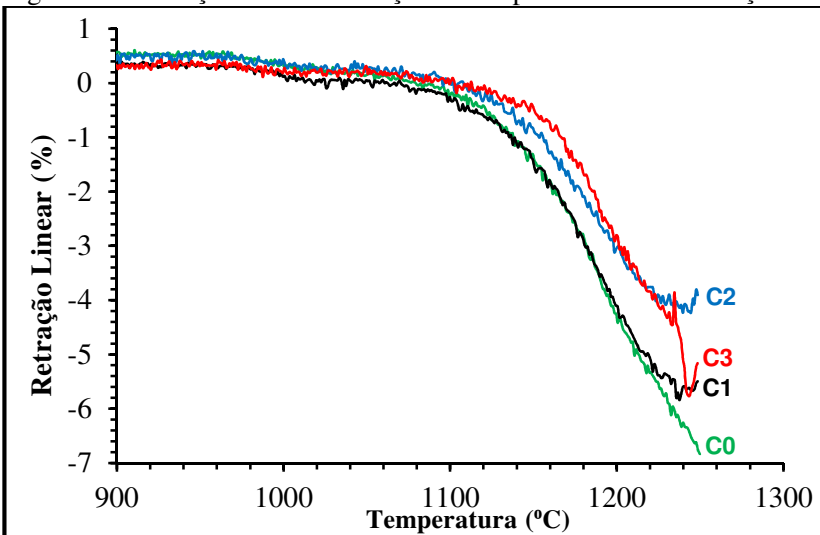
5.2.2 Dilatometria Óptica

O ensaio de dilatometria óptica tem como finalidade determinar a temperatura de queima de cada composição, considerando o objetivo de

se obter um material cerâmico com máxima densificação. A Figura 10 mostra a temperatura *versus* a retração linear. Pode-se observar que a sinterização das formulações estudadas inicia por volta de 980 °C; a 1140 °C, a retração linear começa a ser acentuada e a máxima densificação é atingida em temperaturas diferentes. A expansão térmica ocorre em temperaturas superiores a 1240 °C.

Firat *et al.* (2012) analisaram formulações de porcelanato com adições de 5 a 20% de basalto em substituição ao quartzo; o ensaio de retração linear das amostras mostrou que as amostras contendo 10, 15 e 20% de basalto tiveram uma retração repentina a 1200 °C. A substituição do quartzo por basalto apresentou uma diminuição na retração linear das amostras, assim como encontrado neste estudo. Firat *et al.* (2012) ainda atribui esta diminuição à presença dos elementos alcalinos-terrosos e óxidos presentes no basalto, que formam fase líquida no aquecimento. A cerca de 1240 °C, a retração linear diminui e ocorre a expansão térmica.

Figura 10 - Retração linear em função da temperatura das formulações.



Fonte: Do Autor, 2020.

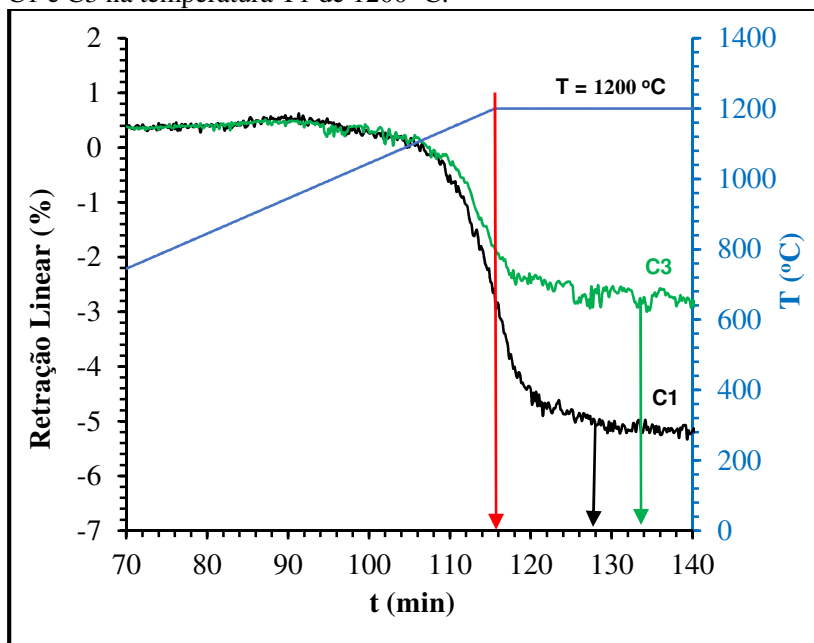
Desta forma, foram selecionadas três temperaturas de queima dentro da intersecção das temperaturas de sinterização, que atendem todas as amostras testadas, sendo elas 1200, 1220 e 1240 °C. Esta faixa de temperatura está de acordo com o comportamento térmico do basalto

apresentado na Figura 8.

A partir da definição das temperaturas de queima, foi necessário definir o patamar de queima para se atingir a máxima densificação. A realização deste ensaio para cada uma das diferentes amostras é de extrema importância, pois garante que, durante a sinterização, as amostras se mantenham na máxima temperatura de sinterização no menor tempo necessário. Também auxilia na economia energética, sem gastos desnecessários com maior tempo de queima nas máximas temperaturas.

As Figuras 11 a 14 apresentam as curvas de retração em função do patamar de queima para cada amostra diferente. Nos gráficos, as setas de cor vermelha indicam o início do patamar de sinterização na máxima temperatura; já as setas nas cores preta e verde indicam o tempo final em que as amostras permaneceram na máxima temperatura. O equipamento tem como limite de temperatura de trabalho a temperatura de 1250 °C.

Figura 11 - Retração em função do patamar de queima das formulações C1 e C3 na temperatura T1 de 1200 °C.



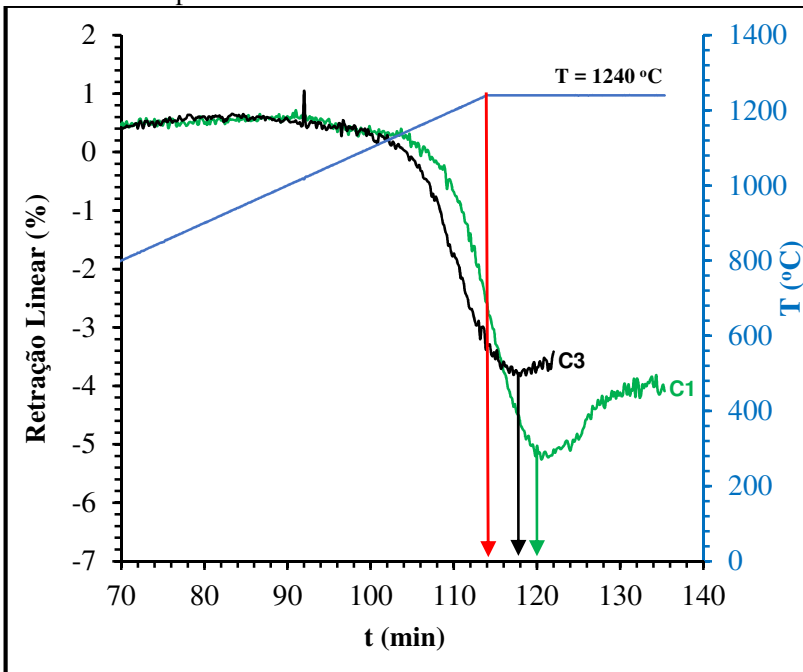
Fonte: Do autor, 2020.

A Figura 11 mostra as curvas de retração em função do patamar de

queima das formulações C1 e C3 na temperatura T1. A 1200 °C, a formulação C1 (50% de basalto) atinge a máxima retração com 12 min, enquanto a formulação C3 (100% de basalto) alcança a máxima retração com 20 min na mesma temperatura.

A Figura 12 mostra as curvas de retração em função do patamar de queima das formulações C1 e C3 na temperatura T3. A formulação C1 (50% de basalto), a 1240 °C, alcança a máxima retração com 7 min de patamar, já a formulação C3 (100% de basalto), por sua vez, atinge sua máxima retração linear com 4 min na temperatura de 1240 °C.

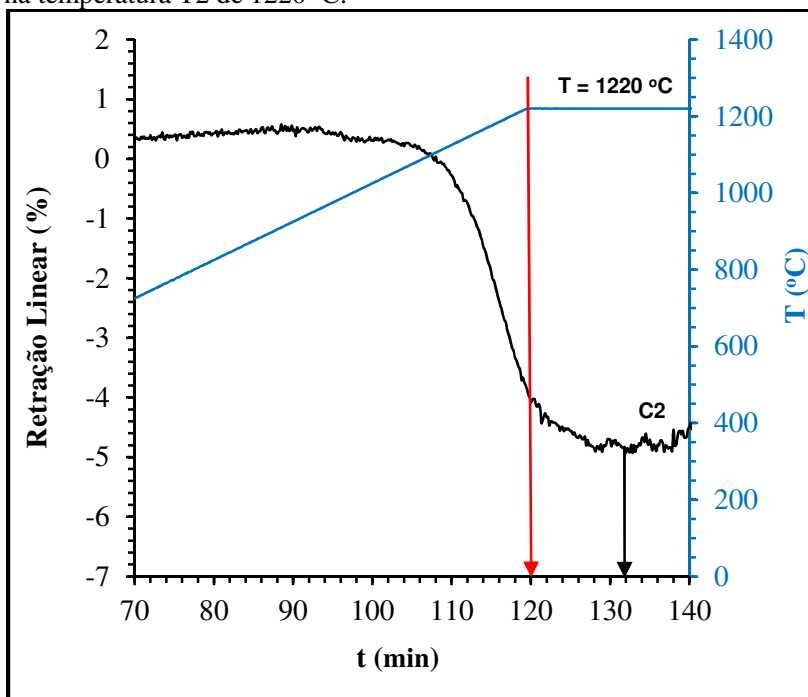
Figura 12 - Retração em função do patamar de queima das formulações C1 e C3 na temperatura T3 de 1240 °C.



Fonte: Do autor, 2020.

A Figura 13 mostra a curva de retração em função do patamar de queima da formulação C2 na temperatura T2 de 1220 °C. A máxima retração da formulação C2 (75% de basalto) é alcançada com 12 min a 1220 °C.

Figura 13 - Retração em função do patamar de queima da formulação C2 na temperatura T2 de 1220 °C.

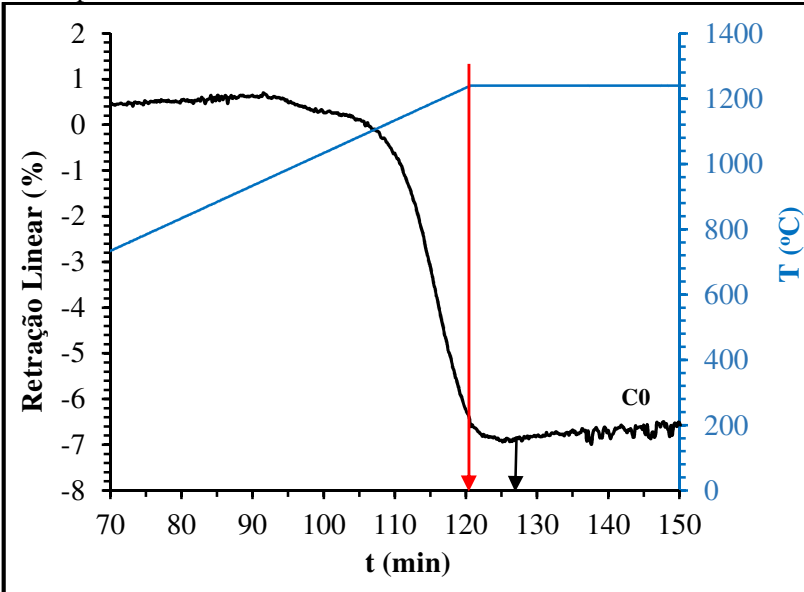


Fonte: Do autor, 2020.

A Figura 14 apresenta a curva de retração em função do patamar de queima da formulação C0 na temperatura T2. A formulação C0 (0% de basalto) atinge a máxima retração a 1220 °C com 6 min de patamar de queima.

Estas temperaturas e patamares de queima serão usados para o processamento das amostras para caracterização.

Figura 14 - Retração em função do patamar de queima da formulação C0 na temperatura T2 de 1220 °C.



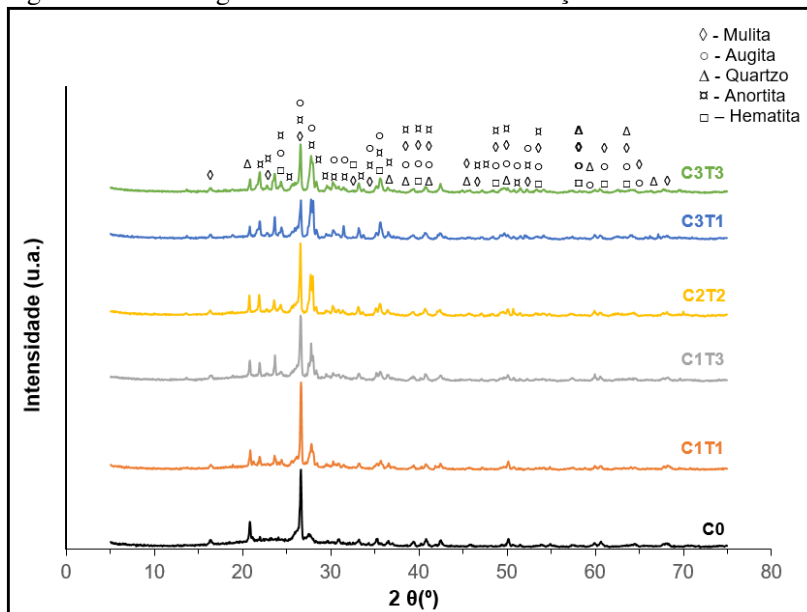
Fonte: Do autor, 2020.

5.2.3 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X de todas as composições (C1, C2 e C3) e temperaturas de queima, bem como da referência C0, estão mostrados na Figura 15. No geral, os difratogramas das formulações mostram a presença das fases mulita (ICSD 75305), augita (ICSD 75294), quartzo (ICSD 31228), anortita (ICSD 63547) e em pouca quantidade, com picos de baixa intensidade aparece também hematita (óxido de ferro, ICSD 33643).

Percebe-se picos mais intensos de anortita (ICSD 63547) nas composições C1, C2 e C3, comum em composições cerâmicas contendo rochas ígneas, como o feldspato. O quartzo está presente em todas as composições, sendo C0 a composição com picos mais intensos. A augita (ICSD 75294) não está presente em C0, porém está presente em todas as composições que utilizam basalto. Hematita aparece apenas nas composições C2 e C3 devido à maior quantidade de basalto adicionada.

Figura 15 - Difratomogramas de raios X das formulações estudadas.



Fonte: Do autor, 2020.

A mulita está presente em todas as composições estudadas e seu teor varia de acordo com a formulação e temperatura de queima. Esta fase cristalina é comum em composições cerâmicas à base de argilominerais com temperaturas de queima superiores a 1200 °C. A química do processo de formação da Mulita fundamenta-se na reação proveniente do aquecimento de argilas cauliníticas e outros argilominerais (GEROTTO *et al.*, 2000).

As fases mulita e quartzo estão presentes na maioria das formulações cerâmicas, seguidas de diferentes fases mineralógicas dependendo das matérias-primas e materiais utilizados em sua fabricação (ELMAGHRABY *et al.*, 2020; KAYACI, 2020)

A quantificação das fases foi realizada pelo método de Rietveld. Segundo Uwe König *et al.* (2002), “o método de Rietveld é uma técnica robusta para a análise quantitativa de fases minerais, através da difração de raios X”. O refinamento feito para quantificação das fases pelo método Rietveld garante também a quantificação das fases sobrepostas, uma vez que estas são separadas de forma confiável pelo próprio refinamento,

garantindo resultados seguros. A Tabela 7 mostra o resultado da quantificação de fases utilizando o refinamento Rietveld para a formulação referência C0 e as 3 composições (C1, C2 e C3) estudadas com substituição de feldspato por basalto queimadas nas diferentes temperaturas.

Observa-se que os teores das fases anortita e augita aumentam com o aumento do teor de basalto, para uma mesma temperatura, visto que estas são as principais fases cristalinas encontradas no basalto puro, estas auxiliam para a fundência do revestimento cerâmico, mas diminuem com o aumento da temperatura para um mesmo teor de basalto. Os teores de quartzo diminuem em relação a C0.

Tabela 7 - Refinamento Rietveld das formulações estudadas.

REFINAMENTO RIETVELD (%)							
Fase	Carta (ICSD)	C0	C1-T1	C1-T3	C2-T2	C3-T1	C3-T3
Anortita	63547	4,34	28,3	25,17	26,57	40,23	29,07
Augita	75294	0	4,01	0,32	2,72	3,5	5,65
Quartzo	31228	12,5	7,92	6,58	7,01	7,48	5,59
Mulita	75305	3,51	2,45	4,46	3,06	4,85	4,44
Hematita	33643				0,69	1,89	0,71
Amorfo		79,68	57,32	63,42	60,04	42,05	54,59
R _{WP}		32,05	20,65	23,34	24,3	24,4	22,22
GOF		13,67	15,34	18,36	8,17	21,38	20,68

onde: Rwp é a índice ponderado e GOF (*goodness of fit*) é o índice equivalente ao *qui*-quadrado estatístico.

Fonte: Do autor, 2020.

A fase amorfa foi quantificada utilizando o método do padrão interno. A Tabela 7 mostra também o efeito da substituição de feldspato por basalto na fase amorfa residual. Conforme esperado, esta substituição promove a formação de menor quantidade de fase amorfa residual do processo de queima. O elemento ferro age como fundente na sinterização (DA SILVA *et al.*, 2012), mas forma fases cristalinas no resfriamento,

como augita, hematita. A quantidade de fase amorfa diminui com o aumento do teor de basalto e com a diminuição da temperatura. Esta redução na quantidade de fase amorfa residual, principalmente fase vítrea, tem impacto direto na deformação pirolástica, como será visto adiante.

Na Tabela 7 também são apresentados valores do índice ponderado (Rwp) e do índice equivalente *qui*-quadrado estatístico (GOF). GOF demonstra o nível de qualidade de um refinamento e valores próximos a 1 representam níveis satisfatórios e já atingiu seu valor limite esperado para os dados de difração medidos (DINIZ *et al.*, 2016). Já Rwp representa o índice/erro ponderado; do ponto de vista matemático, é um dos índices que melhor reflete o progresso do refinamento, por ter no numerador o resíduo que é minimizado (SALES, 2015).

Embora os valores de Rwp e GOF estejam um pouco elevados, Kinast (2000) alega que é importante saber que os valores de qualidade de ajuste são puramente numéricos e não refletem de fato a qualidade de um bom ajuste. É importante a sensibilidade do usuário na análise visual, verificando se os picos propostos pelo modelo se assemelham ao difratograma experimental.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

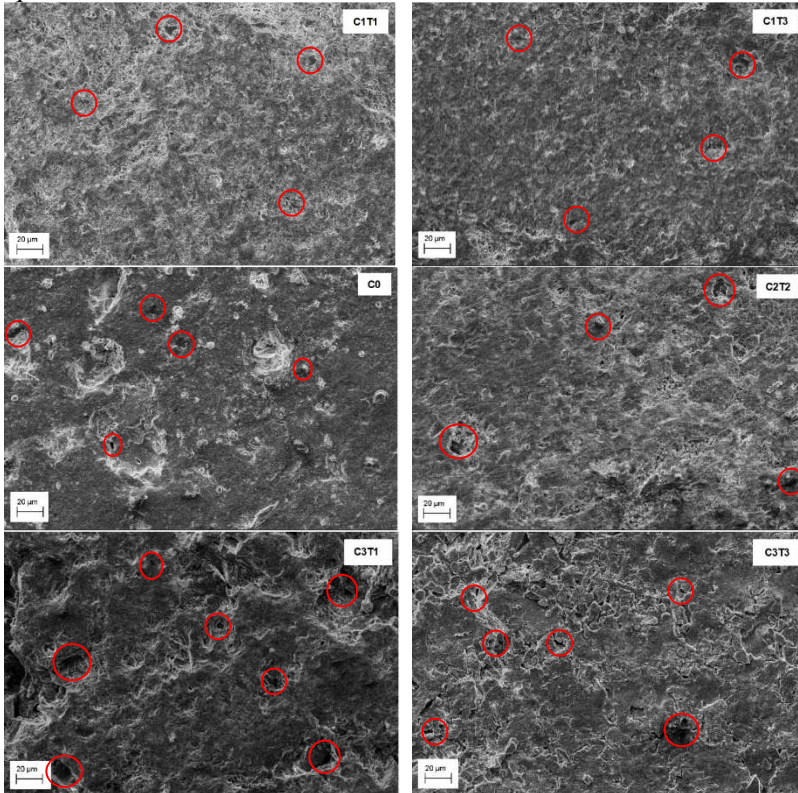
A Figura 16 mostra as microestruturas (MEV, magnificação de 500X) das amostras fraturadas após a queima.

Pode-se observar que as amostras apresentam microestruturas muito similares. No entanto, aparentemente as amostras da formulação C3 (amostra com maior teor de basalto) são mais porosas. É possível observar também a existência de poros fechados. É plausível que, devido à regularidade dos poros, e teores das fases cristalinas formadas, a resistência à flexão tenha aumentado em relação à amostra de referência, mesmo com o aumento da porosidade. Uma vez que a adição de basalto induz a formação de poros abertos e fechados como pode ser visto nas imagens de MEV.

Vichaphund *et al.* (2016) explica em seu estudo com a utilização de basalto como matéria-prima para produção cerâmica, que a adição de basalto aumenta a formação de poros em temperaturas acima de 1200 °C. Este fenômeno resulta dos agentes fundentes secundários como CaO e MgO presentes no basalto; esses óxidos podem aumentar ou acelerar a densificação por fase líquida. A fase dominante encontrada é a fase mulita. As microestruturas de todos os corpos de porcelana, em geral, consistem em quartzo não cristalizado e mulita em uma matriz vítrea. A

mulita consiste em dois tipos (primária e secundária) que são formadas em temperaturas diferentes (FIRAT, ERCENK e YILMAZ, 2012).

Figura 16 - Micrografias (MEV) das amostras estudadas fraturadas após a queima.



Fonte: Do autor, 2020.

5.2.5 Absorção de Água

A Tabela 8 mostra os resultados de absorção de água de cada formulação estudada em função da temperatura de queima.

Percebe-se que para C1, aumentando-se a temperatura de queima diminui-se a absorção de água em torno de 47%, como seria de se esperar, devido a maior formação de fase líquida na sinterização e maior densificação. Para C3, no entanto, percebe-se que para ambas

temperaturas testadas, a absorção de água não variou. A absorção de água de C2 é intermediária entre C1 e C3 com valores de $4,75 \pm 0,85$ e $5,58 \pm 0,52\%$. O menor valor de absorção de água foi obtido para formulação C1 a $1240\text{ }^\circ\text{C}$, atingindo o resultado de $2,71\% \pm 0,39\%$.

Tabela 8 - Absorção de água das formulações estudadas a diferentes temperaturas.

Formulação	Absorção de água (%)		
	1200 °C	1220 °C	1240 °C
C1	$5,11 \pm 0,81$		$2,71 \pm 0,39$
C2 (1)		$4,75 \pm 0,85$	
C2 (2)		$5,58 \pm 0,52$	
C3	$8,99 \pm 0,97$		$8,57 \pm 0,89$
C0		$4,35 \pm 0,24$	

Fonte: Do autor, 2020.

Pazniak *et al.* (2018) explicaram que o principal mecanismo que ocorre durante a queima de porcelanatos é a formação de fase líquida, onde o grau de sinterização está associado à quantidade de massa fundida presente. Basaltos favorecem o início da sinterização por formação de fase líquida a temperatura abaixo de $1150\text{ }^\circ\text{C}$ e induzem a formação de poros.

Em estudo realizado com adição de um resíduo de cerâmica vermelha como material fundente na formulação de grês-porcelanato, atingiu-se valores de absorção $1,33$ a $4,9\%$ na mesma temperatura de queima de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (MELO *et al.*, 2009).

Conforme valores obtidos no ensaio de absorção de água, podemos classificar as formulações de acordo com a norma de revestimentos cerâmicos NBR 13818 (Tabela 1). O menor resultado de absorção de água

foi atingido na formulação C1 a 1240 °C, sendo classificado como uma cerâmica grês (pisos e paredes). Já a formulação C1 queimada a 1200 °C e C2 queimado a 1220 °C se enquadram na classificação cerâmica de semi-grês (pisos e paredes), assim como a formulação de referência utilizada. A formulação C3 nas duas temperaturas de queima se enquadrou em outra categoria, sendo ela classificada como semi-poroso (pisos e paredes).

Para melhor compreender e validar os resultados obtidos, uma análise estatística foi realizada. A Tabela 9 mostra a análise de variância dos valores de absorção de água. Tanto a composição, quanto a temperatura e a interação entre as duas variáveis tiveram resultados estatísticos significativo, ou seja, valor de p menor que 0,05, porém a composição é o fator de maior relevância para o resultado de absorção de água, uma vez que possui o maior valor de f, com confiabilidade de 100%, conforme mostrado pelo valor de p.

Tabela 9 - Análise de variância da absorção de água das formulações estudadas.

	SS	Df	ms	f	p
Composição (1)	89,0994	1	89,0994	91,6194	0,0000
Temperatura (2)	6,8448	1	6,8448	7,0384	0,0153
Interação entre 1 e 2	5,1881	1	5,1881	5,3349	0,0317
Erro	19,4499	20	0,97250		
Total SS	120,5823	23			

onde: **f** é a associação do termo a resposta; **SS** é a soma dos quadrados; **Df** é a variância (graus de liberdade); **ms** é a média quadrática; **p** é a probabilidade da evidência da hipótese nula.

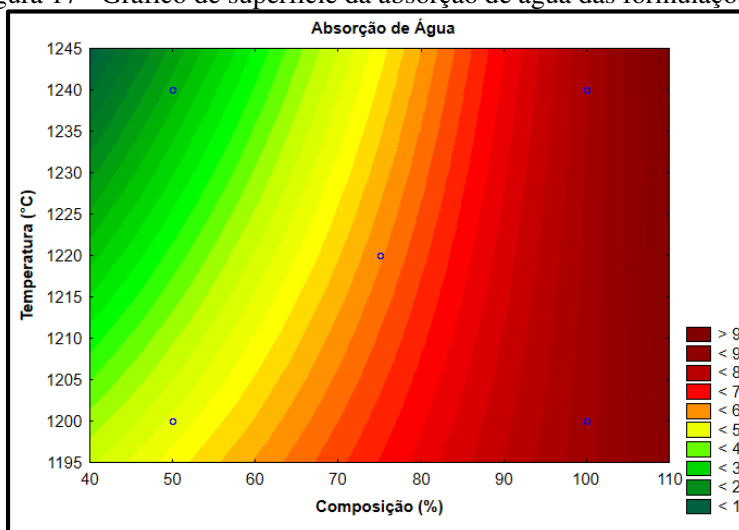
Fonte: Do Autor, 2020.

Pela análise de variância ANOVA, o software também denota os valores de R^2 e $R^2_{ajustado}$, que segundo Montgomery *et al.* (2001) e Lapponi (2000) são parâmetros de extrema importância estatística. O R^2 significa a medida da fração da variabilidade através da equação de regressão das variáveis e o $R^2_{ajustado}$ é o dado que melhor expressa a medida da capacidade de explicar o modelo e de ter como parâmetro numérico a

qualidade do coeficiente de correlação.

Nas condições estudadas com 95% de confiança, o valor de R^2 é de 0,8387 e o R^2 ajustado é de 0,8145, indicando assim uma correlação fortíssima entre as variáveis analisadas (COUTINHO, 2012). A Figura 17 mostra o gráfico de superfície da absorção de água, levando-se em conta o teor de substituição de feldspato por basalto em função da temperatura de queima. Observa-se que as áreas com maior temperatura de queima e menor teor de substituição apresentam os menores valores de absorção de água.

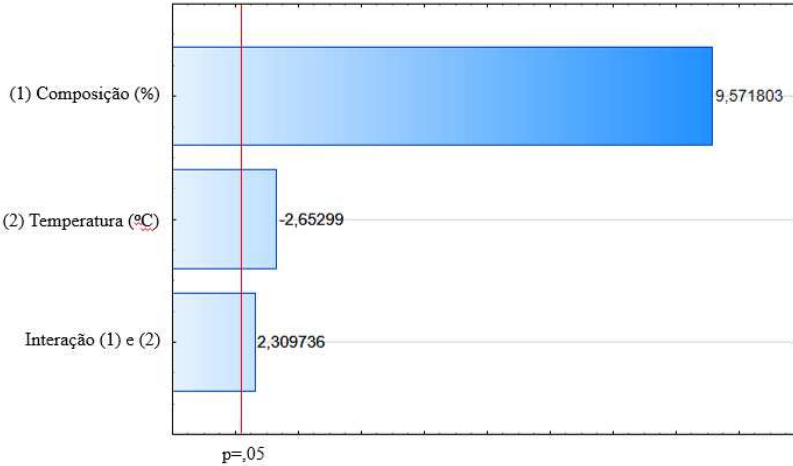
Figura 17 - Gráfico de superfície da absorção de água das formulações.



Fonte: Do autor, 2020.

A Figura 18 apresenta o diagrama de Pareto; este recurso gráfico ajuda a identificar quais parâmetros e interações têm influência positiva ou negativa sobre as variáveis de resposta. É possível identificar que as três variáveis possuem significância estatística, pois todas se encontram no gráfico ultrapassando a linha limite de $p=0,05$. A variável de entrada composição possui maior significância estatística sobre a absorção de água e tem influência positiva na absorção; já a variável temperatura tem significância estatística, porém de forma negativa sobre a absorção de água.

Figura 18: Diagrama de Pareto da absorção de água.



Fonte: Do autor, 2020.

5.2.6 Porosidade

A Tabela 10 mostra os resultados de porosidade de cada formulação estudada em função da temperatura de queima.

Tabela 10 - Porosidade das formulações estudadas a diferentes temperaturas.

Formulação	Porosidade (%)		
	1200 °C	1220 °C	1240 °C
C1	19,28 ± 2,85		22,63 ± 1,40
C2 (1)		20,11 ± 3,10	
C2 (2)		17,68 ± 3,73	
C3	21,28 ± 3,38		22,17 ± 0,70
C0		15,00 ± 7,87	

Fonte: Do Autor, 2020.

Embora os resultados sejam estatisticamente iguais para C1, C2 e C3, existe uma tendência para aumento da porosidade com o aumento do teor de substituição de feldspato por basalto. O mesmo efeito pode ser observado para a temperatura.

A Tabela 11 mostra a análise de variância dos valores de porosidade. Apesar da temperatura apresentar o maior valor de f e p , e por consequência, ter a maior relevância para os valores de porosidade, a significância estatística foi nula, pois o valor de R^2 foi 0,0 (COUTINHO, 2012). A confiabilidade observada pelo valor de p também foi baixa (82%). Desta forma, a análise de variância demonstra que existe uma tendência de que a temperatura seja o fator de maior influência na porosidade.

Tabela 11 - Análise de variância da porosidade das formulações estudadas.

	SS	Df	ms	f	p
Composição (1)	4,1718	1	4,1718	0,3632	0,5535
Temperatura (2)	22,5388	1	22,5388	1,9623	0,1766
Interação entre 1 e 2	3,8123	1	3,8123	0,3320	0,5710
Erro	229,7116	20	11,4856		
Total SS	260,2344	23			

onde: **f** é a associação do termo a resposta; **SS** é a soma dos quadrados; **Df** é a variância (graus de liberdade); **ms** é a média quadrática; **p** é a probabilidade da evidência da hipótese nula.

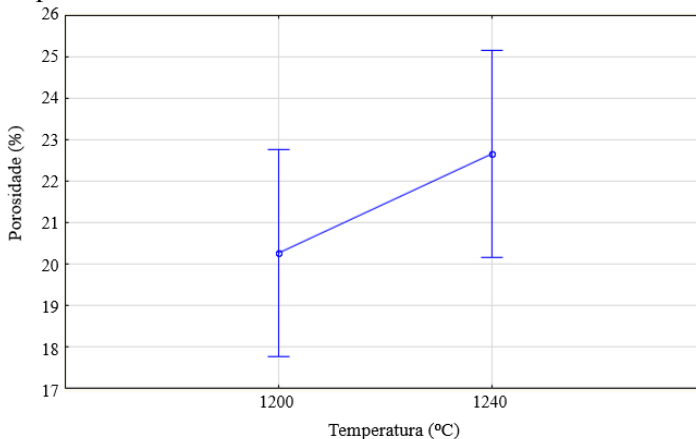
Fonte: Do Autor, 2020.

Os menores valores foram obtidos na formulação C1 a 1200 °C e em C2 a 1220 °C. Todas as formulações com adição de basalto apresentaram maior porosidade em relação à formulação de referência. Pode-se perceber um aumento de porosidade com o aumento da temperatura de queima. Pazniak *et al.* (2018) explicaram que isso ocorre devido ao aumento do teor de óxido de ferro nas composições com basalto.

O fato de o aumento da porosidade não ter influenciado, por exemplo, no aumento da absorção de água das formulações C1 e C3 a 1240 °C, pode estar relacionado à formação de poros fechados, como já foi discutido no item 5.2.4, por meio da visualização dos poros nas micrografias ou pode estar relacionada ao menor potencial de formação de líquido do basalto.

A Figura 19 apresenta o gráfico de valores médios a partir dos resultados da porosidade das formulações estudadas.

Figura 19 - Gráfico de valores médios da porosidade em função da temperatura.



Fonte: Do autor, 2020.

Analisando-se o gráfico dos valores médios, percebe-se a tendência ao aumento da porosidade em relação à temperatura, mesmo com confiabilidade estatística relativamente baixa.

5.2.7 Resistência à Flexão

A Tabela 12 mostra os resultados de resistência à flexão de cada formulação estudada em função da temperatura de queima. Tanto para C1 quanto para C3, percebe-se que o aumento da temperatura de queima provoca o aumento da resistência à flexão. A formulação C1 a 1240 °C foi a que atingiu a maior resistência à flexão, justamente a formulação que obteve menor absorção de água, se enquadrando na classificação de grês-porcelanato, e maior porosidade. Pode-se observar que a 1200 °C, o

aumento do teor de substituição de feldspato por basalto (de C1, 50% de substituição, para C3, 100% de substituição) aumenta a resistência à flexão. No entanto, a 1240 °C, para as duas temperaturas de queima o efeito foi inverso.

Tabela 12 - Resistência à flexão das formulações estudadas para diferentes temperaturas de queima.

Formulação	Resistência à flexão (MPa)		
	1200 °C	1220 °C	1240 °C
C1	11,08 ± 0,56		22,19 ± 1,88
C2 (1)		19,51 ± 2,34	
C2 (2)		20,13 ± 1,45	
C3	15,28 ± 2,03		15,83 ± 3,4
C0		13,65 ± 2,19	

Fonte: Do autor, 2020.

Trabalhos utilizando basalto em composições cerâmicas apresentam valores de resistência à flexão bem distintos. Vichaphund *et al.* (2016) obtiveram valores de resistência à flexão entre 15 e 118 MPa; sua formulação contendo 20% de basalto queimada a 1200 °C atingiu 23 MPa, valor semelhante ao obtido neste estudo na formulação C1 queimada a 1240 °C.

Njindam *et al.* (2018) produziram grês porcelanato com a adição de resíduo de pó de vidro e obtiveram valores de resistência à flexão entre 8 e 38 MPa. A composição queimada a 1150 °C contendo 20% de adição de pó de vidro atingiu a resistência de 23 MPa.

A Tabela 13 mostra a análise de variância dos valores de resistência à flexão das formulações estudadas. A temperatura apresenta o maior valor de *f* e *p*, portanto, tem a maior relevância para os valores de resistência à flexão, onde a confiabilidade estatística é muito próxima de 100%.

Outro resultado que alcançou alta confiabilidade (98,01%), porém com significância menor que a temperatura, foi a interação entre composição e temperatura de queima, onde conclui-se que, além da

temperatura, a interação entre os dois fatores apresenta forte relevância na resistência à flexão. O valor de R^2 foi de 0,6703 e de R^2_{ajustado} foi de 0,6203 mostrando uma confiabilidade estatística forte (COUTINHO, 2012).

Tabela 13 - Análise de variância da resistência à flexão das formulações estudadas.

	SS	Df	ms	f	p
Composição (1)	13,4506	1	13,4506	1,7435	0,2016
Temperatura (2)	250,8264	1	250,8264	32,5137	0,0000
Interação entre 1 e 2	49,3858	1	49,3858	6,4017	0,0199
Erro	154,2899	20	7,7145		
Total SS	467,9526	23			

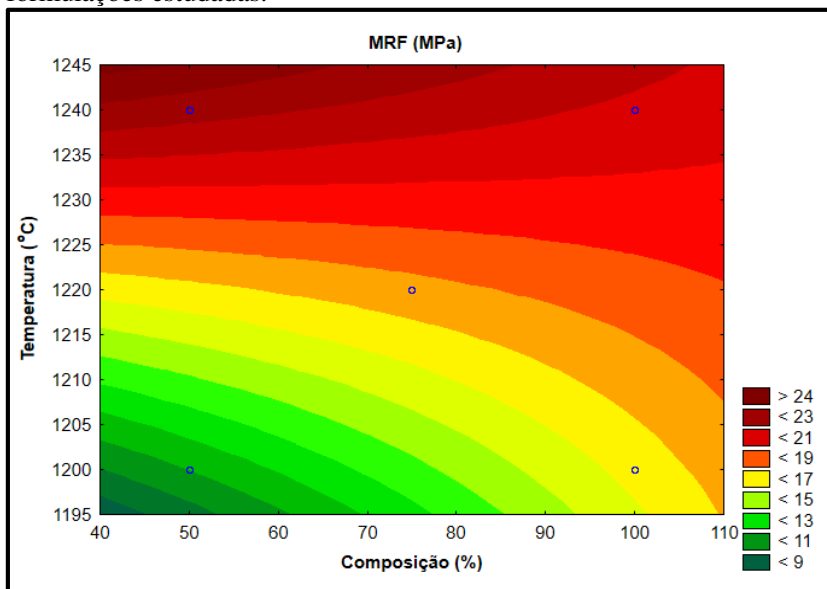
onde: **f** é a associação do termo a resposta; **SS** é a soma dos quadrados; **Df** é a variância (graus de liberdade); **ms** é a média quadrática; **p** é a probabilidade da evidência da hipótese nula.

Fonte: Do Autor, 2020.

A Figura 20 mostra o gráfico de superfície de resposta da resistência à flexão, considerando-se o teor de substituição de feldspato por basalto em função da temperatura de queima. A área com maior temperatura de queima e menor teor de substituição apresenta o maior valor de resistência à flexão.

Considerando-se os resultados apresentados no item 5.2, percebe-se que a temperatura de queima tem elevada significância na resistência à flexão e possui forte influência na porosidade, de acordo com os resultados da tabela 11, enquanto o teor de substituição de feldspato por basalto tem menor influência. Os resultados de porosidade, apesar de estatisticamente idênticos, indicam aumento com o aumento da temperatura de queima. O mesmo acontece com a resistência à flexão.

Figura 20 - Gráfico da superfície de resposta da resistência à flexão das formulações estudadas.



Fonte: Do autor, 2020.

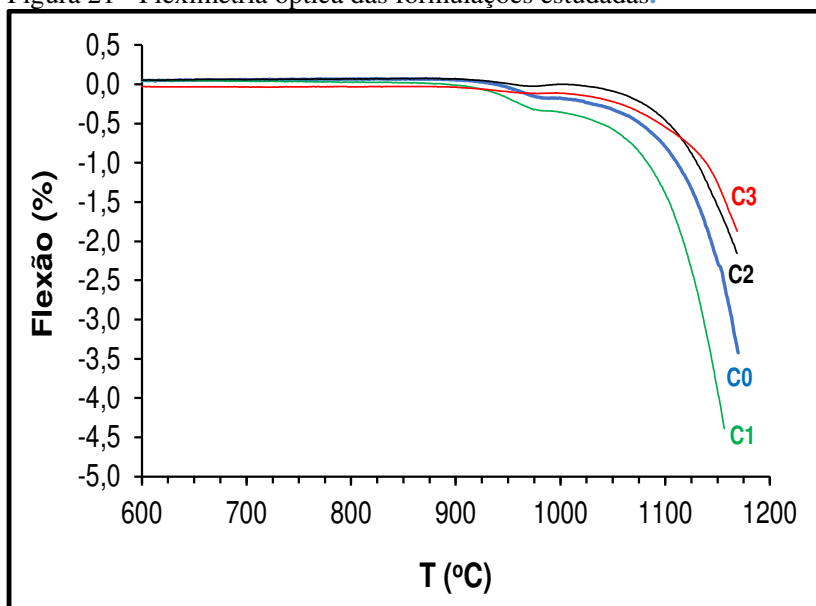
5.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DE FELDSPATO POR BASALTO NA DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA (ETAPA 3)

A figura 22 apresenta o gráfico de fleximetria óptica das formulações estudadas. A deformação piropilástica ocorre quando, durante a queima, há a formação de fase líquida viscosa, que provoca a formação de concavidade devido à ação da gravidade. Este fenômeno é comum em produtos de alta vitrificação e, por este motivo, deve-se atentar para deformações nos corpos cerâmicos (MELCHIADES *et al.*, 2014). No resfriamento, o líquido formado solidifica e as dimensões do corpo tornam-se praticamente permanentes. A cristalização parcial da fase líquida formada poderia reduzir este efeito.

Pode-se observar que, aproximadamente, a partir da temperatura de 900 °C, o corpo C1 começa a ter uma deformação negativa, ou seja, côncava, devido ao início da formação da fase líquida proveniente da fusão dos argilominerais e a ação da gravidade (HENRIQUE, 2013). De

forma crescente com o aumento da temperatura, obteve-se a maior deformação piropiástica (4,6%). Posteriormente, em torno de 1040 °C, a amostra C2 começa a experimentar deformação negativa e atinge deformação de 2%.

Figura 21 - Fleximetria óptica das formulações estudadas.



Fonte: Do autor, 2020.

A amostra C3, com maior teor de basalto, apresentou menor deformação (-1,5%), mesmo em temperatura superior, provavelmente pela formação de maior quantidade de fases cristalinas, como observado na quantificação pelo método de Rietveld (Tabela 7). Constatando assim que a 1150 °C, a amostra C0 teve deformação de -3,5%. Já a amostra C2 teve -2% e C3 apresentou -1,5%. Por meio desta avaliação, foi possível observar que a substituição de feldspato por basalto melhorou a estabilidade dimensional das placas cerâmicas, diminuindo a deformação piropiástica. Isto pode ter ocorrido, devido a possível maior viscosidade alcançada pelo líquido formado com a adição do basalto e à formação de fases cristalinas com propriedades elásticas de valores mais elevados.

Melchiades *et al.* (2014) sugeriram que a piropiasticidade pode ser bastante dependente da fase líquida, indicando que formulações com

maiores teores de feldspato potássico e materiais argilosos podem reduzir a piroplasticidade dos materiais cerâmicos, pois auxiliam na formação de uma fase líquida mais viscosa.

6 CONCLUSÃO

O objetivo geral deste trabalho foi estudar os efeitos causados pela substituição de feldspato por resíduo de basalto em massas para cerâmicas de revestimento, além de analisar a influência desta substituição na absorção de água, porosidade, resistência à flexão e deformação pirolástica.

Observou-se que o aumento da temperatura e da adição de basalto faz com que a porosidade aumente, acredita-se que o aumento da porosidade pode estar diretamente relacionada ao menor potencial de formação de líquido do basalto. Pode-se verificar que a porosidade para C1 a 1200 °C foi de $19,28 \pm 2,85\%$ e C1 a 1240 °C foi de $22,63 \pm 1,40\%$. C3, a 1200 °C, apresentou $21,28 \pm 3,38\%$. Desta forma, pode-se concluir que o teor de substituição de feldspato por basalto influenciam diretamente na porosidade, sendo estatisticamente o teor de basalto o fator que mais influenciou na porosidade.

Nos ensaios de resistência à flexão, a mesma tendência se repete, sendo que a resistência à flexão de C1 a 1200 °C foi de $11,08 \pm 0,56$ MPa e C1 a 1240 °C foi de $22,19 \pm 1,88$ MPa. C3 apresentou, a 1200 °C, $15,28 \pm 2,03$ MPa de resistência à flexão, salientando que apenas a formulação C1 na temperatura de 1200 °C não apresentou resistência superior a amostra de referência; todas as outras formulações obtiveram resistência à flexão superior. Por meio da análise de variância, pode-se concluir que ambas as variáveis (temperatura de queima e teor de substituição) interferem na porosidade e na resistência à flexão, porém a temperatura de queima tem maior influência na porosidade e na resistência à flexão. A amostra C1 a 1240 °C apresentou absorção de água 37% inferior a amostra de referência, sendo classificada segundo norma como grês porcelanato.

Conforme objetivos concluiu-se a potencialidade da substituição do feldspato por basalto. Foi constatado a presença de 9,13% a 14,13% de materiais fundentes (CaO, Fe₂O₃, Na₂O e K₂O), presentes nas composições formuladas, quantidade considerada aceitável para materiais fundentes em composições cerâmicas de revestimento. Foi constatado a estabilidade deste mineral no ensaio de microscopia de aquecimento.

A substituição de feldspato por basalto melhora a estabilidade dimensional das placas cerâmicas, diminuindo a deformação pirolástica, já que menor teor de fase amorfa é formada. A 1150 °C, C0 teve deformação de -3,5%. Já C2 teve -2% e C3 apresentou -1,5%.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se a após a realização desta pesquisa a realização dos seguintes itens para pesquisa:

- Analisar a retração tardia de porcelanatos;
- Analisar a viabilidade técnica e comercial do emprego do basalto em porcelanato técnico com baixos teores de substituição do feldspato;
- Estudo para incorporação do basalto em materiais cerâmicos esmaltados;
- Melhorar a formulação e aumentar pressão de prensagem para se obter melhores resultados de absorção e resistência mecânica, de modo a se classificar na categoria porcelanato segundo norma NBR 13818.

REFERÊNCIAS

_____. **Agregados - Determinação da composição granulométrica.** NBR 248

. Rio de Janeiro 2003.

_____. **Portfólio** **2012.** Disponível em: <[https://issuu.com/exporevestir/docs/ portfolio_separado](https://issuu.com/exporevestir/docs/portfolio_separado)>. Acesso em: dezembro de 2018.

_____. **Portfólio** **2012.** Disponível em: <[https://issuu.com/exporevestir/docs/ anfacer_portfolio_2015](https://issuu.com/exporevestir/docs/anfacer_portfolio_2015)>. Acesso em: dezembro de 2018.

_____. **Resíduos sólidos – classificação: NBR 10004.** Rio de Janeiro, 2004.

_____. **Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos: NBR 10005.** Rio de Janeiro, 2004.

_____. **Placas cerâmicas para revestimento - Especificação e métodos de ensaios.** NBR 13818. Rio de Janeiro 1997.

Feldspato. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/feldspato-sumario-mineral-2014>>. Acesso em: Maio de 2019.

ABCERAM – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Disponível em: <<https://abceram.org.br/materias-primas-naturais/>>. Acesso em: Dezembro de 2018.

ANFACER - ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES. Disponível em: <<https://www.anfacer.org.br/mundial>>. Acesso em: Dezembro de 2018.

AKYUNCU, V. Basalt powder dependent properties of mortars subjected to high temperatures. **GRAĐEVINAR**, v. 71, p. 571–578, 2019.

AMORÓS, J. L., BELTRÁN, V., BLASCO, A., ENRIQUE, J. E.,

ESCARDINO, A., NEGRE, F. **Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerâmicos.** (first ed.), Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón (1991).

BARCZEWSKI, M. et al. Development of polylactide composites with improved thermomechanical properties by simultaneous use of basalt powder and a nucleating agent. **Polymer Composites**, v. 41, n. February, p. 2947–2957, 2020.

BARCZEWSKI, M.; LEWANDOWSKI, K.; RYBARCZYK, D. Rheological and single screw extrusion processability studies of isotactic polypropylene composites filled with basalt powder. **Polymer Testing**, v. 91, n. August, p. 106768, 2020.

BAUCIA, J. A. et al. Estudo de fundentes alternativos para uso em formulações de porcelanato. **Cerâmica**, v. 56, p. 262–272, 2010.

BERNARDIN, A. M.; MEDEIROS, D. S.; RIELLA, H. G. **Pyroplasticity in porcelain tiles.** *Materials Science and Engineering A*, v. 427, p. 316–319, 2006.

BIRAWIDHA, D. C. et al. THE X-RAY DIFFRACTION (XRD) ANALYSIS OF BASALT FROM MATARAM BARU VIA SLOW AND RAPID COOLING PROCESS. **Multitek Indonesia: Jurnal Ilmiah**, v. 6223, n. 2, 2019.

BRITANNICA. **Augite mineral.** 2018. Encyclopaedia Britannica, Inc. Publicado em: 25 de janeiro de 2018. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/augite>>. Acesso em: 14 nov. 2019.

BRITANNICA. **Anorthite mineral.** 2018. Encyclopaedia Britannica, Inc. Publicado em: 25 de janeiro de 2018. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/augite>>. Acesso em: 14 nov. 2019.

CABRAL, M, J.; **Matérias-primas para a produção de porcelanato no Brasil: cenário atual, demandas e oportunidades.** São Paulo: Expo Revestir, 2018. Disponível em: Acesso em: 02 jul. 2018. Palestra. 36 slides.

COUTINHO, L. S. A. et al. Modelagem do tempo de execução de obras civis: estudo de caso na Universidade Federal do Pará. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 12, n. 1, p. 243-256, jan./mar. 2012.

DOBISZEWSKA, M.; BEYCIOGLU, A. Physical Properties and Microstructure of Concrete with Waste Basalt Powder Addition. **Materials**, v. 13, p. 1–18, 2020.

DOS SANTOS, C. M. F. **Quantificação de fases argilominerais em matérias-primas cerâmicas pelo método de rietveld**. Tese apresentada ao Programa de PósGraduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. UFSC. Florianópolis. 2013.

DINIZ, V. C. S.; JUNIOR, J. E. R. S.; JUNIOR, A. D. S. C.; KIMINAMI, R. H. A.; SILVA, R. F.; COSTA, A. C. F. M. **Aplicação do método de rietveld na caracterização estrutural do espinélio $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ sintetizado por reação de combustão**. 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica. p. 1412-1423, 2016.

ELMAGHRABY, M. S. et al. Effect of Nepheline Syenite Additives on the Technological Behavior of Ceramics and Porcelain Stoneware Tiles. **Silicon**, p. 1125–1136, 2020.

ERCENK, E.; GUVEN, B.; YILMAZ, S. **Crystallization kinetics of machinable glass ceramics produced from volcanic basalt rock**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 498, n. May, p. 262–271, 2018.

ESTUDO DE IMPACTO DE VIZINHANÇA – EIV, MORRO DO MARACAJÁ. MAGMA Ltda. Maracajá/SC, 2018.

ESTUDO DE IMPACTO AMBIENTAL – EIA, MORRO DO MARACAJÁ. MAGMA Ltda. Maracajá/SC, 2018.

FAN, T., TONG, Q., YE, W., TANG, J., CHEN, H., ZHANG, Y. et al. Composite morphology and melting crystallization characteristics of basalt fiber mineral. **Journal of Central South University**. (Sci Tech), v. 44 (10) p. 4307-4311, 2013.

FIRAT, A. F., ERCENK, E., YILMAZ, S. Effect of substitution of basalt

for quartz in triaxial porcelain. **Journal of ceramic processing research**. v. 13 p. 756-761, 2012.

FONTES, W. C.; CARVALHO, J. M. F.; ANDRADE, L. C. R.; SEDAGÃES, A. M.; PEIXOTO, R. A. F. **Assessment of the use potential of iron ore tailings in the manufacture of ceramic tiles: From tailings-dams to “brown porcelain”**. Elsevier Construction and Building Materials 206, p. 111-121, 2019.

FRIZZO, R. G. **Piropasticidade em cerâmica de composição Albita – Feldspato Potássico – Caulim**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC. Criciúma. 2018.

GEROTTO, M. V. et al. Utilização de caulim e meta-caulim em substituição à microsílica em concretos refratários aluminosos auto-escoantes. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 200–209, 2000.

GROTH, M. Z.; BELLÉ, C.; BERNARDI, D.; FILHO, R. D. C. B.; **Pó-de-basalto no desenvolvimento de plantas de alface e na dinâmica populacional de insetos**. Revista de Ciências Agroveterinárias v.16, n.4, p.433-440, 2017.

HENRIQUE, P.; **Fleximetria térmica como técnica para medição de planaridade de revestimentos cerâmicos durante a queima**. 2013.p.87 Dissertação (mestrado em engenharia de materiais) –PPGCEM. Universidadedo Extremos sul Catarinense, Criciuma – SC.

História da Cerâmica. **Web artigos**. Publicado em: 09 de dezembro de 2009. Disponível em: <<https://www.webartigos.com/artigos/historia-da-ceramica/29674>>. Acesso em: Março de 2019.

KAYACI, K. The use of perlite as flux in the production of. **c e r á m i c a y v i d r i o**, p. 4–11, 2020.

KE, G.; SHEN, H.; YANG, P. Synthesis of X-Zeolite from Waste Basalt Powder and its Influencing Factors and Synthesis Mechanism. **Materials**, v. 12, p. 1–14, 2019.

KINAST, E. J.; **Refinamento estrutural com o método Rietveld: implementação e ensaios com o programa Fullprof.** 2000.p.64. Dissertação (mestrado em física) – Instituto de física. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

KÖNIG U.; PÖLLMANN, H.; **O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro.** Revista escolha de Minas V. 55, abril, 2002.

LAPPONI, J. C. **Estatística Usando Excel.** São Paulo: Lapponi Treinamento e Editora, 2000.

LISANDRA, R. et al. **Pyroplastic deformation of porcelain stoneware tiles : Wet vs . dry processing.** Journal of the European Ceramic Society, v. 37, n. 1, p. 333–342, 2017.

Luz, a. B.; Lins, F. A. F. **Rochas & Minerais Industriais.** 1. Ed. - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.

MAGALHÃES A, M.; CONTARTESI, F.; CONSERVA, L. R. D. S.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. **Efeitos do ciclo de queima sobre as temperaturas de mínima absorção de água e máxima densificação de porcelanatos.** Cerâmica Industrial, 19 (2) Março/Abril. 2014.

MATYKIEWICZ, D.; BARCZEWSKI, M. On the impact of flax fibers as an internal layer on the properties of basalt-epoxy composites modified with silanized basalt powder. **Composites Communications**, v. 20, p. 100360, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100360>>.

MELCHIADES, F. G. et al. **Gres porcelánico esmaltado producido por vía seca: materias primas fundentes.** Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, v. 51, n. 2, p. 133-138, 2012.

MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O.; SANTOS, L. R.; DONDI, M.; ZANELLI, C.; PAGANELLI, M.; MERCURIO, V. Deformação Pirolástica de Porcelanatos. **Cerâmica Industrial.** v. 19. Janeiro/Fevereiro - 2014

MELLO, I. S. D. C. et al. **Atlas de Matérias-Primas Minerais Cerâmicas do Nordeste Brasileiro.** São Paulo: CPRM, 2011. 184 p.

MELO, M. M. de et al. Análise microestrutural de misturas cerâmicas de grês porcelanato com adição de chamote de telhas cerâmicas. **Cerâmica**, v. 55, p. 356–364, 2009.

MENDES, T. M.; GUERRA, L.; MORALES, G. Basalt waste added to Portland cement. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 38, p. 431–436, 2016.

MENEGAZZO, A. P. M; et al. **Grês Porcelanato. Parte I: Uma abordagem mercadológica**. Cerâmica Industrial. v. 5 (5). 2000.

MONTEDO, O. K. G.; GUIDOLIN, T. O.; OLIVEIRA A. P. N. **Efeito da substituição de feldspato por vidro precursor de vitrocerâmico a base de cordierita no comportamento térmico e nas propriedades tecnológicas de uma massa de porcelanato**. Cerâmica Industrial, v. 23, nº 3. 2018.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; HUBELE, N. F. **Estatística Aplicada à Engenharia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2001.

NJINDAM, O. R. et al. Effect of glass powder on the technological properties and microstructure of clay mixture for porcelain stoneware tiles manufacture. **Construction and Building Materials**, v. 170, p. 512–519, 2018.

NOVAES, A. P. **Grês Porcelanato - aspectos mercadológicos e tecnológicos**, 1998.

OLIVEIRA A. M. S.; BRITO S. N. A. **Geologia de Engenharia**. Ed. FAPESP, 1998. P. 25

OLIVEIRA A. P. N.; HOTZA D. **Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos**. Florianópolis/SC: Editora UFSC, 2019. 120p.

OLIVEIRA M. C.; MAGANHA M. F. C. **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Cerâmica Branca e de Revestimento**. FIESP, 2008. 111 p.

PAZNIAK, A.; BARANTSEVA, S.; KUZMENKOVA, O.;

KUZNETSOV D.; **Effect of granitic rock wastes and basalt on microstructure and properties of porcelain stoneware.** *Materials Letters* 225, p. 122 - 125, 2018.

PORTE, F. **Creep viscosity of vitreous China.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 87, n. 5, p. 923-928, 2004.

RAIMONDO, M. et al. **Process of pyroplastic shaping for special-purpose porcelain stoneware tiles.** *Ceramics International*, v. 35, p. 1975–1984, 2009.

RELATÓRIO DE IMPACTO AMBIENTAL – RIMA, MORRO DO MARACAJÁ. MAGMA Ltda. Maracajá/SC, 2018.

RESTREPO, J. J.; DINGER, D. R. **Study of the reactions during the firing of a whiteware.** *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, v. 14, n. 1-2, p. 116-125, 1993.

RODRIGUES L. F. V.; COSTA L. I. O.; CARNEIRO L. S. C. **Análise do Comportamento de uma Amostra de Solo com Adição de Pó de Pedra.** XIX Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica. Salvador/BA, 2018.

ROEX, A. P. **Mid-ocean ridge basaltbasalt (MORB).** in: *Geochemistry*. Kluwer Academic Publishers, pp. 401–401, 2006.

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

SÁNCHEZ, E. et al. Revisiting pyroplastic deformation . Application for porcelain stoneware tile bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 2–3, p. 601–609, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.032>>.

SCHIAVON, M. A.; REDONDO, S. U. A.; YOSHIDA, I. V. P. Caracterização térmica e morfológica de fibras contínuas de basalto. **Cerâmica**, v. 53, p. 212–217, 2007.

SALES, C. M. R. **Aplicação do método de RIETVELD na análise do processo de síntese de diamante a partir do Hidrocarboneto Aromático Antraceno**. Tese de Doutorado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense. 2015.

SANCHEZ, M. Y. H. **Estudo dos Efeitos da Substituição de Feldspato Por Filito em Massas de Porcelanato**. São Carlos/SP, 2018. 150p.

SANCHEZ, M. Y. H. et al. **Efeito da Substituição do Feldspato por Filito sobre a Deformação Piroplástica de Massas de Porcelanato Esmaltado**. *Cerâmica Industrial*, 24 (1), p 15, Janeiro/Março, 2019.

SCHIAVON, M. A.; REDONDO, U. A.; YOSHIDA, I. V. P. **Caracterização térmica e morfológica de fibras contínuas de basalto**. *Cerâmica* v. 53, p. 212 - 216, 2007.

TAVARES, S. T. P.; CASTAÑEDA, C.; Soares, A. C.P. **A Importância da Caracterização Química e Mineralógica do Feldspato para a sua Utilização na Indústria Cerâmica e Vidreira**. *Cerâmica Industrial*, 10 (4), p. 22, Julho/Agosto, 2005.

UNEÍK, S.; KMECOVÁ, V. The effect of Basalt Power on the Properties of Cement Composites. **Procedia Engineering**, v. 65, p. 51–56, 2013.

VICHAPHUND, S. et al. Utilization of basalt fibers as a raw material for clay ceramic production. **Ceramics-Silikáty**, v. 60, n. 2, p. 72–76, 2016.

WELTER, M. K.; MELO, V.; BRUCKNER, F. C. H.; GÓES, H. T. P. D.; CHAGAS, E. A.; UCHÔA, S. C. P.; **Efeito da aplicação de pó de basalto no desenvolvimento inicial de mudas de camu-camu (*myrciaria dubia*)**. *Revista Brasileira Frutic.*, Jaboticabal - SP, v. 33, n. 3, p. 922-931, Setembro 2011.