

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ANDRÉ BIAVA COMIN

**CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS DA FORMAÇÃO RIO
BONITO PARA APLICAÇÃO INDUSTRIAL**

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

Orientador: Prof. Dr. Michael Peterson

**CRICIÚMA
2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

A ficha catalográfica é confeccionada pela Biblioteca Central da UNESCO.

Tamanho: 7cm x 10,5cm

Fonte: Times New Roman 10,5

Maiores informações em pelo e-mail rwe@unesc.net ou pelo telefone 3431 2592.

André Biava Comin

Caracterização das argilas da formação Rio Bonito para aplicação industrial.

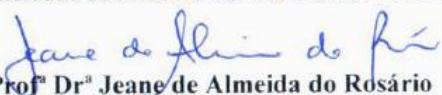
Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 30 de maio de 2018.

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Profª Drª Jeane de Almeida do Rosário
Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC

Dedico este trabalho a minha filha
Ana Clara Alborgheti Comin, ao
que posso lhe dar como exemplo em
sua educação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeira razão a Deus pela força e energia concedida para assim conseguir buscar e lutar pelos objetivos sonhados e planejados em minha vida. Também pela parceria e compreensão da minha querida esposa Pricila Alborgheti Comin, e a minha amada filha, Ana Clara Alborgheti Comin razão dos meus sonhos.

Cito aos meus pais Jaimir Comin e Maria Aparecida Biava Comin pela contínua insistência em minha educação, me cobrando e me dando o apoio necessário para conclusão de meus estudos e formação. Também a minha grande parceira, amiga, Aline Biava Comin querida irmã.

Não posso de deixar de agradecer ao meu primo sócio Rodrigo de Souza Comin, parceiro de sonhos, confidências, trabalho e realizações. Bem como aos meus sócios e apoiadores de minha busca pelo conhecimento, Ademir Comin e ao Eng^o Paulo Roberto Meller. Sendo assim a toda nossa equipe das empresas Argisul Mineração Ltda e Stone Engenharia Mineral Ltda.

Agradeço a instituição UNESC, ao prof. Dr. Eng^o Michael Peterson, orientador deste trabalho, apoiador, conselheiro e amigo, muito obrigado! Tal qual estendo o agradecimento a toda equipe do PPGCEM/UNESC.

Por fim agradeço aos colegas de Mestrado, Eng^o Alexandre Zaccaron e Geólogo Rafael Guelfi Frizzo, obrigado pela parceria e ajuda! Também a acadêmica de Engenharia Química de UNESC, Thuani Gesser Müller, que me ajudou muito no desenvolvimento do trabalho.

*“ A menos que modifiquemos a
nossa maneira de pensar, não
seremos capazes de resolver os
problemas causados pela forma
como nos acostumamos a ver o
mundo ”*

(Albert Einstein)

RESUMO

Em virtude de melhorias na qualidade e rentabilidade de seus produtos, a indústria de revestimentos cerâmicos vislumbra da evolução tecnológica para os seus processos produtivos visto o dinamismo do mercado. Sendo assim junto a base de sua cadeia produtiva estão os minero ceramista fornecedores dos diferentes insumos minerais (Composição de massas e vidrados cerâmicos) para atender a demanda de suas unidades produtivas. Pelo qual a estes se faz necessário o constante investimento em pesquisa e desenvolvimento de novos depósitos minerais e de seu portfólio de produtos, conferindo a segurança necessária na qualidade do produto fornecido, e também a redução de custos industriais a seus clientes. Uma matéria prima pode apresentar resultados estratégicos a indústria do ponto de vista econômico, com base em logística (distancia da jazida em razão ao mercado consumidor) e aplicação tecnológica. Neste último aspecto é muito comum a falta do conhecimento do minerador ao potencial de seu produto, não somente aos dados básicos: físicos, químicos e mineralógicos, porém também quanto a viabilidade econômica do material junto ao processo industrial, como por exemplo na redução de custos energéticos. Pensando nesses fatores que a ideia deste estudo é demonstrar através de um planejamento experimental de misturas a melhor forma de desenvolvimento de uma matéria-prima, neste caso com ênfase a geologia das argilas da formação rio bonito/Bacia do Paraná, com base não somente em suas características tecnológicas como também sendo implementada um estudo térmico, utilizando da cinética química para potencializar sua aplicação com conhecimento e viabilidade econômica. As diferentes argilas disponíveis da formação geológica supracitada foram caracterizadas de forma unitária e de acordo com as misturas planejadas. Esses materiais foram submetidos a ensaios térmicos, sob diferentes taxas de aquecimento, tal qual para o cálculo de energia de ativação. Os resultados alcançados foram satisfatórios quanto ao potencial tecnológico e econômico do depósito mineral, ainda que com maiores alternativas ao minerador através do planejamento de misturas (maiores alternativas de produtos). A disposição de argilas da formação Rio Bonito, se demonstra atraente a indústria de revestimentos pela disposição de diferentes tipos de materiais, com distintas características tecnológicas e valores de energia de ativação relativamente baixos. Sendo assim possibilitando a redução de custos energéticos a processos industriais bem como agregando valor ao portfólio do minerador.

**Palavras-chave: Cinética térmica. Argilas da formação Rio Bonito/
Bacia do Paraná. Revestimentos Cerâmicos. Mineração.**

ABSTRACT

Due to improvements in the quality and profitability of its products, the ceramic coating market sees the technological evolution for its production processes, given the dynamism of the market. Thus, together with the base of its production chain are the mining potters suppliers of the different mineral inputs (Composition of masses and ceramic glazes) to meet the demand of its productive units. This is why it is necessary to constantly invest in research and development of new mineral deposits and its product portfolio, providing the necessary safety in the quality of the product supplied, as well as reducing industrial costs to its customers. A raw material can present strategic results to the industry from the economic point of view, based on logistics (distance from the deposit due to the consumer market) and technological application. In this last aspect it is very common the lack of knowledge of the miner to the potential of his product, not only to the basic data: physical, chemical and mineralogical, but also as to the economic viability of the material next to the industrial process, as for example in the reduction energy source's cost. Considering these factors, the idea of this study is to demonstrate, through an experimental planning of mixtures, the best way to develop a raw material, in this case with emphasis on the clay geology of Rio Bonito/Paraná Basin formation, based not only on its technological characteristics as well as being implemented a thermal study, using chemical kinetics to enhance its application with knowledge and economic viability. The different clays available from the aforementioned geological formation were characterized in a unitary manner and according to the planned mixtures. These materials were subjected to thermal tests, under different heating rates, as for the calculation of activation energy. The results obtained were satisfactory regarding the technological and economic potential of the mineral deposit, although with greater alternatives to the miner through the planning of mixtures (greater product alternatives). The arrangement of clays of the Rio Bonito formation, is shown attractive to the ceramic coating market by the arrangement of different types of materials, with distinct technological characteristics and relatively low activation energy values. As such, it enables the reduction of energy costs to industrial processes as well as adding value to the miner's portfolio.

Keywords: Thermal kinetics. Clays of the Rio Bonito Formation/Paraná Basin. Ceramic Coatings. Mining.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Evolução da capacidade produtiva brasileira no setor de revestimentos cerâmicos.	28
Figura 2- Fluxograma do processo de produção cerâmica	29
Figura 3 - Tetraedro de sílica isolado e rearranjado de forma hexagonal	37
Figura 4 - Folha de unidades octaédricas	37
Figura 5 - Deformação piropoplástica.....	39
Figura 6 - Peça cerâmica antes e após a queima, sob efeito da piropoplástica	40
Figura 7 - Localização da área de estudo	41
Figura 8 - Mapa geológico regional com destaque à poligonal de estudo e suas feições geológicas (cada cor apresentada no mapa representa uma unidade geológica dispersa geograficamente).....	42
Figura 9 - Execução de sondagem a trado manual com coleta/ recuperação do testemunho (argilas)	45
Figura 10 - Amostras das argilas a serem utilizadas	46
Figura 11 - Difratoograma das amostras de argila	55
Figura 12- Análise térmica das amostras de argila	60
Figura 13 – Análise termogravimétrica das misturas	61
Figura 14 - Análise térmica diferencial das amostras de argila.....	62
Figura 15- Análise térmica diferencial das misturas de argilas.....	63
Figura 16 - Análise dilatométrica das amostras de argila.....	64
Figura 17- Análise dilatométrica das misturas de argilas	66
Figura 18 – Diagrama triaxial de misturas apontando as formulações desenvolvidas	68
Figura 19- Diagrama de <i>Pareto</i> para o percentual de resíduo bruto.....	70
Figura 20 - Superfície resposta para o percentual de resíduo bruto	71
Figura 21 - Diagrama de <i>Pareto</i> para o percentual de resíduo de moagem	72
Figura 22 - Superfície resposta para o percentual de resíduo de moagem.	73
Figura 23 - Diagrama de <i>Pareto</i> para a densidade aparente a seco.	75
Figura 24 - Superfície resposta para a densidade aparente a seco.....	76
Figura 25 - Diagrama de <i>Pareto</i> para a resistência mecânica à flexão a seco.....	78
Figura 26 - Superfície resposta para a resistência mecânica à flexão a seco	79

Figura 27 – Diagrama de <i>Pareto</i> para a densidade aparente após queima	81
Figura 28 - Superfície resposta para a densidade aparente após queima	82
Figura 29 - Diagrama de <i>Pareto</i> para a retração de queima.....	84
Figura 30 - Superfície resposta para a retração de queima.	85
Figura 31 - Diagrama de <i>Pareto</i> para a absorção de água.....	87
Figura 32 - Superfície resposta para a absorção de água	88
Figura 33 - Diagrama de <i>Pareto</i> para a resistência mecânica à flexão .	90
Figura 34 - Superfície resposta para a resistência mecânica à flexão. ..	91
Figura 35 - Diagrama de <i>Pareto</i> para o parâmetro L* da colorimetria.	93
Figura 36 - Superfície resposta para o parâmetro L* da colorimetria...	94
Figura 37 - Gráfico de <i>Pareto</i> para o parâmetro a* da colorimetria	95
Figura 38 - Superfície resposta para o parâmetro a* da colorimetria ...	96
Figura 39 – Diagrama de <i>Pareto</i> para o parâmetro b* da colorimetria.	97
Figura 40 – Superfície resposta para o parâmetro b* da colorimetria...	98
Figura 41 - Corpos de prova após a queima (Misturas 1 a 10, de acordo com o planejamento de misturas).....	99
Figura 42 – Dilatometria da Amostra 1 em diferentes taxas de aquecimento	101
Figura 43 – Dilatometria da Amostra 2 em diferentes taxas de aquecimento	101
Figura 44 – Dilatometria da Amostra 3 em diferentes taxas de aquecimento	102
Figura 45 – Dilatometria da Mistura 04 em diferentes taxas de aquecimento	102
Figura 46 – Dilatometria da Mistura 09 em diferentes taxas de aquecimento	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características cerâmicas para os argilominerais	38
Tabela 2- Classificação das placas cerâmicas pela NBR 13817 da ABNT segundo a absorção de água e método de fabricação.	43
Tabela 3 – Características físicas de placas cerâmicas de acordo com a NBR 13818.....	43
Tabela 4 – Propriedades físicas exigidas pela NBR 15463:2007	44
Tabela 5- Composição das argilas estudadas	48
Tabela 6- Percentual dos compostos obtido a partir do difratômetro....	56
Tabela 7– Composição química das amostras de argila.....	56
Tabela 8- Composição química das misturas	58
Tabela 9- Teor de CHN das amostras de argila.....	59
Tabela 10– Perdas de massa de acordo com a análise termogravimétrica	61
Tabela 11– Temperaturas referentes aos picos endo e exotérmicos.....	64
Tabela 12 – Dados referente a análise dilatométrica.....	65
Tabela 13– Análise dilatométrica das misturas de argilas.....	66
Tabela 14 - Percentual de resíduo bruto e de moagem presente nas amostras.....	69
Tabela 15 - Análise de variância para o percentual de resíduo bruto....	70
Tabela 16 - Análise de variância para o percentual de resíduo de moagem.	72
Tabela 17 - Densidade aparente após prensagem.....	74
Tabela 18 - Análise de variância para a densidade a seco.....	74
Tabela 19 - Resistência à flexão após prensagem.	77
Tabela 20 - Análise de variância para a resistência mecânica à flexão a seco.....	77
Tabela 21 - Densidade aparente após queima	80
Tabela 22 - Análise de variância para a densidade aparente após queima.	80
Tabela 23 - Percentual de retração após queima.	83
Tabela 24 - Análise de variância para a retração de queima	83
Tabela 25 - Percentual de absorção de água.....	86
Tabela 26 - Análise de variância para absorção de água.....	86
Tabela 27 - Resistência mecânica à flexão.....	89
Tabela 28 - Análise de variância para a resistência mecânica.....	89
Tabela 29 - Parâmetros colorimétricos L*, a* e b* das amostras estudadas	92
Tabela 30 - Análise de variância para o parâmetro L* da colorimetria. 93	
Tabela 31 - Análise de variância para o parâmetro a* da colorimetria. 95	

Tabela 32 - Análise de variância para o parâmetro b^* da colorimetria.	97
Tabela 33 - Análise pirolástica.....	100
Tabela 34 - Energia de ativação das amostras de argila.....	103

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVOS GERAIS	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
3.1 PANORAMA DO SETOR CERÂMICO DE REVESTIMENTOS	27
3.2 PROCESSOS CERÂMICOS DE FABRICAÇÃO	28
3.3 CLASSIFICAÇÃO DAS ARGILAS	31
3.3.1 Classificação de acordo com a composição química	31
3.3.2 Classificação de acordo com as propriedades físicas	32
3.3.3 Classificação de acordo com o uso	32
3.3.4 Classificação de acordo com a composição mineralógica	32
3.4 OS FATORES CONTROLADORES DAS PROPRIEDADES DAS ARGILAS	33
3.4.1 Troca Iônica	33
3.4.2 Sal Solúvel	33
3.4.3 Composição Mineralógica	33
3.4.4 Matéria Orgânica	34
3.4.5 Distribuição de Partículas e Textura	34
3.4.6 Cor	34
3.4.7 Retração linear de queima	35
3.4.8 Densidade aparente	35
3.4.9 Absorção de água	35
3.5 ARGILOMINERAIS PARA UTILIZAÇÃO EM MASSAS CERÂMICAS	36
3.6 PIROPLASTICIDADE	38
3.7 CONTEXTO GEOLÓGICO DAS OCORRÊNCIAS DAS ARGILAS ESTUDADAS.....	40
3.8 REVESTIMENTOS CERÂMICOS.....	42
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45
4.1 AMOSTRAGEM DAS ARGILAS	45
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	46
4.2.1 Difração de raios X	46
4.2.2 Fluorescência de raios X	46
4.2.3 Teor de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)	46
4.2.4 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)	47
4.2.5 Dilatometria	47
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	47

4.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS.....	49
4.5 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS DOS CORPOS DE PROVA	49
4.5.1 Determinação do percentual de resíduo bruto e de moagem .	49
4.5.2 Retração a queima	50
4.5.3 Prensagem das matérias primas cerâmicas	50
4.5.4 Densidade aparente.....	50
4.5.5 Resistência a flexão dos corpos cerâmicos	51
4.5.6 Absorção de Água	51
4.7 ENSAIO DE PIROPLASTICIDADE	52
4.8 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	55
5.1.1 Difração de Raios X	55
5.1.2 Fluorescência de raios X.....	56
5.1.3 Teor de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN).....	59
5.1.4 Análise termogravimétrica.....	59
5.1.5 Análise térmica diferencial.....	62
5.1.6 Dilatometria.....	64
5.2.9 Corpos de prova após a queima.....	98
5.3 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE PIROPLASTICIDADE.....	100
5.4 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO	100
6 CONCLUSÃO	105
REFERÊNCIAS.....	109

1 INTRODUÇÃO

A caracterização de argilas, do ponto de vista químico, físico e tecnológico, é um requisito cada vez mais necessário. Entretanto, o planejamento de lavra sucinto, a falta de controle dos padrões requeridos pela indústria e a separação essencialmente subjetiva e empírica das argilas quanto ao uso, fazem com que muitos materiais química e tecnologicamente diferentes sejam classificados como semelhante, com consequências danosas para a extração e industrialização da matéria-prima. A extração dos minerais industriais aliado a evolução geocientífica, pode ampliar o setor e gerar impactos sociais positivos, observado pelo desenvolvimento econômico. Estes têm ampla aplicação industrial, ocorrências em todo o país (inclusive com enorme variação genética de depósitos) e grande volume de reservas e de produção. O principal consumidor desta matéria prima é o setor cerâmico (Senna, 2003).

Os preços são influenciados por alguns fatores: mercado (suplemento/demanda), disponibilidade (reservas), localização geográfica (transporte) e tecnológico (complexidade da lavra e da indústria de transformação/tratamento (Senna, 2003).

Segundo dados da ANFACER, o Brasil ocupa o segundo lugar no ranking mundial de produção de revestimentos cerâmicos, ficando atrás somente da China, que no ano de 2015 chegou à uma produção estimada de 6.300 milhões de m².

As décadas de 1970 e 1980 marcaram um período de grande expansão no setor cerâmico na região de Criciúma. Houve, à época, um grande investimento em tecnologias e uma troca de conhecimento com outros países produtores, em especial a Itália. É neste período, no final da década de 1970, que surge, originado na Itália, o conceito de “grès-porcelanatto” (Biffi, 1997).

A implementação do ciclo de queima rápida foi uma das principais razões para o crescimento do setor de revestimentos cerâmicos nas últimas décadas. Produtos que antes eram queimados em ciclos de queima com duração de horas hoje são queimados em ciclos de duração média de 25 minutos (Magalhães *et al.*, 2014).

Durante a cozedura de um produto cerâmico, consome-se energia requerida para elevar a temperatura de sinterização, acrescida de todas as energias associadas a reações químicas decorrentes do tratamento térmico (Alexandre, 2009).

Em se tratando de um processo que emprega a energia térmica para o cozimento das peças, tem-se um dos fatores que elevam os custos de

produção (Sebastião *et al.*, 2013).

No caso de pastas cerâmicas, estas reações estão associadas a decomposição das argilas, onde predomina a reação endotérmica de libertação da água de estrutura dos minerais argilosos presentes (Alexandre, 2009).

Neste trabalho pretende-se caracterizar tecnologicamente as argilas da formação Rio Bonito/Bacia do Paraná, localizadas na cidade de Anitápolis/SC e determinar a energia de ativação de cada argila com base em resultados de análise térmica e de cinética térmica (variando taxa de aquecimento) bem como propondo o uso de análise estatística para melhor eficiência produtiva sob o ponto de vista ao emprego dado para cada argila definida.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem por objetivo estudar o comportamento tecnológico das argilas da formação Rio Bonito/Bacia do Paraná, com ênfase a cinética e seu comportamento térmico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar tecnologicamente as argilas para aplicação em revestimentos cerâmicos.

Propor e avaliar misturas a partir das argilas disponíveis por meio de análise estatística.

Correlacionar as misturas de argilas com os resultados de eficiência térmica para aplicação em massas cerâmicas da indústria de revestimento

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PANORAMA DO SETOR CERÂMICO DE REVESTIMENTOS

Segundo dados da ANFACER (Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos), no ano de 2015, o Brasil foi o segundo maior produtor mundial, com uma produção de 899,4 milhões de m² anual, atrás apenas da China, com 6300 milhões de m², seguido pela Índia (850 milhões de m²), Espanha (440 milhões de m²) e Indonésia (440 milhões de m²).

O Brasil também é o segundo maior consumidor (816 milhões de m² no ano de 2015) e o sétimo maior exportador, 76,8 milhões de m² também no ano de 2015 (ANFACER, 2018).

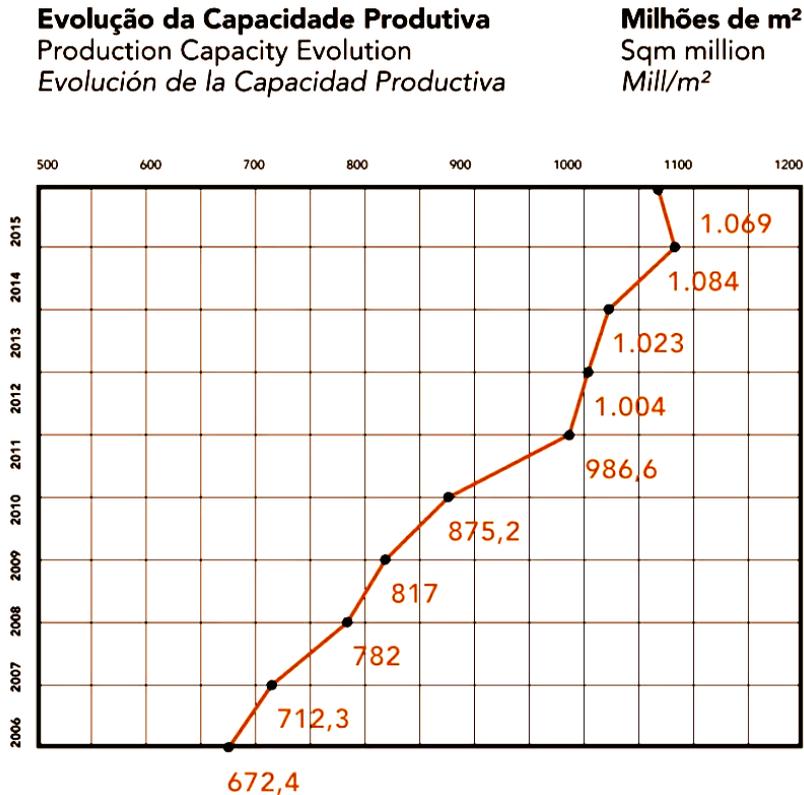
Em 2017, o Brasil exportou para 111 países, o que totalizou um volume anual de 94,3 milhões de m². As exportações brasileiras têm como principais destinos América do Sul, América Central, América do Norte e Caribe. (ANFACER, 2018)

A indústria cerâmica tem uma grande importância, pois é considerada um dos segmentos com maior impacto na economia regional. Segundo dados do SINDICERAM - Sindicato das Indústrias de Cerâmica e Olaria de Criciúma -, no ano de 2017, a capacidade produtiva foi de 122,171 milhões de m², contando ainda com um faturamento bruto de R\$ 2.267.325.240,00.

O Brasil é um dos principais protagonistas no mercado mundial de revestimentos cerâmicos, ocupando a segunda posição em produção e consumo. No ano de 2016, foram produzidos 792 milhões de m² para uma capacidade instalada de 1048 milhões de m². Neste mesmo ano, as vendas totais atingiram 800,3 milhões de m², dos quais 706 milhões de m² foram vendidos no mercado interno e 94,3 milhões de m² foram exportados. (ANFACER, 2018).

Nos últimos anos, em decorrência da crise econômica brasileira, houve uma queda na produção de revestimentos cerâmicos, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Evolução da capacidade produtiva brasileira no setor de revestimentos cerâmicos.



Fonte: ANFACER, 2018

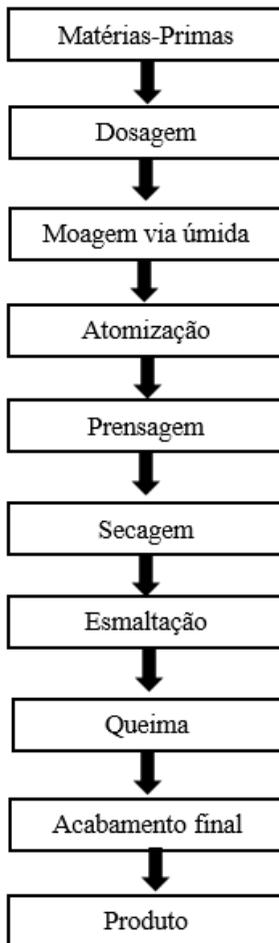
3.2 PROCESSOS CERÂMICOS DE FABRICAÇÃO

De acordo com Geremias (2003), os processos cerâmicos de fabricação são classificados em revestimentos e pisos, que por sua vez, são indicados pelos azulejos fabricados pelos processos de bioqueima tradicional e monoporosa. Por outro lado, os pisos são representados pelo grés, que é o piso tradicional, e o grés porcelânico.

O processo de produção por monoqueima é atualmente o mais utilizado dentre as indústrias cerâmicas mundiais, uma vez que é um processo contínuo, rápido, flexível e conta ainda com um baixo custo de execução.

O processo da produção cerâmica está exemplificado no fluxograma a seguir (Figura 2).

Figura 2- Fluxograma do processo de produção cerâmica



Fonte: Adaptado Oliveira e Hotza, 2011.

O primeiro passo é a escolha das matérias primas, que é de extrema importância, visto que quanto melhor a matéria prima a ser utilizada, melhor será o produto. Após a escolha da matéria prima ideal, a etapa seguinte é a dosagem, que determina as quantidades das matérias primas presentes na composição de uma formulação. Máquinas carregadeiras

transportam a matéria prima até uma balança, enquanto correias levam essa matéria prima até a caçamba dosadora, que por sua vez alimenta os moinhos (Henrique, 2013).

Em seguida, ocorre o processo de moagem. De acordo com Ribeiro e Abrantes (2001), o objetivo principal de qualquer processo de moagem é a diminuição do tamanho das partículas de um material sólido, aumentando assim a superfície específica para que a reação ocorra mais rápida, e para que a mistura de vários materiais ocorra de forma mais uniforme. A moagem pode ser realizada por via úmida ou via seca, no caso de via úmida, o processo normalmente ocorre em moinhos de bolas, enquanto o processo via seca ocorre usualmente em moinhos de martelo ou de pêndulo.

A atomização é o processo correspondente à evaporação parcial da água presente na barbotina. A barbotina é pulverizada em uma câmara de secagem, o contato da barbotina com ar quente produz um pó granulado com umidade entre 6 e 7%.

A prensagem uniaxial é o método de conformação mais largamente utilizado para a produção de placas cerâmicas, consistindo na compactação do pó atomizado contido numa cavidade rígida, mediante aplicação de pressão em apenas uma direção axial através de um punção rígido (AMORÓS, 2001, *apud* Henrique. 2013). Após a confirmação, o produto encaminhado para a secagem, onde ocorre a evaporação da umidade residual da massa, variando normalmente entre 4 e 7% (Oliveira e Hotza, 2011). Essa secagem confere ao material uma maior resistência mecânica.

A esmaltação consiste em cobrir a superfície da peça com camadas (uma ou mais) de vidrado, tal processo é realizado a fim de conferir a peça uma série de propriedades, como cor, brilho, impermeabilidade, resistência química e mecânica, facilidade de limpeza, textura.

O processo de queima, também conhecido como tratamento térmico é realizado normalmente em fornos a rolo. Essa é a etapa que consolida as características estéticas e técnicas do produto.

A dinâmica do processo de queima da monoqueima porosa merece atenção pois sua massa é constituída por materiais carbonáticos, sendo que até 800 °C corresponde a fase de pré-aquecimento do material e a dissociação dos materiais argilosos. Entre o intervalo de 800 e 900 °C desenvolve-se a decomposição dos carbonatos com a emissão de CO₂. Entre o intervalo de 900 e 1100 °C desenvolvem-se as reações de síntese entre os óxidos alcalinos terrosos (CaO, MgO) provenientes da decomposição de carbonatos, com fases amorfas residuais. Em seguida o resfriamento prossegue lentamente para amenizar ou mesmo equilibrar as

tensões atribuídas a transformação do quartzo livre, ainda presente no suporte queimado (Oliveira, 2000).

Para queima, em porcelanatos, é o processo de aquecimento das peças em temperaturas usualmente situadas entre 1.190 e 1.230 °C. Entre as temperaturas de 250 a 300 °C ocorre a liberação das oxidrilas dos hidróxidos. Entre as temperaturas 400 a 650 °C ocorre a eliminação da água de constituição, ou estrutural, dos diversos minerais argilosos. A partir dos 900 °C começa a ocorrer a sinterização, ou seja, reações entre os elementos constituintes das matérias-primas, promovendo a formação de novas fases. Durante este aquecimento ocorre a vitrificação das substâncias fundentes, com a formação de fase líquida que, além de penetrar por capilaridade nos poros preenchendo-os ou isolando-os (levando a uma maior densificação), permite melhor reatividade dos elementos durante a sinterização.

A metacaulinita aquecida a 980 °C se decompõe em espinélio Si-Al e os silicatos de alumínio amorfos, continuando o aquecimento, produzem dois tipos de mulita. A mulita primária entre 115 °C e 1250 °C, e a mulita secundária que nucleia e cresce lentamente a partir da fase de silicato de alumínio amorfo (Retrespo, 2003).

O acabamento é o tratamento final de uma peça cerâmica a fim de torná-la utilizável. A seleção é feita visualmente ou por equipamentos automáticos, onde as principais características a serem avaliadas são defeitos relacionados com a forma e suas dimensões, bem como defeitos superficiais e variações de tonalidade. Após a classificação, o produto está pronto para ser enviado para a comercialização.

3.3 CLASSIFICAÇÃO DAS ARGILAS

3.3.1 Classificação de acordo com a composição química

De acordo com Geremias (2003, p. 33):

Os argilominerais são constituídos por silicatos de alumínio hidratados, contendo magnésio ou ferro substituindo em todo ou em parte o alumínio e alguns elementos alcalinos terrosos presentes como essenciais constituintes de algumas argilas

De acordo com Geremias (2003), através dos resultados das análises químicas, é possível ter-se uma noção sobre a possível composição mineralógica, bem como suas características refratárias ou fundentes. Porém, com os dados obtidos apenas com a composição química, nada se pode afirmar sobre a utilização do uso de uma

determinada argila, então faz-se necessário uma relação entre as análises físicas, químicas e mineralógicas.

3.3.2 Classificação de acordo com as propriedades físicas

As propriedades físicas de uma argila são de fundamental importância para compor as características técnicas do produto cerâmico, sendo determinados parâmetros como absorção de água, resistência mecânica, retração. Nas argilas, há predominância dos argilominerais, e elas são plásticas, já os argilitos são mais maciços enquanto os folhosos apresentam foliação (Popp, 1987).

A granulometria das partículas é fator decisivo quanto as características das argilas, tornando-as mais ou menos fundente ou mais ou menos refratária. As argilas fundentes são aquelas que apresentam menor ponto de fusão, caracterizado pela menor absorção de água na temperatura de trabalho, enquanto as argilas refratárias são aquelas que apresentam maior ponto de fusão, necessitando de uma maior temperatura para uma completa sinterização. Podem suportar altas temperaturas sem perder sua forma. Possuem ainda maior absorção de água quando comparadas às argilas fundentes (Geremias, 2003).

3.3.3 Classificação de acordo com o uso

Dependendo do produto desejado, buscam-se alternativas para adequar-se as características, sendo a cor de queima um dos principais fatores. As argilas brancas são consideradas mais nobres, com um maior valor agregado. Possuem baixo percentual de ferro e, são destinadas principalmente à fabricação de azulejos e grés porcelânico.

Por outro lado, as argilas vermelhas têm elevado percentual de ferro e potássio, sendo mais comumente utilizadas na fabricação de pisos pelo processo de monoqueima ou outro produto de base escura com baixa absorção de água (Geremias, 2003)

3.3.4 Classificação de acordo com a composição mineralógica

De acordo com Amorós; Barba; Beltrán (1994), *apud* Geremias (2003): “os argilominerais são classificados nos subgrupos da caulinita, representados pelas espécies caulinita e antigorita; mica, representados pela pirofilita, talco, esmectitas, vermiculitas, ilitas e micas não hidratadas; e clorita, representado pelo mineral do mesmo nome. As argilas caulínicas, ilíticas e esmectíticas são as mais comuns”.

3.4 OS FATORES CONTROLADORES DAS PROPRIEDADES DAS ARGILAS

Segundo Grim (1962), há distintos fatores que definem as propriedades das argilas, como: composição mineralógica, tamanho das partículas, presença de minerais não argilosos, quantidade de matéria orgânica, troca iônica, presença de sais solúveis e textura.

3.4.1 Troca Iônica

Segundo Santos (1989) Troca Iônica é uma propriedade importante dos argilominerais, pelo qual seus íons permutáveis influem poderosamente sobre as suas propriedades físico-químicas e tecnológicas. Os argilominerais podem conter cátions e ânions adsorvidos os quais são trocáveis por outros íons, como por exemplo, em uma solução aquosa.

3.4.2 Sal Solúvel

Para Geremias (2003), alguns argilosminerais podem conter sais solúveis em água, aos quais pela condição de sua formação devem ter sido transportadas pelas argilas durante o seu tempo de acumulação, ou podem ter sido produzidos posteriormente, com o conseqüente movimento das águas do solo, através de intemperismo ou processos de alteração.

3.4.3 Composição Mineralógica

Conforme Gaidzinski (2006) a causa primária responsável pela plasticidade das argilas, são os minerais constituintes argilosos, pois em argilas do mesmo tipo quanto maior for o teor em minerais argilosos, maior será a plasticidade. Toda via, presença de minerais acessórios não plásticos (quartzo, feldspatos, etc.) diminui a plasticidade relativa das argilas. Comparando o comportamento plástico de várias espécies de minerais argilosos, citam-se as montmorilonitas, como exemplo, uma vez que essas requerem mais água que as caulinitas já que, além da água que em forma de filme envolve as partículas, outra água (de cristalização) ocupa os espaços das intercadas estruturais na montmorilonita.

A relação do grau de cristalização mineral se torna fato importante na avaliação da plasticidade, senão vejamos: Caulinitas bem cristalizadas possuem cristais de dimensões e espessuras grandes e bem formadas onde a menor plasticidade devido basicamente ao tamanho de partículas. Assim caulinitas fracamente cristalizadas possuem cristais de dimensão e

espessura média inferiores o que lhes proporciona maior plasticidade. Granulometria fina, clivagem lamelar, proporcionam maior superfície específica e, por conseguinte, maior plasticidade.

3.4.4 Matéria Orgânica

Segundo Silva & Pasqual, (1999) a matéria orgânica natural é composta por uma variedade de compostos orgânicos polifuncionais, onde está pode ser dividida em duas classes de compostos: substâncias não húmicas (proteínas, polissacarídeos, ácidos nucleicos e moléculas pequenas como açúcares e aminoácidos), e substâncias húmicas.

Conforme Wattel *et al* (2001) nos argilominerais existe uma elevada superfície específica e carga, possibilitando-lhes de se ligar, e, portanto, estabilizar quimicamente, a matéria orgânica. Complexos de argila-matéria orgânica referem-se à matéria orgânica ligada a superfície do argilomineral, como por exemplo, por ponte de Ca (Cálcio), ou por intercalação entre lamelas de argilas em sua estrutura. Então referimos para argila o conceito de matéria orgânica como tipo e quantidade de matéria orgânica presente em uma argila.

3.4.5 Distribuição de Partículas e Textura

Em geral, nas massas argilosas, um aumento da percentagem de partículas finas corresponde a um aumento de plasticidade. A distribuição dimensional das partículas também é muito importante. Quanto maior a superfície específica, maior é a quantidade de água que se pode fixar na superfície disponível. Segundo Geremias (2003), o fator textural refere-se a distribuição do tamanho de partículas, sua constituição, morfologia e orientação em relação às outras partículas e as forças de ligação entre elas.

3.4.6 Cor

No geral, a cor cerâmica mais aceita no mercado é a de tonalidade clara, pois, produtos de qualidade são geralmente relacionados com a coloração clara. Sendo assim, há uma limitação de uso de algumas matérias primas, as quais contenham óxidos corantes.

A argila vermelha possui alto teor de óxido de ferro em sua composição, já a argila para grés apresenta uma coloração depois de queimada que varia entre cinza claro e cinza escuro. Os feldspatos possuem cor de queima branca quando desmagnetizados, já os argilitos possuem cor de queima em tons de marrom. O caulim, por sua vez, é

branco quando puro, porém, quando com impurezas pode apresentar tonalidade amarelada, avermelhada ou acinzentada (Barba *et al*, 1997).

3.4.7 Retração linear de queima

A retração linear de queima corresponde à variação percentual de comprimento apresentada pelas peças durante a queima. Na etapa de queima, durante o aquecimento, inicia-se um processo de formação de fases líquidas no interior do produto, em decorrência da fusão parcial dos componentes menos refratários presentes na massa. À medida em que se aumenta a temperatura de queima o volume de fases líquidas também aumenta. Além disso, o aumento da temperatura provoca a redução da viscosidade das fases líquidas, facilitando assim o seu “escorrimento”. Durante o preenchimento dos espaços vazios, por forças de capilaridade, as fases líquidas provocam a aproximação das partículas sólidas. Essa aproximação, por sua vez, resulta em uma diminuição do volume de poros e na retração da peça (Melchiades *et al*, 2001a).

Materiais de características fundentes, apresentam percentuais elevados de retração linear de queima em comparação a materiais refratários. Esses por sua vez retraem muito pouco também podendo ocorrer a expansão linear em virtude de sua constituição mineralógica.

3.4.8 Densidade aparente

O volume da peça prensada seca é a soma do volume das partículas sólidas e dos poros entre as mesmas. Durante a queima os poros se fecham e/ou são eliminados. A eliminação dos poros resulta em uma diminuição do volume total de poros e conseqüentemente do volume da própria peça. Portanto, a diminuição do volume sofrida pela peça durante a queima depende da diferença entre o volume de poros da peça seca e queimada. De um modo geral, pode-se dizer que quanto maior for essa diferença, maior será a diminuição de volume (Melchiades *et al*, 2001a)

A densidade aparente elevada significa um maior empacotamento do argilomineral o que resulta em maior resistência mecânica ao produto final.

3.4.9 Absorção de água

A presença elevada de porosidade nas placas cerâmicas ocasiona valores maiores do percentual de absorção de água, e por outro lado placas mais gresificadas não apresentando porosidade resultam em valores

baixos de percentual de absorção de água. Esse é um dos parâmetros para estabelecer a classificação de placas cerâmicas pela norma técnica NBR 13818

3.5 ARGILOMINERAIS PARA UTILIZAÇÃO EM MASSAS CERÂMICAS

Conforme Geremias (2003), os argilosminerais são pertencentes ao grupo de silicatos em folha (filossilicatos), onde na maioria duas unidades estão envolvidas na estrutura atômica. Uma unidade consiste em tetraedro de sílica onde estes estão arranjados para formar uma folha hexagonal a qual é repetida indefinidamente para formar uma folha de composição $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})$, hexagonal. Outra unidade consiste de uma folha de um pacote fechado de oxigênio pelo qual átomos de alumínio, ferro ou magnésio estão posicionados em coordenação octaédricas e equidistantes de seis oxigênios ou hidroxilas.

• **Tetraedros de Sílica:** Theng (1979) descreve que nestas estruturas, cada vértice da face basal pertence a dois tetraedros vizinhos (cada oxigênio se coordena a dois silícios), originando uma folha de tetraedros, de extensão infinita e fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2+}$ conforme se demonstra na Figura 3.

• **Coordenação Octaédrica dos Argilominerais:** Theng, (1979) demonstra conforme a Figura 4, que os tetraedros, no caso dos filossilicatos, compartilham seu vértice superior com um octaedro de coordenação, com Al e/ou Mg no centro e O e/ou OH nos seis vértices. Estes octaedros se encontram descompensados eletricamente (duas cargas positivas se o cátion octaédrico é o Mg, ou três se o cátion é o Al, frente às doze possíveis cargas negativas que podem suportar os seis vértices). Para a neutralização das cargas, seus vértices são compartilhados entre si, formando uma folha de octaedros.

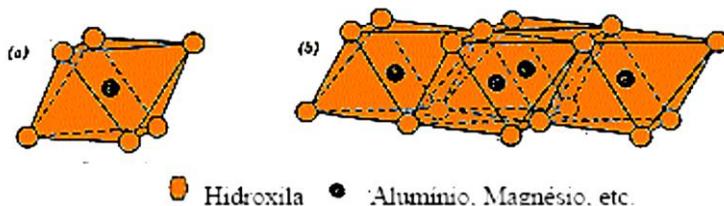
Figura 3 - Tetraedro de sílica isolado e rearranjado de forma hexagonal



: (a) tetraedro SiO_4 isolado e (b) camada de tetraedros dispostos em rede hexagonal

Fonte: Theng (1979).

Figura 4 - Folha de unidades octaédricas



(a) unidade octaédrica isolada e (b) folha de unidades octaédricas

Fonte: Theng, (1979).

Segundo Moore & Reynolds (1989), as camadas desta rede cristalina são mantidas unidas por forças de Van der Waals, o que favorece a clivagem no plano basal, paralelo às lamelas.

Segundo Santos (1989), de acordo com o número e a razão de folhas em uma camada estrutural fundamental, bem como através de substituições catiônicas existentes nos octaedros e tetraedros e assim com a carga resultante das camadas, os argilominerais cristalinos são classificados em sete grupos, o grupo da caulinita e serpentina, o das micas ou ílitas, o das vermiculitas, o das esmectitas ou montmorilonitas, o dos talcos ou pirofilitas, o das cloritas e o das paligorsquitas e sepiolitas.

Para maior compressão sobre o tipo de argilomineral e suas características físico-químicas empregadas em massas cerâmicas, a Tabela 1 resume muito bem essas interações aos principais argilominerais de uso cerâmico, adaptado de Geremias (2003).

Tabela 1 - Características cerâmicas para os argilominerais

ARGILOMINERAL	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS
Caulinita	Elevada refratariedade	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , H ₂ O Baixa ou nula incidência de óxidos cromóforos (Fe e Ti)
	Baixa plasticidade	
	Baixa concentração linear	
	Elevada absorção de água	
	Grande intervalo de queima	
	Baixa resistência mecânica	
	Cor de queima clara	
Estabilizante de redes		
Illita	Baixa refratariedade	Presença média ou elevada de óxidos cromóforos, bem como fornecimento de álcalis como K e Na e ou álcalis terrosos como Mg e Ca. Comum haver presença de carbonatos (CaCO ₃ e/ou MgCO ₃) e matéria orgânica
	Média plasticidade	
	Elevada resistência mecânica	
	Elevada contração linear	
	Baixa absorção de água	
	Pequeno intervalo de queima	
	Cor de queima escura	
	Média dilatação térmica linear	
Formador de eutéticos em redes		
Esmectita	Baixa refratariedade	Fornecedor de elementos alcalinos terrosos e presença de óxidos cromóforos
	Elevada plasticidade	
	Elevada resistência mecânica	
	Elevada contração linear	
	Baixa absorção de água	
	Pequeno intervalo de queima	
Cor de queima escura		

Fonte: Adaptado Geremias, 2003

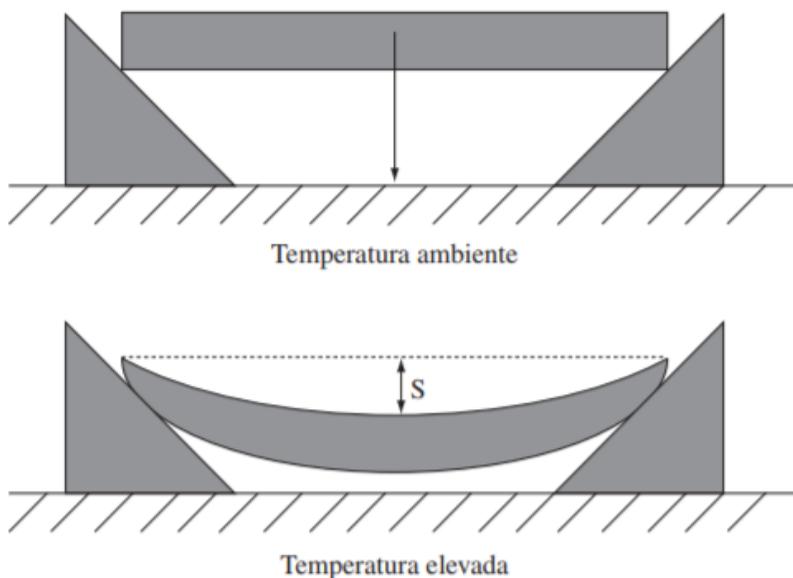
3.6 PIROPLASTICIDADE

Piroplasticidade é uma deformação causada em função da vitrificação do corpo cerâmico durante a queima. A origem dessa deformação está relacionada com o excesso de fases líquidas formadas no produto durante o processo de queima, ou até mesmo com a viscosidade reduzida das mesmas. A piroplasticidade ocorre mais frequentemente em

massas com alta vitrificação, como é o caso das massas de grés e grés porcelânico. (Melchiades 2001b).

Em laboratório a deformação pode ser facilmente identificada em função do arqueamento de um corpo-de-prova, conforme indicam as Figuras 5 e 6. Desse modo, quanto maior a flecha de curvatura (S), maior a deformação pirolástica (Milak *et al*, 2007).

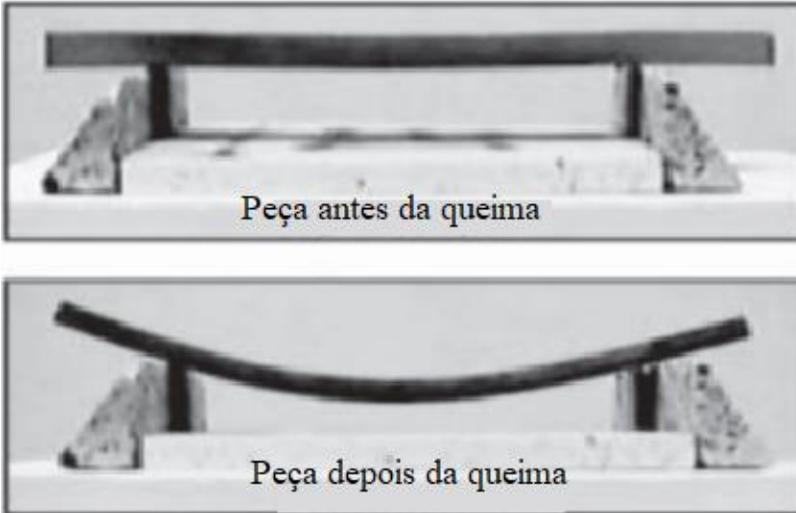
Figura 5 - Deformação pirolástica



Fonte: Milak *et al*, 2007

De acordo com Restrepo e Dinger (2003), não se deve confundir a deformação pirolástica com o empenamento durante o processo de queima. O empenamento pode ocorrer em qualquer direção, já a deformação pirolástica sempre resultará em um arqueamento direcionado para baixo, sob a força da gravidade. O desenho da peça também tem influência sobre a pirolasticidade, uma vez que pode aumentar ou diminuir a propensão de deformação da peça.

Figura 6 - Peça cerâmica antes e após a queima, sob efeito da piroplasticidade



Fonte: Adaptado Melchiades, 2001b

3.7 CONTEXTO GEOLÓGICO DAS OCORRÊNCIAS DAS ARGILAS ESTUDADAS

A área de estudo situa-se no Município de Anitápolis, bem como é de propriedade através dos direitos minerários da empresa Stone Engenharia Mineral, pela qual cede os dados de sondagem para o fim de execução deste trabalho. O acesso à área pode ser feito partindo-se de Anitápolis, pela SC-407, na direção sul. Após percorrer 15,5 km se acessa uma ponte à direita. Após mais 1,5 km já se está no interior da poligonal (Coordenadas UTM E: 682.526 N: 6.903.140) Segue abaixo Figura 7, ilustrativa.

Figura 7 - Localização da área de estudo



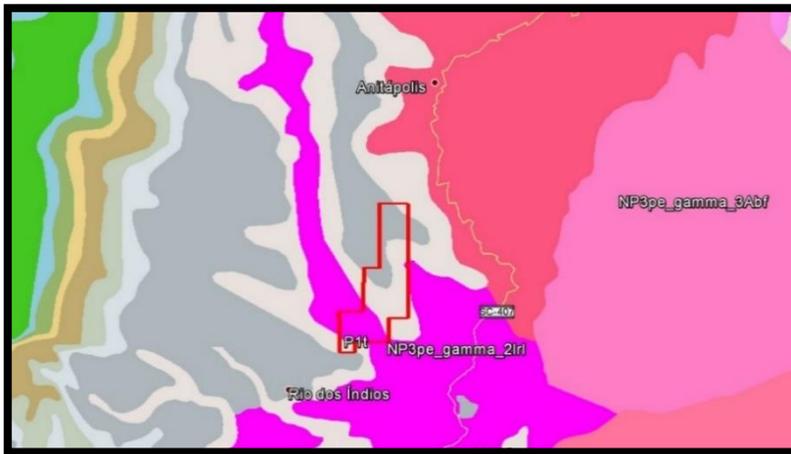
Fonte: SPG-SC, 2018

Na Figura 8 a seguir é mostrado um mapa geológico preliminar da área de estudo. Como pode ser observado, ocorrem na área granitoide no caso denominados granitoide Santa Rosa de Lima. Ocorrem na Parte central da área folhelhos da formação Taciba, e mais ao norte sedimentos (argilas) da Formação Rio Bonito, sendo está à porção de estudo.

Segundo Milani (1997), a Formação Rio Bonito é pertencente ao Grupo Guatá, sendo contempladas na base por rochas do tipo arenito, e na parte superior por argilas, siltitos e folhelhos, contendo camadas de carvão e calcários e algumas intercalações de arenitos na porção média.

Segundo Geremias (2003), a Formação Rio Bonito é representada por argilas de encostas, observadas em dois níveis, sendo eles: superior, representado por argilas claras, róseas; inferior, por argilas cinza claras e/ou escuras. Suas camadas são bem depositadas na forma de extratos bem orientizados, sendo mais arenosos na base e de maior plasticidade ao topo. A individualização das camadas é caracterizada pela coloração clara e escura, sendo que, a mais escura é em função, principalmente do conteúdo de matéria orgânica e sais solúveis.

Figura 8 - Mapa geológico regional com destaque à poligonal de estudo e suas feições geológicas (cada cor apresentada no mapa representa uma unidade geológica dispersa geograficamente)



Fonte: Milani, 1997

Ainda, conforme Geremias (2003), as argilas da Formação Rio Bonito apresentam como óxidos principais: SiO_2 , Al_2O_3 e K_2O , com presença subordinada de ferro. Ocorrem ainda sais solúveis na forma de Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} e Na^+ , sendo que se pronunciam mais para as argilas escuras (nível Inferior). Quanto à composição mineralógica predominam como argilas iliticas/caliniticas. Tecnologicamente ao processo cerâmico, são materiais de média refratariedade, onde a absorção de água pode variar de 8 a 15 %, com retração oscilando entre 3,0 a 5,05, sendo que estas variações estão correlacionadas à maior ou menor presença de caulinita e quartzo na composição mineralógica. Quanto à dilatação térmica linear os valores variam para as mais quartzosas em torno de 60 a 65 x 10^{-7} , e mais cauliniticas em torno de 50 x 10^{-7} .

3.8 REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Os revestimentos cerâmicos podem ser classificados como Grês porcelanato, Grês, Semigrês, Semiporoso e Poroso, e têm suas características normatizadas pela Associação brasileira de Normas técnicas, conforme disponibilizadas nas Tabelas 2 e 3 abaixo segundo os métodos de fabricação e Módulo de resistência à flexão, referente a sua absorção de água.

Tabela 2– Classificação das placas cerâmicas pela NBR 13817 da ABNT segundo a absorção de água e método de fabricação.

Produto	Absorção de água (%)	Métodos de fabricação		
		Extrudado	Prensado	Outros
Grês porcelanato	$Abs \leq 0,5$	AI	BIa	CI
Grês	$0,5 < Abs \leq 3$	AI	BIb	CI
Semigrês	$3 < Abs \leq 6$	AIIa	BIIa	CIIa
Semiporoso	$6 < Abs \leq 10$	AIIb	BIIb	CIIb
Poroso	$Abs > 10$	AIII	BIII	CIII

Tabela 3 – Características físicas de placas cerâmicas de acordo com a NBR 13818

Produto	Absorção de água	Módulo de resistência à flexão (MPa)
Grês porcelanato	$Abs \leq 0,5$	≥ 35
Grês	$0,5 < Abs \leq 3$	≥ 30
Semigrês	$3 < Abs \leq 6$	≥ 22
Semiporoso	$6 < Abs \leq 10$	≥ 18
Poroso	$Abs > 10$	≥ 15 para espessura $\geq 7,5\text{mm}$ 12 para espessura $< 7,5\text{mm}$

De acordo com Biffi (2002 *apud* DAGOSTIN, 2006, p. 16) os produtos denominados porcelanato são produtos prensados produzidos pela mistura de matérias-primas feldspáticas e argilosas. Com uma única queima e sem a utilização de esmalte ao substrato, são obtidos índices de absorção d'água muito baixos (geralmente inferiores a 0,1 %). São destinados predominantemente para piso, mas podem também ser utilizados na parede devido ao seu alto apelo estético.

Segundo a NBR 15463:2007 “porcelanatos são placas cerâmicas para revestimento constituídas por argilas, feldspatos e outras matérias-primas inorgânicas. Destina-se a revestir pisos e paredes, podendo ser conformado por prensagem, extrusão ou por outros processos. A norma ainda faz distinção entre porcelanato técnico (absorção de água igual ou menor que 0,1 %) e porcelanato esmaltado (absorção de água igual ou menor que 0,5 %).

As propriedades físicas exigidas pela NBR 15463:2007, para porcelanatos técnicos e esmaltados é resumida na Tabela 4.

De acordo com Heck (1996, p. 21), o porcelanato assemelha-se a pedras naturais, tendo, porém, inúmeras características que superam o desempenho do mármore, granito, pedra São Tomé entre outros. O porcelanato destaca-se das pedras naturais nos seguintes aspectos:

- Maior resistência química: adequado ao uso em laboratórios e indústrias;
- É impermeável: maior resistência a manchas, maior facilidade de limpeza e em caso de infiltração de umidade, não há um desenvolvimento de manchas de umidade;
- Maior resistência à abrasão: recomendável em áreas de altíssimo tráfego;
- Uniformidade de cores na peça e entre peças: efeito estético agradável aos olhos;
- Mais leves menor espessura e maior resistência mecânica: mais fáceis de transportar e manusear;
- Maior facilidade de assentar: um assentador de cerâmica tradicional poderá assentar o grês porcelanato.

Tabela 4 – Propriedades físicas exigidas pela NBR 15463:2007

Propriedades físicas	Unidades	Área do produto ≤ 50 cm ²		Área do produto > 50cm ²		
		Técnico	Esmaltado	Técnico	Esmaltado	
Absorção de água	Média Individual (max)	%	≤ 0,1	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 0,5
		%	0,2	0,6	0,2	0,6
Módulo de resistência à flexão	Média Individual (min)	MPa	≥ 45		≥ 45	≥ 37
		MPa	42		42	35
Carga de ruptura	e<7,5mm	N	≥ 100		≥ 900	≥ 900
	e≥7,5mm	N	Não se aplica		≥ 1800	≥ 1500

Fonte: NBR 15463:2007

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental utilizado na execução deste trabalho seguiu uma sistemática objetivando as caracterizações tecnológicas das matérias primas da formação geológica Rio Bonito/ Bacia do Paraná, na cidade de Anitápolis/SC, desenvolvimento de misturas seguindo planejamento estatístico, bem como a avaliação tecnológica com aplicação de cinética dilatométrica e cálculo de energia de ativação.

4.1 AMOSTRAGEM DAS ARGILAS

As matérias primas desenvolvidas foram disponibilizadas pela empresa Stone Engenharia Mineral, de acordo com os trabalhos de pesquisa geológica (Litologia da formação Rio Bonito) já levantados pela mesma – Figura 9, sendo que podem ocorrer três tipos de argilas no jazimento – Figura 10 (materiais que possuem volumes disponíveis – reserva minerável)

Figura 9 - Execução de sondagem a trado manual com coleta/ recuperação do testemunho (argilas)



Fonte: Autor, 2018.

Figura 10 - Amostras das argilas a serem utilizadas



Fonte: Autor, 2018.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

4.2.1 Difração de raios X

O ensaio de difração de raios X foi realizado no Centro de Tecnologia de Materiais – CTCmat/SENAI. O equipamento utilizado no ensaio é um Difratorômetro Bruker – D8 advance com goniômetro theta – theta. A radiação é $K\alpha$ em tubo de cobre nas condições de 40kV e 40mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro são 1 grama de pó a 1 segundo para $0,02^\circ$ do goniômetro de 2° a 72° 2 theta, respectivamente.

4.2.2 Fluorescência de raios X

O ensaio de Fluorescência de Raios-X foi realizado no Centro de Tecnologia de Materiais – CTCmat/SENAI. O equipamento utilizado foi da marca Panalytical modelo Axios Max por dispersão de comprimento de onda (WDXRF).

O procedimento consiste em calcinar parte da amostra a 1000°C para determinar o percentual de perda ao fogo. A outra parte da amostra, no entanto, foi prensada a fim de formar uma pastilha. Essa pastilha foi encaminhada para análise em espectrômetro de raio X, por dispersão de onda. Por fim, obtiveram-se os teores de óxidos presentes na composição química e os respectivos percentuais de perda ao fogo.

4.2.3 Teor de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

A análise elementar das amostras de argilas envolve a determinação do percentual em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio (estimado por diferença). Essas análises foram realizadas no Laboratório de Análises e Ensaio de Carvão (LAEC), da SATC

(Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina), em analisador LECO CHN628, de acordo com a norma ASTM D 5373.

4.2.4 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

O resultado dos ensaios térmicos é representando graficamente através das curvas ATD/ATG, demonstrando assim pontualmente o comportamento térmico. A análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) foi realizada no Centro de Tecnologia de Materiais – CTCmat/SENAI. O equipamento utilizado foi um analisador térmico simultâneo da marca Netzsch, modelo STA 409 EP. O parâmetro do ensaio realizado gera um intervalo de 20 a 1.250°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de ar sintético (60 cm³/min), utilizando cadinhos de alumina.

4.2.5 Dilatometria

A análise térmica dilatométrica à cru foi realizada no Centro de Tecnologia de Materiais – CTCmat/SENAI. O equipamento utilizado foi um dilatômetro da marca Netzsch, modelo DIL 402 C.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para maior confiabilidade e integridade nos resultados as misturas das argilas foram realizadas com um sistema de delineamento de misturas (arranjo simplex com centróide), confeccionando um total de 10 composições, conforme apresentadas na Tabela 5, e representadas em um diagrama ternário, em que os vértices correspondem 100% das matérias-primas os lados são as composições a 50 %, e há ainda, um ponto central (Composição 10) e mais os centróides (Composições 7, 8 e 9).

Segundo Cornell (1990), são considerados experimentos com misturas aqueles em que as propriedades estudadas dependem da proporção relativa dos componentes da mistura, mas não de suas concentrações. Assim, a quantidade de cada componente do sistema deve ser tratada como uma variável, ou seja, é dependente: mudando o nível de uma variável muda-se o nível de pelo menos uma das outras variáveis, pois a proporção entre elas é a característica de interesse e o total de componentes da mistura corresponde sempre a 100 %.

Isso, em termos matemáticos, pode ser descrito como:

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (1)$$

Onde q é o número de componentes da mistura e e é a proporção dos componentes na mistura. Quando há três componentes de mistura ($q=3$), o espaço simplex é um triângulo equilátero. O sistema de coordenadas usado para os valores de x_i , $i=1, 2, \dots, q$, é chamado sistema de coordenada simplex. Para este trabalho a matriz de planejamento foi projetada conforme apresentado na Tabela 5.

A matriz foi montada com três variáveis, com pontos centrais em relação ao ponto central e aos extremos. A área de abrangência para a qual foi utilizado o planejamento experimental de misturas, segue modelo linear é dado por $E(y) = \sum \beta_i x_i$, o modelo quadrático é representado por $E(y) = \sum \beta_i x_i + \sum \sum_{i<j} x_i x_j$ e o modelo cúbico é dado por $E(y) = \sum \beta_i x_i + \sum \sum_{i<j} x_i x_j + \sum \sum \sum_{i<j<k} x_i x_j x_k$, com a restrição de que $\sum x_i = 1$, onde β_i são os coeficientes lineares da equação (NETO, SCARMÍNIO e BRUNS, 2001).

Tabela 5- Composição das argilas estudadas

Matéria Prima	<u>Argila A</u>	<u>Argila B</u>	<u>Argila C</u>
	<u>Amostra 1</u>	<u>Amostra 2</u>	<u>Amostra 3</u>
1	100	0	0
2	0	100	0
3	0	0	100
4	50	50	0
5	50	0	50
6	0	50	50
7	67	16,5	16,5
8	16,5	67	16,5
9	16,5	16,5	67
10	33,3	33,3	33,3

Fonte: Autor, 2018.

4.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS

As três matérias-primas foram preparadas distintamente sendo pesadas em uma balança de precisão, submetida a moagem via úmido, em um moinho de bolas tipo excêntrico (“periquito”), por 35 minutos. A partir desta etapa seguiu-se com os parâmetros de ensaios físicos para revestimentos do tipo porcelanato, onde foram representados os mais próximos parâmetros de umidade de compactação, prensagem, temperatura e ciclo de queima utilizado pela indústria.

Estes corpos de prova foram prensados por compactação triaxial, através de uma prensa manual de laboratório, com carga de compactação de 300 kgf/cm², com 7% de umidade, formando cilindros compactos de 4 cm de diâmetro por 1 cm de altura. Após a compactação os corpos de prova foram secos em uma estufa a 100°C por 24 h.

Depois de secos, os corpos de prova foram queimados em forno a rolos em ciclo rápido de 37 minutos, a uma taxa de aquecimento de 30°C/min. A temperatura de queima de 1.200 °C, obedecendo assim os parâmetros utilizados atualmente pela indústria de porcelanato.

4.5 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS DOS CORPOS DE PROVA

Foram ao todo, confeccionados 3 corpos de prova (três argilas) e posteriores misturas seguindo planejamento experimental, e assim, visando a caracterização tecnológica realizou-se ensaios para a caracterizações físicas dos produtos. Para a determinação dos ensaios a serem aplicados, os parâmetros seguidos de ensaio foram conforme listados na norma NBR-13818.

4.5.1 Determinação do percentual de resíduo bruto e de moagem

O parâmetro de controle do tamanho das partículas utilizado foi o percentual de resíduo retido em malha, antes e após a moagem. Este valor é obtido através da pesagem de 100g de material e passagem por peneira de malha 325. Argilas com resíduo bruto elevados ocasionam menor plasticidades e baixo empacotamento a seco ao corpo cerâmico, bem como maior tempo de moagem, sendo ideal argilas com resíduos inferiores a 20 %.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LAMACC).

4.5.2 Retração a queima

A retração foi determinada pela variação dimensional dos corpos de prova, devido à perda de material ou reações durante o processo de queima. Assim através da dimensão dos corpos de prova antes e após a queima, observando as diferenças de dimensões, obtêm-se os valores de retração.

O cálculo da retração se deu pela Equação 2.

$$Ret = \frac{(Li - Lf)}{Li} * 100 \quad (2)$$

Onde: Ret= Percentual da retração (%), Li = Comprimento inicial (mm), Lf = Comprimento final (mm).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LAMACC).

4.5.3 Prensagem das matérias primas cerâmicas

Para a conformação dos corpos de prova, se usou uma umidade de prensagem de 7 %, com uma pressão de compactação de 300 Kgf/cm². O equipamento utilizado foi uma prensa hidráulica uniaxial.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LAMACC).

4.5.4 Densidade aparente

Este ensaio busca avaliar o quociente do peso do material pelo volume aparente. A densidade aparente foi medida com o corpo de prova seco e após a queima, de acordo com a Equação 3:

$$\rho_{ap} = \frac{m_{material}}{V_{aparente}} \quad (3)$$

Onde: ρ_{ap} : densidade aparente; $m_{material}$: massa do material e $V_{aparente}$: volume aparente

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LAMACC).

4.5.5 Resistência a flexão dos corpos cerâmicos

Resistência à flexão representa a tensão máxima desenvolvida na superfície de uma barra quando sujeita a dobramento, e aplica-se aos materiais rígidos, ou seja, aqueles que não vergam excessivamente sob ação de uma carga. É uma característica de cada material e corresponde à máxima tensão por unidade de área suportada por uma peça sem quebrar quando submetida a uma carga crescente.

A resistência a flexão é um dos parâmetros para estabelecer a classificação de placas cerâmicas pela norma técnica NBR 13818, onde valores de resistência mecânica definem placas porosas á porcelanatos.

Para a caracterização, inicialmente mediu-se, com o auxílio de um paquímetro com incremento digital, a largura das peças e sua espessura na seção de ruptura. Colocou-se as peças com a superfície superior voltada para baixo, sobre dois cutelos de modo em que a direção correspondente ao comprimento estivesse perpendicular aos cutelos. A distância entre cutelos deverá ser de modo a centrar a peça. Aplicou-se então a carga repartida uniformemente e sem choques, até que ocorresse a ruptura da peça.

Para calcular a média da resistência à flexão, devem-se considerar aceitáveis os resultados das peças em que a ruptura ocorra na parte central da peça.

A resistência à flexão (RF) é expressa em kgf/cm². É calculada de acordo com a Equação 4:

$$RF = \frac{(3F*L)}{(2b*h^2)} * \frac{1}{0,0981} \quad (4)$$

onde: F = Força de ruptura (N), L = Distância entre os cutelos de apoio (mm), b = Largura da peça (mm), h = Espessura mínima da peça (mm).

As resistências à flexão foram medidas com o corpo cerâmico seco e após a queima.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LAMACC).

4.5.6 Absorção de Água

O procedimento de medição de absorção de água consiste em pesar os corpos de prova em balança analítica, em seguida mergulhar os mesmos em água, em um recipiente metálico (podendo ser banho termostático). Aquecer a água até a ebulição, mantendo a temperatura por

aproximadamente duas horas. Assim que desligar o aquecimento, deve-se manter as peças submersas até o total esfriamento da água.

Com um pano úmido, deve-se retirar o excesso de água da superfície de cada corpo de prova e rapidamente, pesar novamente em balança analítica.

O percentual de água absorvida é calculado de acordo com a Equação 5:

$$A_a = \frac{(m_u - m_s)}{m_s} * 100 \quad (5)$$

onde: A_a = Absorção de água (%), m_u = massa do corpo de prova úmido (g), m_s = massa do corpo de prova seco (g).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LAMACC).

4.7 ENSAIO DE PIROPLASTICIDADE

Segundo Milak *et al* (2007) a deformação pirolástica é “um desvio permanente na planaridade de um material que ocorre à elevada temperatura por ação da força da gravidade”. Este desvio ocorre devido à grande quantidade de fase líquida formada durante a queima e quanto mais fase líquida menor é a sua viscosidade e maior a tendência à deformação.

A deformação pirolástica pode ser definida como uma descaracterização da forma do produto que ocorre durante o processo de queima. (MELCHIADE *et al*, 2014). A quantidade de fase líquida formada durante a queima é determinada principalmente pela quantidade de fundente e pela temperatura de patamar (BERNARDIN, 2006)

Para determinar o índice de piroplasticidade (IP) foi utilizado o procedimento que consiste na medida da flecha de curvatura de um corpo de prova queimado sobre dois suportes refratários, conforme a Equação 6:

$$IP = 4h^2S/3L^4 \quad (6)$$

onde IP é o índice de piroplasticidade (cm^{-1}), h é a espessura do corpo-de-prova (cm), S é a flecha de curvatura (cm), e L é a distância entre os apoios refratários (cm) (MILAK *et al*, 2007).

A análise foi realizada no Centro de Tecnologia de Materiais – CTCmat/SENAI, o método utilizado foi o dimensional / PR-CC-093.

4.8 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

De acordo com o ensaio dilatométrico, obteve-se quais as amostras mais fundentes ou mais refratárias. De acordo com esses resultados, optou-se por determinar a energia de ativação das 3 amostras de argila in natura, enquanto das misturas, foi determinada a E_a da mistura mais fundente e da mais refratária

Em seguida, realizou-se novamente o ensaio dilatométrico com as amostras escolhidas, variando a taxa de aquecimento em 5 °C/min, 10 °C/min e 15 °C/min. Observando no gráfico, determinou-se em qual retração (dL/L_o) ocorre a decomposição que se deseja calcular a E_a , e a referente temperatura foi coletada, para cada taxa de decomposição.

Para determinar a energia de ativação (E_a) das amostras, o método utilizado foi o isoconversional, construindo relações $\ln t_x$ versus $1/T$ (K). O coeficiente angular da reta, multiplicado pela constante dos gases ideais, forneceu o valor da energia de ativação, para cada caso.

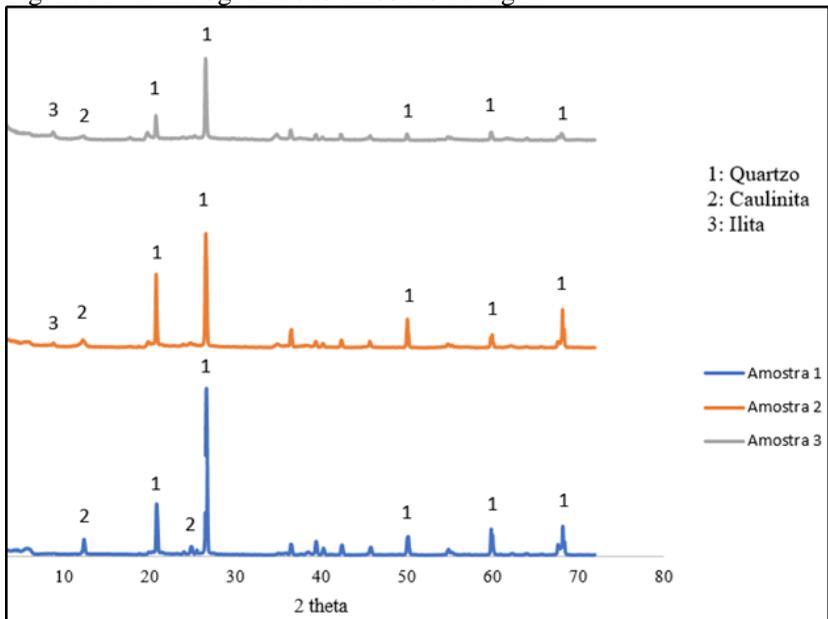
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

5.1.1 Difração de Raios X

A Figura 11 a seguir representa qualitativamente a disposição mineralógica dos argilosminerais constituintes para cada amostra estudada.

Figura 11 - Difratoograma das amostras de argila



Fonte: Autor, 2018

Observa-se para as amostras estudadas a presença de três fases minerais cristalinas, sendo eles quartzo (dióxido de silício – SiO_2), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e ilita ($((\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4 \text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})])$). Ainda para Amostra 1 encontra-se somente os minerais quartzo (maior dispersão de picos) e caulinita enquanto que para as amostras 2 e 3 ocorrem também a presença do argilomineral ilita em suas constituições mineralógicas.

Junto a Tabela 6 abaixo é demonstrada de forma quantitativa o percentual em teor de cada elemento junto as amostras estudadas.

Tabela 6- Percentual dos compostos obtido a partir do difratômetro

Elemento	Teor (%)		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Quartzo	82,32	61,32	48,33
Caulinita	17,68	22,95	37,67
Ilita	0	2,11	14

Fonte: Autor, 2018

Com base nos resultados obtidos pode-se verificar que as amostras estudadas se diferem claramente entre si em sua mineralogia na correlação de Quartzo-Caulinita-Ilita. Para Amostra 1 descreve-se como uma argila de caractere mais quartzoso, com percentual baixo de caulinita e sem presença do mineral ilita, portanto indicando ser uma argila de maior refratariedade em processos cerâmicos. Já as amostras 2 e 3 se diferenciam da Amostra 1, por apresentar o argilomineral ilita em sua constituição, mesmo que com maior teor para a Amostra 3. A presença deste argilomineral nestas amostras sugere maior presença de óxidos cromóforos e elementos alcalinos resultando em uma argila fundente.

5.1.2 Fluorescência de raios X

Na Tabela 7 demonstra a composição química das argilas.

Tabela 7- Composição química das amostras de argila.

Elementos	Teor (%)		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Al ₂ O ₃	6.97	15.4	19.52
CaO	N.D.	N.D.	N.D.
Fe ₂ O ₃	0.18	0.86	1.98
K ₂ O	0.25	0.99	3.14
MgO	N.D.	0.17	0.67
MnO	N.D.	N.D.	N.D.
Na ₂ O	N.D.	N.D.	N.D.
P ₂ O ₅	N.D.	0.06	0.05
SiO ₂	89.43	76.45	67.67
TiO ₂	0.61	0.93	0.94
Perda ao fogo	2.47	5.11	5.96

Fonte: Autor, 2018

N.D.: Não detectado

Para a Amostra 1, fica evidente a correlação com a sua composição mineralógica como argila quartzosa (SiO_2) e assim refrataria em virtude da elevada presença de sílica e baixo percentual de perda ao fogo. Também outra característica importante é a sua baixa incidência de óxidos cromóforos como ferro e titânio, sendo menor que 1%, indicando assim uma cor branca após sua sinterização.

A Amostra 2 trata-se de uma argila refrataria, caulinitica ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com teor de sílica e alumina bem representadas, porém com algum teor de óxidos alcalinos, como potássio e magnésio. O óxido de alumínio ocorre em virtude da presença do argilomineral caulinita, bem como característico pelo seu elevado percentual de perda ao fogo. Esse valor elevado de perda ao fogo torna-se representativo pela perda de massa de água de constituição mineral e também por volatilização de matéria orgânica. Para os elementos cromóforos presentes como óxidos de ferro e titânio, apesar de serem menor que 2%, certamente ocasiona cor de queima mais escuras quando comparados a Amostra 1, está com menor valor para elementos constituintes supracitados.

A Amostra 3, por sua vez, comparadas às outras duas amostras estudadas, é a que apresenta o maior percentual de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos (potássio e magnésio), óxidos cromóforos (ferro e titânio), óxido de alumínio e perda ao fogo. Por outro lado, diminui seu percentual químico de sílica. Como já mencionado, esta argila tem elevada presença do filossilicato ilita, $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$, sendo assim responsável pela dispersão dos óxidos supracitados na Amostra 3. Essa argila fornece indicativos de obter resultados de maior fundência com cor de queima mais escura após sua sinterização.

Junto a Tabela 8 descrita abaixo, podemos observar o resultado da composição química das misturas das argilas de acordo com a confecção do planejamento de misturas.

Tabela 8- Composição química das misturas

Elementos	Teor (%)						
	M.4	M.5	M.6	M.7	M.8	M.9	M.10
Al ₂ O ₃	11.36	13.58	18.07	10.8	14.99	17.56	14.63
CaO	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fe ₂ O ₃	0.45	0.98	1.36	0.49	0.9	1.41	0.95
K ₂ O	0.77	1.74	1.98	1	1.25	2.25	1.48
MgO	0.11	0.37	0.46	0.17	0.26	0.51	0.31
MnO	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Na ₂ O	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
P ₂ O ₅	N.D.	N.D.	0.05	N.D.	0.05	0.05	0.05
SiO ₂	82.68	78.3	71.6	83.2	77.03	72.45	77.4
TiO ₂	0.72	0.75	0.94	0.66	0.87	0.9	0.8
Perda ao fogo	3.67	4.02	5.34	3.46	4.47	4.68	4.21

N.D.: Não detectado

Fonte: Autor, 2018

Para os resultados acima, a distinção do percentual de teores está de acordo com a disposição de óxidos disponíveis para cada amostra de argila estuda.

É importante salientar que com a maior presença da argila Amostra 1 nas misturas desenvolvidas são obtidas argilas com maior teor de sílica e assim refratárias e de cor de queima clara após sinterização. Para essas destacam-se as Misturas 4 e 7. No contraponto quando a maior presença de argila Amostra 3 nas misturas obtemos menor percentual de sílica e por outro lado o maior percentual de alcális e cromóforos, obtendo fundencia e cor de queima mais escuras. Sob qual ainda assim podendo potencializar a presença de coração negro devido a relação de oxido de ferro e matéria orgânica presente. Observa-se também que a Mistura 6 foi a que apresentou o maior percentual de perda ao fogo bem como maior percentual de oxido de alumínio, fato ocorrido principalmente por não haver participação da argila Amostra 1 nesta mistura. A Mistura 9 é caracterizada como a mais alcalina, porém com o maior percentual de óxido de ferro.

5.1.3 Teor de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

Na Tabela 9 é possível observar sucintamente a porção volátil que compõe a parte orgânica de cada amostra de argila e assim entendendo sua correlação junto aos resultados de percentual de perda ao fogo nas caracterizações químicas já apresentadas.

Tabela 9- Teor de CHN das amostras de argila

Amostra	Teor (%)		
	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio
Amostra 1	2,32	1,75	0,64
Amostra 2	2,52	2,07	0,64
Amostra 3	2,48	2,17	0,68

Fonte: Autor, 2018

Os resultados demonstram que todas as amostras estudadas apresentam teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Sendo que destacamos os teores de hidrogênio para as amostras, buscando a correlação com as suas mineralogias.

Como a Amostra 3 é a que apresenta a maior soma de percentuais de minerais hidratados em sua composição, sendo eles caulinita e illita, ambos filossilicatos não expansivos e constituídos basicamente por folhas de silicato e hidróxidos, o resultado do teor de CHN é compatível a constituição mineralógica e assim obtemos maior percentual de hidrogênio para esta amostra. Já para a Amostra 1, sob elevada presença do mineral quartzo obtemos assim os menores teores de hidrogênio e carbono.

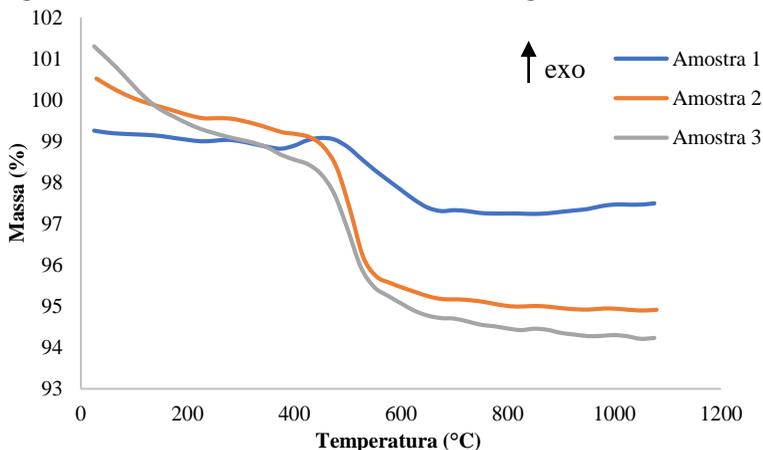
Ressalta-se ainda que os ambientes de deterioração físico/química tal pelos meios e formas de transporte até a deposição e conformação final dos sedimentos na formação das bacias sedimentares, junto a sua composição química/mineralógica são fundamentais para a constituição dos processos de intemperismos das rochas e formação dos diferentes arranjos de argilominerais.

5.1.4 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é um método útil para observar as reações ocorrentes para cada mineral em temperaturas determinadas

gerando assim curvas conforme plotada na Figura 12 para as amostras de argila estudadas:

Figura 12– Análise térmica das amostras de argila



Fonte: Autor, 2018

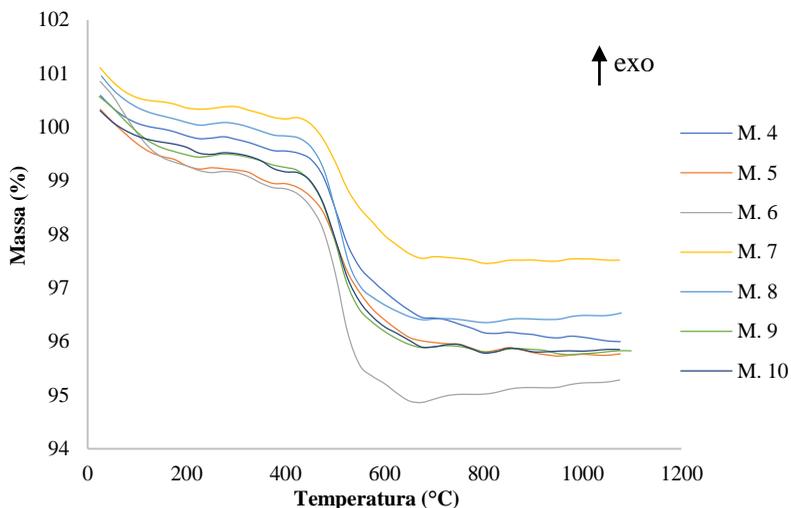
Para a Amostra 1 nas temperaturas entre 24,92 °C e 198,43 °C, aproximadamente, ocorre uma perda de massa de 0,39 % relativa à saída de água adsorvida. Entre 599,45 °C e 998,83 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,36 %.

Na Amostra 2 entre as temperaturas de 199,45 °C e 400,15 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,98 %, devido a desidroxilação de algum hidróxido e/ou decomposição de matéria orgânica. Em 518,9 °C ocorreu a desidroxilação da caulinita, com uma perda de massa de 3,71 %. Entre 599,22 °C e 999 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,52 %.

Na Amostra 3 entre 24,92 °C e 198,41 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 1,59 % relativa à saída de água adsorvida. Entre 198,41 °C e 399,71 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,89 %, devido à desidroxilação de algum hidróxido e/ou decomposição de matéria orgânica. À 514,4 °C ocorreu a desidroxilação da caulinita, com uma perda de massa de 3,44 %. Entre 594,47 °C e 998,72 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,81 %.

A Figura 13 demonstra as curvas TG para as misturas desenvolvidas.

Figura 13 – Análise termogravimétrica das misturas



Fonte: Autor, 2018

A Tabela 10 indica as perdas de massa referente à desidroxilação e/ou decomposição de matéria orgânica e desidroxilação da caulinita.

Tabela 10– Perdas de massa de acordo com a análise termogravimétrica

Mistura	Temperatura (perda de massa)	
	Desid. de hidróxido e/ou dec. de matéria orgânica	Desidroxilação da caulinita
M.4	199-390°C (0,28%)	505 °C (2,51%)
M.5	199-390°C (0,34%)	503°C (2,59%)
M.6	200-400°C (0,43%)	519°C (3,55%)
M.7	200-406°C (0,19%)	504°C (1,81%)
M.8	199-401°C (0,26%)	516°C (3,17%)
M.9	199-399°C (0,23%)	515°C (3,05%)
M.10	200-399°C (0,46%)	511°C (2,99%)

Fonte: Autor, 2018

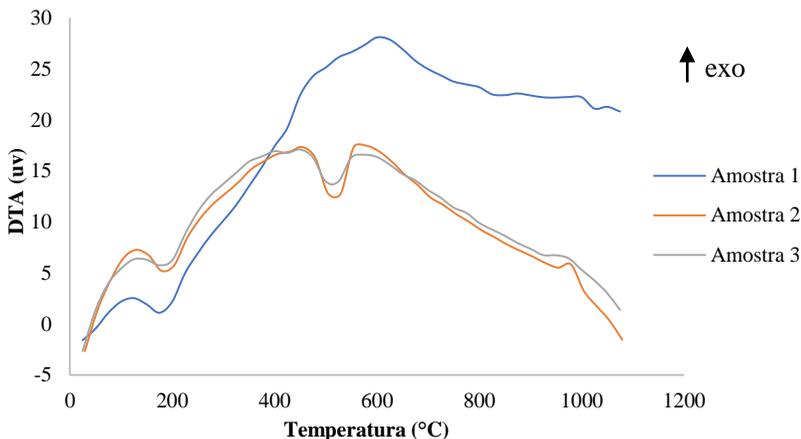
Observa-se que em algumas misturas, alguns eventos de decomposição se diferiram dos demais, como na Mistura 5, que até a temperatura de 86,2 °C, houve uma perda de massa de 1,18 % referente a

saída da água adsorvida. O mesmo ocorreu com a Mistura 6, que até a temperatura de 99°C, houve uma perda de massa referente a saída de água de 1,6 %. Já na Mistura 4, entre 586,4 e 1000°C, houve uma perda de massa de 0,96 %.

5.1.5 Análise térmica diferencial

Muitos minerais cerâmicos podem variar suas formas naturais pois obtêm características alotrópicas as quais se invertem para uma outra forma com a mudança de temperatura, com rearranjos de tipo reversíveis e irreversíveis variando por exemplo sua estrutura cristalina e seu volume. Assim, na Figura 14 a seguir é compilado os resultados de ATD das três amostras de argilas observando seus picos endotérmicos e exotérmicos distintamente.

Figura 14 - Análise térmica diferencial das amostras de argila



Fonte: Autor, 2018

Com base nos resultados plotados na Figura 14 acima, as argilas apresentam picos endotérmicos por desidroxilação de argilominerálias ou por mudanças de fases do quartzo (Por sua forma mais densa para a forma alta reversível) bem como picos exotérmicos por formação de novas fases constituintes.

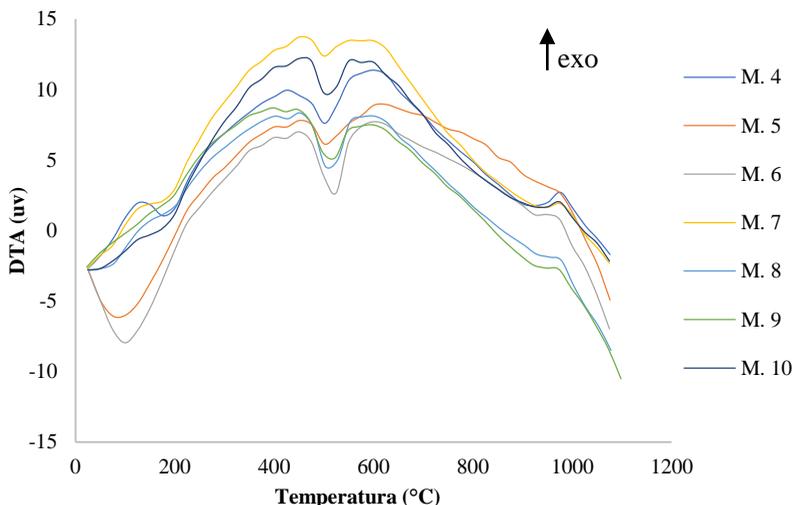
Assim para a Amostra 1, temos em cerca de 563,8 °C ocorrência de um leve pico endotérmico, indicando a presença de quartzo e sua transformação estequiométrica. À 988,4 °C ocorreu um pico exotérmico relativo à formação de espinélios que gerarão a mulita.

Para Amostra 2 em cerca de 518,9 °C ocorreu um pico endotérmico relativo à desidroxilação da caulinita, já em 563,6 °C ocorreu um leve pico endotérmico, indicando a presença de quartzo. Por fim a 973,3 °C ocorreu um pico exotérmico relativo à formação de espinélios que gerarão a mulita.

Para a Amostra 3, em cerca de 514,4 °C ocorreu um pico endotérmico relativo à desidroxilação da caulinita, já em 562,6 °C ocorreu um leve pico endotérmico, indicando a presença de quartzo. Por fim, em 969,3 °C ocorreu um pico exotérmico relativo à formação de espinélios que gerarão a mulita.

Compilando os resultados de análise ATD das misturas obtemos os resultados conforme a Figura 15 abaixo.

Figura 15- Análise térmica diferencial das misturas de argilas



Fonte: Autor, 2018

Com base nos resultados obtidos da Figura 15 acima, as misturas apresentam picos endotérmicos por desidroxilação de argilominerías ou por mudanças de fases do quartzo (por sua forma mais densa para a forma alta reversível) bem como picos exotérmicos por formação de novas fases constituintes. As temperaturas referentes aos picos exotérmicos e endotérmicos estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11– Temperaturas referentes aos picos endo e exotérmicos

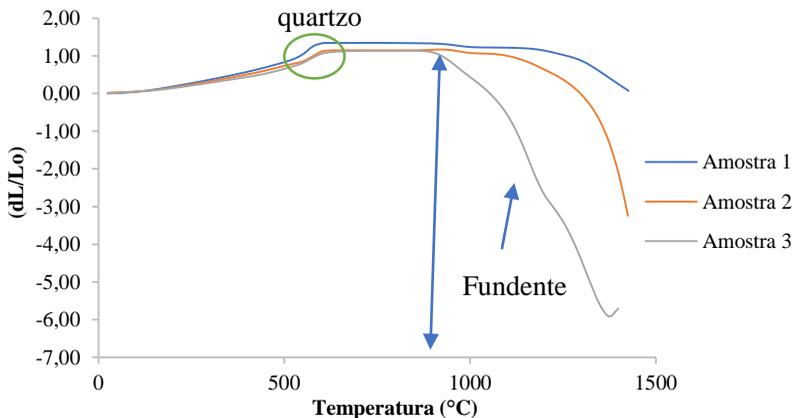
Mistura	Temperatura		
	Pico endotérmico		Pico exotérmico (formação de espinélios, gerando a mulita)
	Desidroxilação da caulinita	Presença de Quartzo	
M.4	505 °C	563,8 °C	983,3 °C
M.5	503,1 °C	565,2 °C	984 °C
M.6	518,9 °C	565,7 °C	967,4 °C
M.7	503,6 °C	565 °C	986,3 °C
M.8	516,4 °C	567,3 °C	970,1 °C
M.9	514,9 °C	565,2 °C	968,9 °C
M.10	510,9 °C	564,9 °C	983,8 °C

Fonte: Autor, 2018

5.1.6 Dilatometria

A seguir estão demonstrados os resultados de análise térmica dilatométrica para as amostras de argilas estudadas. A evolução da sinterização em função da temperatura pode ser observada na curva em plotada na Figura 16 abaixo.

Figura 16 - Análise dilatométrica das amostras de argila



Fonte: Autor, 2018

A Amostra 1 apresentou início de retração a aproximadamente 910 °C. A partir de 1165 °C, aproximadamente, a retração tornou-se mais acentuada, indicando que já está em andamento a sinterização propriamente dita. A temperatura de máxima taxa de sinterização está em torno de 1432 °C.

A Amostra 2 apresentou início de retração a aproximadamente 1297 °C. A partir de 1338 °C, aproximadamente, a retração tornou-se mais acentuada, indicando que já está em andamento a sinterização propriamente dita. A temperatura de máxima taxa de sinterização está em torno de 1440 °C.

A Amostra 3 apresentou início de retração a aproximadamente 1055 °C. A partir de 1100 °C, aproximadamente, a retração tornou-se mais acentuada, indicando que já está em andamento a sinterização propriamente dita. A temperatura de máxima taxa de sinterização está em torno de 1315 °C.

Com base nos resultados obtidos observamos que a argila Amostra 3 apresenta-se com maior fundência indicada pela sua retração mais acentuada a partir de 1.100 °C e por sua máxima taxa de sinterização conforme Tabela 12 abaixo.

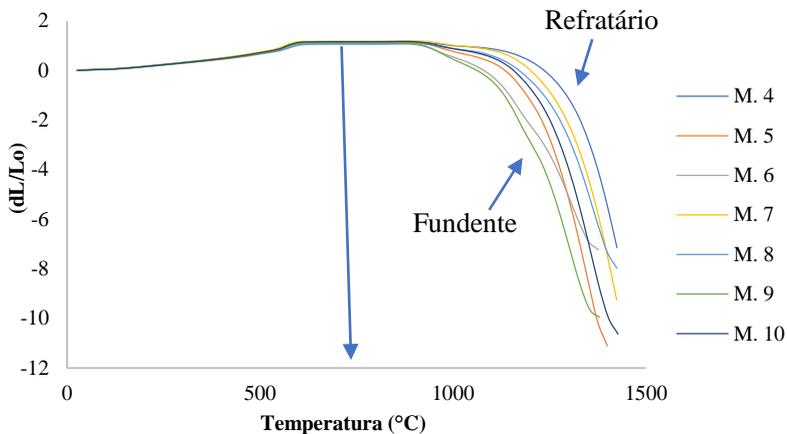
Tabela 12 – Dados referente a análise dilatométrica

Análise Térmica Dilatométrica	Temperatura °C		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Início da retração	910	1297	1055
Início da sinterização	1165	1338	1100
Máxima sinterização	1432	1440	1315

Fonte: Autor, 2018.

Compilando os resultados de análise térmica dilatométrica das misturas obtêm-se os resultados conforme a Figura 17 abaixo:

Figura 17– Análise dilatométrica das misturas de argilas



Fonte: Autor, 2018

Tabela 13– Análise dilatométrica das misturas de argilas

Amostras	Temperatura (°C)		
	Início da retração	Retração mais acentuada (sinterização em andamento)	Sinterização máxima
Mistura 04	1236 °C	1236 °C	1436 °C
Mistura 05	1135 °C	1206 °C	1348 °C
Mistura 06	921 °C	1079 °C	1308 °C
Mistura 07	1201 °C	1201 °C	1416 °C
Mistura 08	1170 °C	1228 °C	1365 °C
Mistura 09	1061 °C	1123 °C	1304 °C
Mistura 10	1158 °C	1211 °C	1361 °C

Fonte: Autor, 2018.

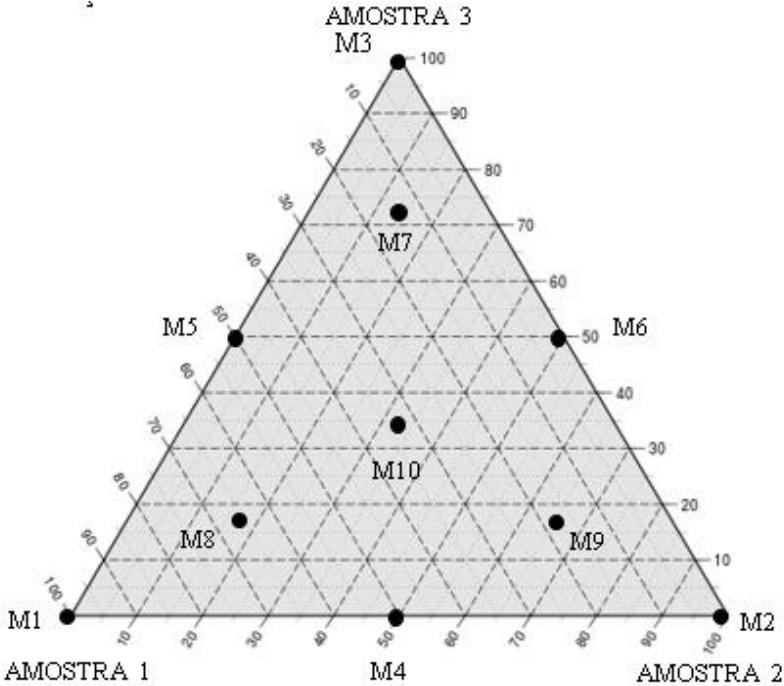
Com base nos dados da Tabela 13 acima, a curva que representa a mistura mais fundente é a Mistura 09, por contraponto a curva que representa a mistura mais refrataria é a Mistura 04, portanto representam os extremos do gráfico plotado na figura supracitada. Ainda assim podemos observar curvas intermediárias para fundência como é o caso da Mistura 06, e intermediárias refratárias como no caso da Mistura 07.

5.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS

A fim de avaliar o comportamento das argilas estudadas junto a processos cerâmicos, serão demonstrados na sequência os resultados para as três argilas (Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3) bem como as suas diferentes formulações executados junto ao planejamento de misturas. Foram investigados o resíduo bruto (%) em malha # 325, resíduo de moagem (%) em malha # 325, densidade aparente (g/cm^3) após prensagem, a resistência mecânica à flexão a seco (kgf/cm^2), a densidade aparente após queima (g/cm^3), a retração de queima (%), a absorção d'água (%), a resistência mecânica à flexão pós-queima (kgf/cm^2) e análise colorimétrica para avaliação de cor de queima (coordenadas L^* , a^* , b) para o planejamento experimental de misturas tipo *simplex centroide* com ponto central (Figura 18).

As variáveis independentes foram os percentuais em massa das matérias-primas, ou seja, argilas: Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3 variados em composição de 0 % a 100 %, assim como variáveis independentes tem-se os resultados obtidos no planejamento experimental de misturas. Esses dados foram analisados estatisticamente para determinar a influência de cada matéria-prima na propriedade em análise.

Figura 18 – Diagrama triaxial de misturas apontando as formulações desenvolvidas



Fonte: Autor, 2018

5.2.1 Resíduo bruto (RB) e de moagem (RM)

Processos de cominuição e moagens de matérias primas cerâmicas são intrinsecamente importantes para o subsequente processo industrial, sendo assim avaliar resíduo bruto e de moagem dos materiais torna-se fundamental para dimensionamento de tempo e custo de moagem, tal qual afim de obter barbotinas com densidades e reologias adequadas. A Tabela 14 a seguir fornece os resultados de percentual de resíduo bruto e resíduo de moagem obtidos em malha de 325 mesh.

Tabela 14 - Percentual de resíduo bruto e de moagem presente nas amostras

Mistura	Resíduo bruto (%)	Resíduo de moagem (%)
	# 325	# 325
M1	76,7	18
M2	19,78	4,97
M3	11,37	2,03
M4	48,24	3,1
M5	44,03	3,76
M6	15,57	3,05
M7	56,51	4,01
M8	27,78	3,21
M9	53,53	3,01
M10	35,35	3,49

Fonte: Autor, 2018

Para as três amostras de argila (M1, M2 e M3) observa-se diferenças de percentuais de resíduo bruto consideráveis, sendo assim para a Amostra 1 (M1) temos uma argila altamente residual/silica constituída sob tudo pela presença de quartzo livre. Essa argila certamente não apresenta boa plasticidade bem como ocasiona um maior custo de moagem em relação as outras amostras. As amostras 2 e 3 (M2 e M3) apresenta-se como argilas de baixo percentual de resíduo bruto e de moagem, diferenciando-se basicamente na sua plasticidade, onde por obter resíduo bruto menor a amostra 3 torna-se uma argila mais eficiente.

A Tabela 15 apresenta os resultados para o resíduo bruto para o ensaio de análise de variância (ANOVA), sendo grafados como superfícies de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos. Para todas as propriedades, a não ser quando indicado o contrário, a confiabilidade considerada foi de 95 %.

Tabela 15 - Análise de variância para o percentual de resíduo bruto

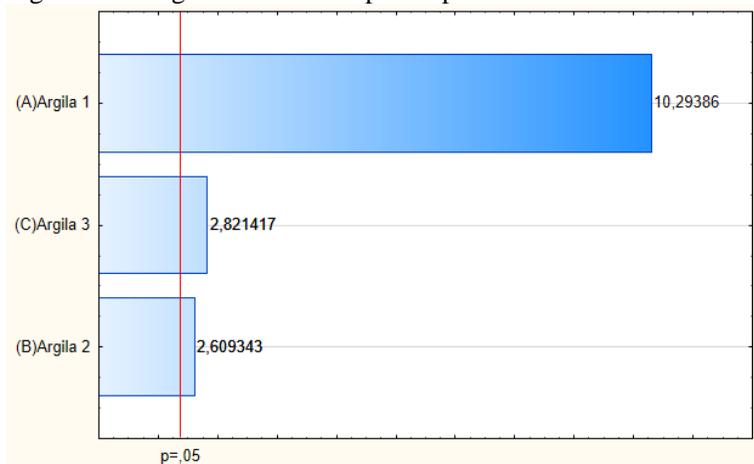
	Efeito			Erro			F	p	R ²
	SQ	V	MQ	SQ	v	MQ			
L	3162,92	2	1581,46	707,64	7	101,09	15,64	0,0026	0,82
Q	33,21	3	11,07	674,43	4	168,61	0,07	0,98	0,83
C.E	21,10	1	21,10	653,33	3	217,78	0,10	0,78	0,83
C	485,12	2	242,56	168,21	1	168,21	1,44	0,51	0,96
T.A	3870,56	9	430,06						

Onde: SQ: Soma dos quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias quadráticas; F: F-valor; p: p-valor; R²: ajuste; L, Q, C.E, C e T.A, referem-se aos modelos Linear, Quadrático, Cubico especial, Cubico e Total ajustado respectivamente.

Fonte: Autor (2018)

Através da interpretação da tabela da análise de variância para o resíduo bruto (Tabela 15), percebe-se maior significância para o modelo linear, com confiabilidade dos resultados superior a 95 %, e um ajuste experimental considerada adequada para esta propriedade.

A Figura 19 apresenta o diagrama de *Pareto* para o mesmo ensaio. Esse é um recurso com benefício gráfico para poder identificar quais parâmetros e interações têm influências significativas sobre cada variável resposta considerada.

Figura 19- Diagrama de *Pareto* para o percentual de resíduo bruto

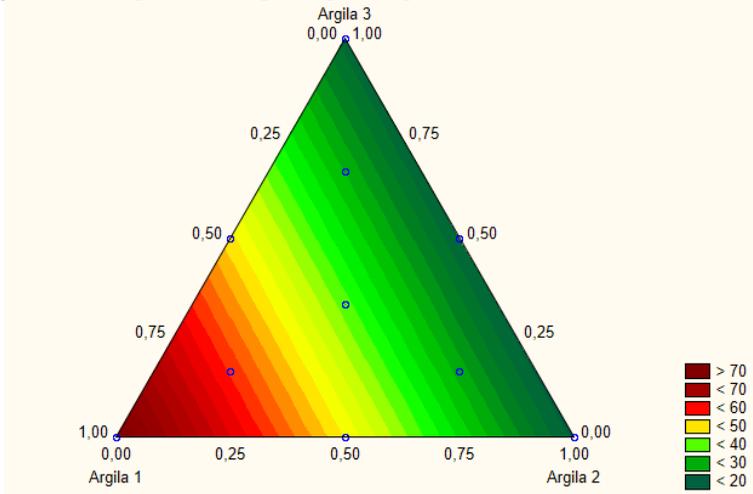
Efeitos padronizados (valores absolutos)

Fonte: Autor, 2018

É possível observar que a Argila 1 (Amostra 1/M1) teve maior influência sob os resultados para esse ensaio, sob a ótica de ter um percentual mais elevado de resíduo bruto, em comparativo as demais argilas (amostras).

A Figura 20, ilustra a superfície de resposta para o ensaio de resíduo bruto, e a Equação 7 apresenta a fórmula de ajuste.

Figura 20 - Superfície resposta para o percentual de resíduo bruto



Fonte: Autor, 2018

$$RB(\%) = +76,3682 * (\text{Argila 1}) + 19,3582 * (\text{Argila 2}) + 20,93156 * (\text{Argila 3}) \quad (\text{Equação 7})$$

É possível observar na superfície resposta ilustrada na Figura 21, que as misturas com percentual superior a 50 % de adição de argila 1, tiveram um percentual superior a 50 % de resíduo bruto, em contrapartida, com a diminuição da incorporação dessa argila nas formulações, obteve-se menor percentual de resíduo bruto, que é reflexo do baixo resíduo das Argilas 2 e 3.

A partir da Tabela 16, os resultados para o resíduo de moagem foram avaliados por análise de variância (ANOVA).

Tabela 16 - Análise de variância para o percentual de resíduo de moagem.

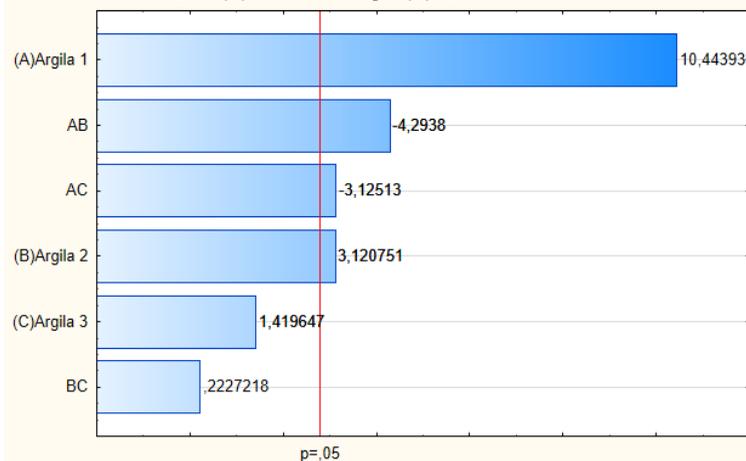
	Efeito			Erro			F	P	R ²
	SQ	V	MQ	SQ	v	MQ			
L	104,32	2,00	52,16	92,69	7,00	13,24	3,94	0,07	0,53
Q	81,14	3,00	27,05	11,55	4,00	2,89	9,37	0,03	0,94
C.E	1,35	1,00	1,35	10,20	3,00	3,40	0,40	0,57	0,95
C	9,12	2,00	4,56	1,08	1,00	1,08	4,22	0,33	0,99
T.A	197,01	9,00	21,89						

Onde: SQ: Soma dos quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias quadráticas; F: F-valor; p: p-valor; R²: ajuste; L, Q, C.E, C e T.A, referem-se aos modelos Linear, Quadrático, Cubico especial, Cubico e Total ajustado respectivamente.

Fonte: Autor (2018)

Através da análise de variância para o resíduo de moagem observados na Tabela 16, percebe-se maior significância para o modelo quadrático.

A Figura 21 apresenta o diagrama de *Pareto* para o resíduo de moagem.

Figura 21 - Diagrama de *Pareto* para o percentual de resíduo de moagem

Efeitos padronizados (valores absolutos)

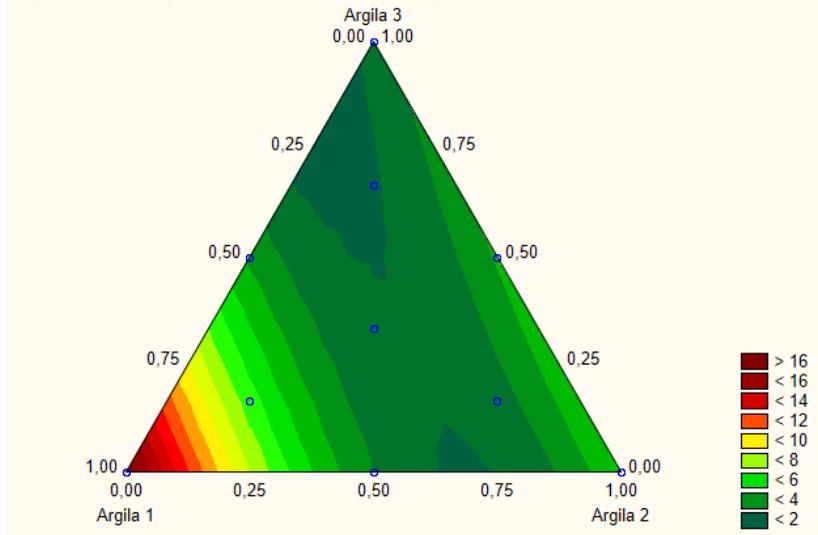
Fonte: Autor, 2018

É possível observar que a argila Amostra 1 teve maior influência sob os resultados para esse ensaio, sob a ótica de ter um percentual mais

elevado de resíduo de moagem, em comparativo as demais argilas (amostras) e misturas.

A Figura 22, ilustra a superfície de resposta para o ensaio de resíduo de moagem, e a Equação 8 apresenta a fórmula de ajuste.

Figura 22 - Superfície resposta para o percentual de resíduo de moagem.



Fonte: Autor, 2018

$$\text{RM (\%)} = +17,112466329966 * (\text{Argila 1}) + 5,1133754208754 * (\text{Argila 2}) - 32,425353535354 * (\text{Argila 1}) * (\text{Argila 2}) - 23,599898989899 * (\text{Argila 1}) * (\text{Argila 3}) \quad (\text{Equação 8})$$

A superfície resposta do resíduo de moagem, apresentado na Figura 22, ilustra que assim como o resíduo bruto, a Argila 1 obteve os percentuais mais acentuados de resíduo de moagem, ficando menores a medida que as Argilas 2 e 3 são incorporadas nas misturas.

5.2.2 Densidade aparente após prensagem (Dap_s)

A densidade aparente após prensagem indica o grau de empacotamento conferido após processo de prensagem. A Tabela 17 demonstra os resultados alcançados.

Tabela 17 - Densidade aparente após prensagem.

Mistura	Densidade aparente (g/cm ³)
M1	1,85
M2	1,90
M3	1,94
M4	1,85
M5	1,88
M6	1,91
M7	1,83
M8	1,89
M9	1,91
M10	1,86

Fonte: Autor, 2018

De acordo com os resultados, a argila Amostra 1, tem menor densificação seguindo da Amostra 2 e Amostra 3 com maiores densificação, resultando em melhor empacotamento após prensagem. As feições mineralógicas para cada material são relativamente responsáveis pelos resultados de densificação, ou seja, amostra 1 apresenta maior percentual de quartzo livre com fração residual alta o que resulte em um pior empacotamento após prensagem. Ao contrario as Amostras 2 e 3 apresentam baixos percentuais de resíduo bruto por obterem frações maiores de argilominerais e assim conferem uma maior facilidade na densificação após prensagem do corpo cerâmico.

É possível observar na Tabela 18, a análise de variância (ANOVA) para a densidade aparente a seco, sendo grafados como superfícies de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos. Para todas as propriedades, a não ser quando indicado o contrário, a confiabilidade considerada foi de 95 %.

Tabela 18 - Análise de variância para a densidade a seco

	Efeito			Erro			F	P	R ²
	SQ	v	MQ	SQ	V	MQ			
L	0,009	2	0,004	0,002	7	0,0003	15,68	0,0026	0,82
Q	0,001	3	0,0004	0,001	4	0,0002	2,44	0,20	0,94
C.E	0,0001	1	0,0001	0,001	3	0,0002	0,5457	0,51	0,95
C	0,001	2	0,0003	0,00002	1	0,00002	11,48	0,20	1,00
T.A	0,011	9	0,001						

Onde: SQ: Soma dos quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias quadráticas; F: F-valor; p: p-valor; R²: ajuste; L, Q, C.E, C e T.A,

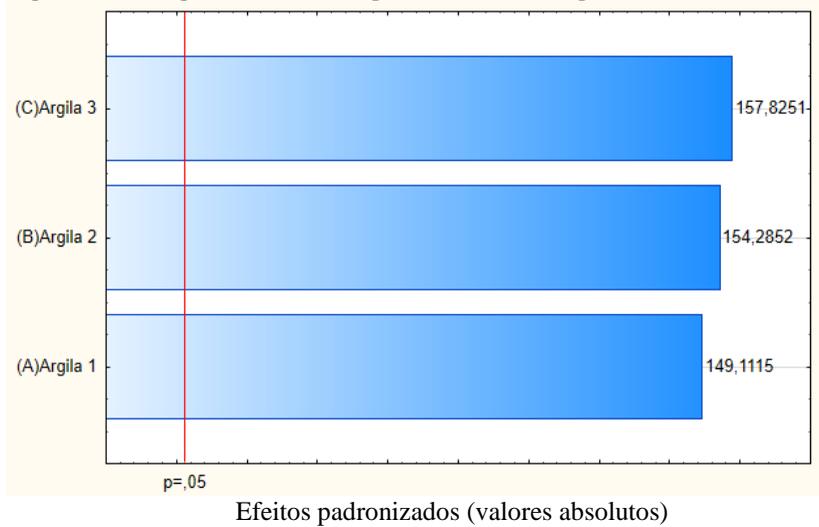
referem-se aos modelos Linear, Quadrático, Cubico especial, Cubico e Total ajustado respectivamente.

Fonte: Autor (2018)

Através da análise de variância para a densidade a seco observados na Tabela 18, percebe-se maior significância para o modelo linear.

A Figura 23 apresenta o diagrama de *Pareto* para a densidade aparente a seco.

Figura 23 - Diagrama de *Pareto* para a densidade aparente a seco.

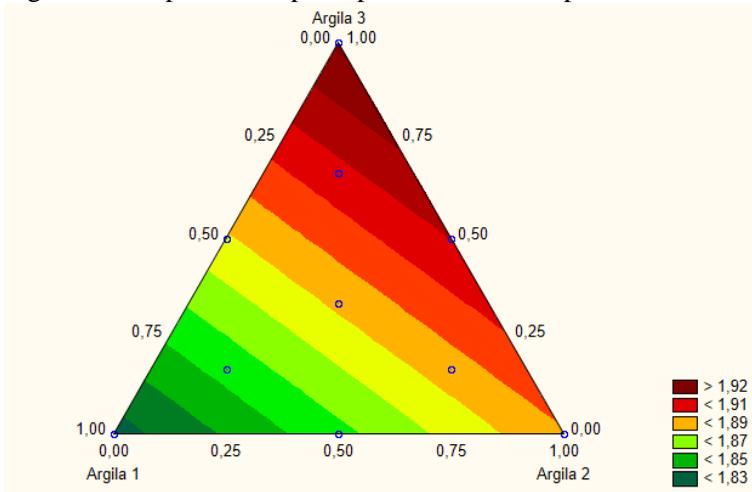


Fonte: Autor, 2018

É possível observar que todas as argilas tem forte influência sobre a densidade aparente a seco.

A Figura 24, ilustra a superfície de resposta para o ensaio de densidade aparente a seco, e a Equação 9 apresenta a fórmula de ajuste.

Figura 24 - Superfície resposta para a densidade aparente a seco



Fonte: Autor, 2018

$$Dap_s \text{ (g/cm}^3\text{)} = +1,8253333333333333 * (\text{Argila 1}) + 1,888666666666667 * (\text{Argila 2}) + 1,932 * (\text{Argila 3}) \quad (\text{Equação 9})$$

A Figura 24 ilustra a superfície resposta da densidade aparente a seco, que é o grau de empacotamento durante a conformação da peça, onde pode-se observar que as formulações com menor percentual de resíduo obtiveram o melhor empacotamento.

5.2.3 Resistência mecânica à flexão a seco (RFs)

Argilominerais possuem estrutura lamelar e desenvolve plasticidade quando em contato com água assim quando umidificadas e prensadas alcançam um maior empacotamento e por consequência maior resistência à flexão após prensagem. A Tabela 19 abaixo demonstra os resultados alcançados para esse ensaio.

Tabela 19 - Resistencia à flexão após prensagem.

Mistura	Resistencia à flexão (kgf/cm ²)
M1	2,8
M2	38,14
M3	48,38
M4	8,21
M5	16,16
M6	38,98
M7	8,03
M8	20,46
M9	28,97
M10	15,25

Fonte: Autor, 2018

Os resultados para as argilas estudadas demonstram que conforme a maior presença de argilominerais em assembleia mineralógica, seguindo de menor percentual de resíduo bruto como é o caso da argila 3 (amostra 3), obtemos uma maior densificação e por consequência maior resistência mecânica após prensagem. Argilas com tamanho de partículas menores agregam maior plasticidade.

A Tabela 20 ilustra a análise de variância (ANOVA) para a resistência mecânica à flexão a seco, sendo grafados como superfícies de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos. Para todas as propriedades, a não ser quando indicado o contrário, a confiabilidade considerada foi de 95 %.

Tabela 20 - Análise de variância para a resistência mecânica à flexão a seco.

	Efeito			Erro			F	p	R ²
	SQ	V	MQ	SQ	v	MQ			
L	1833,20	2	916,60	293,22	7	41,89	21,88	0,001	0,86
Q	264,96	3	88,32	28,26	4	7,06	12,50	0,02	0,99
C.E	7,52	1	7,52	20,73	3	6,91	1,09	0,37	0,99
C	20,38	2	10,19	0,36	1	0,36	28,70	0,13	1,00
T.A	2126,42	9	236,27						

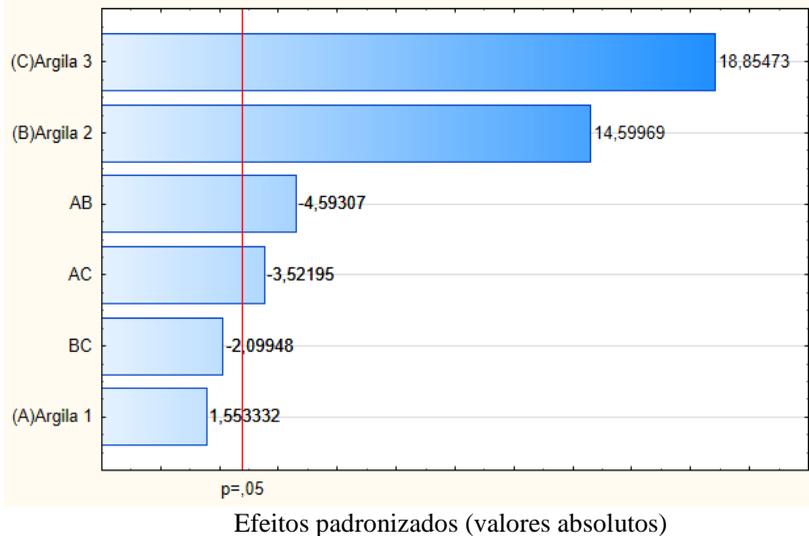
Onde: SQ: Soma dos quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias quadráticas; F: F-valor; p: p-valor; R²: ajuste; L, Q, C.E, C e T.A, referem-se aos modelos Linear, Quadrático, Cubico especial, Cubico e Total ajustado respectivamente.

Fonte: Autor (2018)

Através da análise de variância para a resistência mecânica a seco observada na Tabela 20, percebe-se maior significância para o modelo linear.

A Figura 25 apresenta o diagrama de *Pareto* para esse ensaio.

Figura 25 - Diagrama de *Pareto* para a resistência mecânica à flexão a seco.

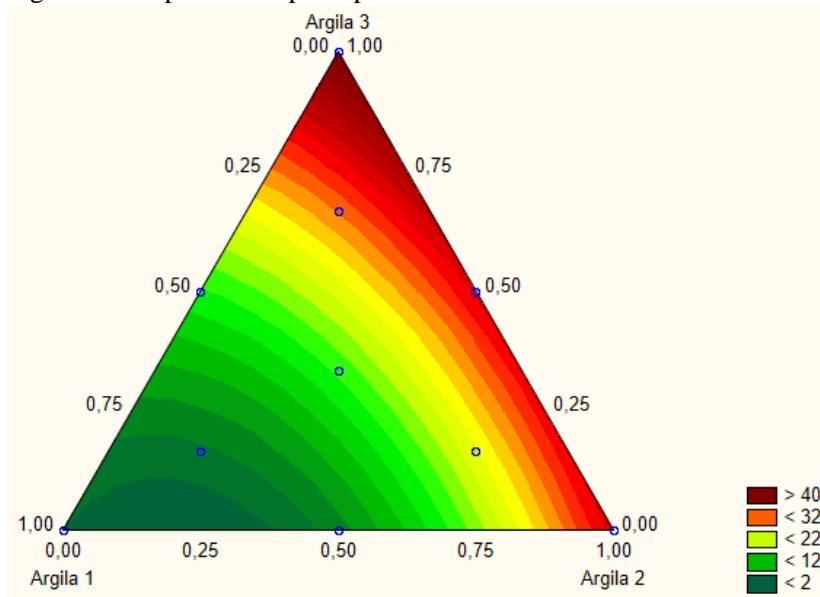


Fonte: Autor, 2018

É possível observar que houve influência mais significativa das Argilas 2 e 3 para esse ensaio, sendo a Argila 3 mais influente.

A Figura 26, ilustra a superfície de resposta para o ensaio de resistência mecânica á flexão a seco, e a Equação 10 apresenta a fórmula de ajuste.

Figura 26 - Superfície resposta para a resistência mecânica à flexão a seco



Fonte: Autor, 2018

$$RFs \text{ (kgf/cm}^2\text{)} + 37,424503367003 * (\text{Argila } 2) + 48,331776094276 * (\text{Argila } 3) - 54,263737373737 * (\text{Argila } 1) * (\text{Argila } 2) - 41,609191919191 * (\text{Argila } 1) * (\text{Argila } 3) \quad (\text{Equação } 10)$$

A superfície resposta da resistência mecânica à flexão a seco, apresentado na Figura 26, ilustra as formulações mais densas com melhor resistência mecânica, onde a argila amostra 3 tem maior influência.

5.2.4 Densidade aparente após queima (D_{ap})

A densidade aparente após queima apresenta, sob influência do tratamento térmico, o grau de densificação conferido após processo de queima. A Tabela 21 demonstra os resultados alcançados.

Tabela 21 - Densidade aparente após queima

Mistura	Densidade aparente (g/cm ³)
M1	1,84
M2	1,85
M3	2,02
M4	1,85
M5	1,89
M6	1,98
M7	1,83
M8	1,86
M9	2,02
M10	1,91

Fonte: Autor, 2018

Com a presença de maior percentual de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos, sendo esses energéticos bem como pela maior presença de oxido de ferro como o caso da argila amostra 3, obtemos uma maior fundencia para esta argila e como consequência uma maior densificação do corpo de prova após queima. Para amostra 2, como maior presença de caulinita em composição, sendo refrataria, pouco a diferencio da amostra 1 rica em sílica no que tange na densificação.

A Tabela 22 ilustra a análise de variância (ANOVA) para a densidade aparente após queima, sendo grafados como superfícies de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos. Para todas as propriedades, a não ser quando indicado o contrário, a confiabilidade considerada foi de 95 %.

Tabela 22 - Análise de variância para a densidade aparente após queima.

	Efeito			Erro			F	p	R ²
	SQ	V	MQ	SQ	v	MQ			
L	0,043	2	0,021	0,007	7	0,001	20,68	0,0012	0,86
Q	0,003	3	0,001	0,004	4	0,001	0,93	0,51	0,91
C.E	0,0000001	1	0,0000001	0,004	3	0,001	0,0001	0,99	0,91
C	0,004	2	0,002	0,00003	1	0,00003	67,90	0,09	1,00
T.A	0,050	9	0,006						

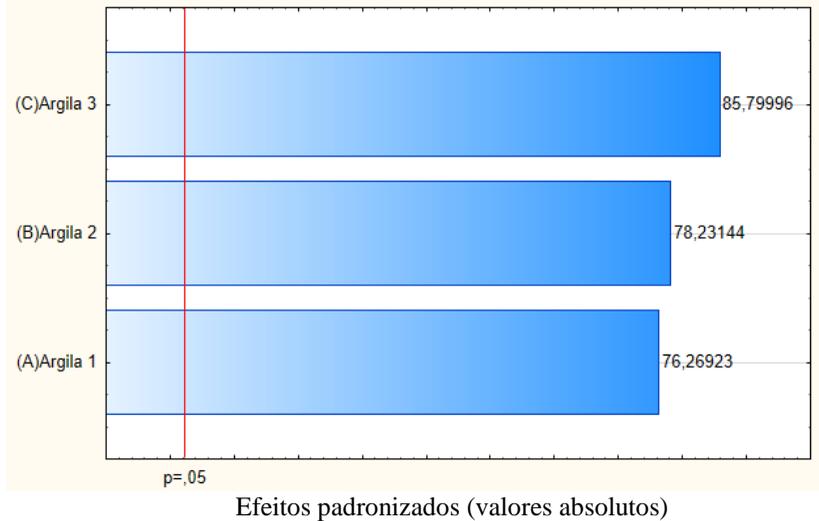
Onde: SQ: Soma dos quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias quadráticas; F: F-valor; p: p-valor; R²: ajuste; L, Q, C.E, C e T.A, referem-se aos modelos Linear, Quadrático, Cubico especial, Cubico e Total ajustado respectivamente.

Fonte: Autor (2018)

Através da análise de variância para a densidade aparente após queima observada na Tabela 22, percebe-se maior significância para o modelo linear.

A Figura 27 apresenta o diagrama de *Pareto* para esse ensaio.

Figura 27 – Diagrama de *Pareto* para a densidade aparente após queima

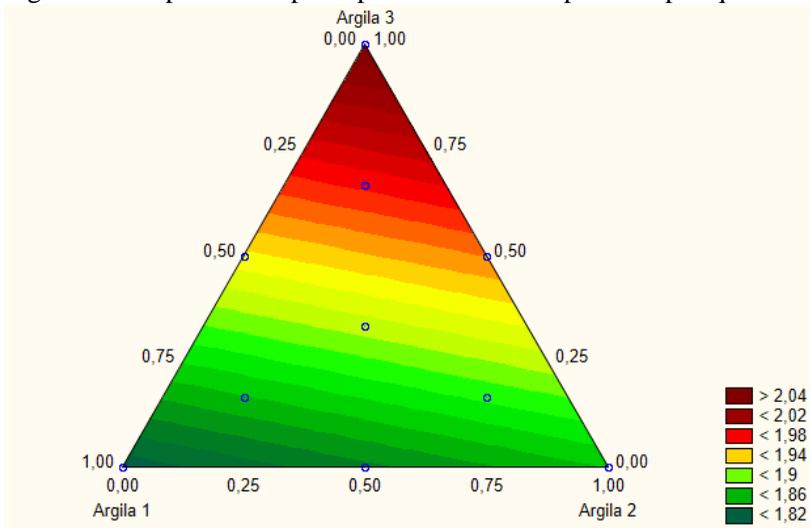


Fonte: Autor, 2018

É possível observar que houve variação entre as três argilas estudadas para influência sob a densidade aparente após queima, onde a argila Amostra 3 teve uma influência um pouco mais significativa.

A Figura 28, ilustra a superfície de resposta para o ensaio de densidade aparente após queima, e a Equação 11 apresenta a fórmula de ajuste.

Figura 28 - Superfície resposta para a densidade aparente após queima



Fonte: Autor, 2018

$$Dap_q (\text{g/cm}^3) = +1,8138888888889 * (\text{Argila 1}) + 1,8605555555556 * (\text{Argila 2}) + 2,0405555555556 * (\text{Argila 3}) \quad (\text{Equação 11})$$

A Figura 28 ilustra a superfície resposta da densidade aparente após queima, que apresenta conformidade remetida a densidade a seco, onde a argila 3 teve maior densidade. Percentuais maiores de resíduo são responsáveis por maior porosidade na peça, o que expressa menor densificação, seja na conformação quanto na peça pós-queima, que é o caso da argila Amostra 1.

5.2.5 Retração linear de queima (Rq)

A retração de queima ilustra quanto as peças contraíram após processo de queima. A Tabela 23 ilustra o percentual de contração após queima.

Tabela 23 - Percentual de retração após queima.

Mistura	Retração de queima (%)
M1	0,24
M2	1,21
M3	3,69
M4	0,62
M5	2,24
M6	3,72
M7	1,11
M8	1,66
M9	3,81
M10	1,92

Fonte: Autor, 2018

Devido ao resultado de maior retração linear de queima podemos conferir a maior fundência para argila amostra 3, onde certamente devido aos teores do mineral illita em sua composição mineralógica o conferem tal relevância após queima. Amostra 2 obteve um resultado baixo em percentual de retração linear, onde devido a presença maior de caulinita como resultado obtemos reações oriundas e esse argilomineral refratário. Para amostra 1, devido a presença de elevado teor de quartzo, bem como sem presença de minerais fontes de álcalis conferimos pouca retração linear característico de matérias extremamente refratários.

A Tabela 24 ilustra a análise de variância (ANOVA) para a retração de queima, sendo grafados como superfícies de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos. Para todas as propriedades, a não ser quando indicado o contrário, a confiabilidade foi de 95 %.

Tabela 24 - Análise de variância para a retração de queima

	Efeito			Erro			F	p	R ²
	SQ	v	MQ	SQ	v	MQ			
L	14,07	2	7,04	1,61	7	0,23	30,52	0,0003	0,90
Q	1,21	3	0,40	0,40	4	0,10	4,04	0,11	0,97
C.E	0,07	1	0,07	0,33	3	0,11	0,60	0,50	0,98
C	0,26	2	0,13	0,07	1	0,07	1,74	0,47	1,00
T.A	15,68	9	1,74						

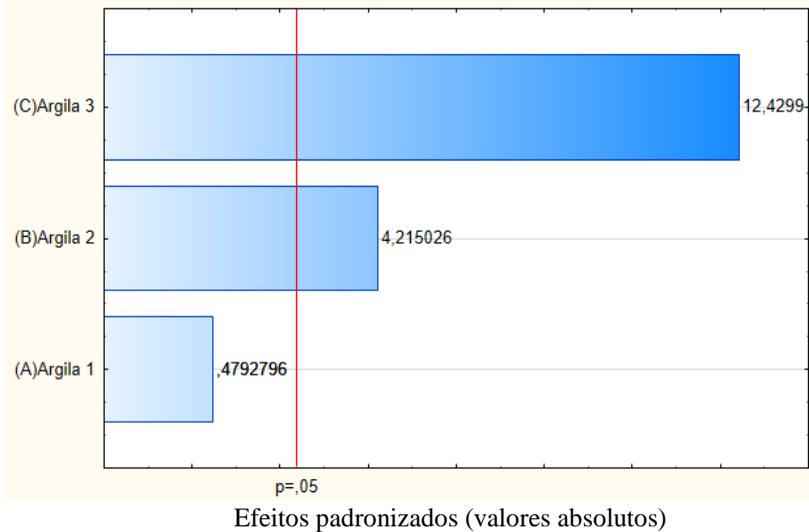
Onde: SQ: Soma dos quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias quadráticas; F: F-valor; p: p-valor; R²: ajuste; L, Q, C.E, C e T.A, referem-se aos modelos Linear, Quadrático, Cubico especial, Cubico e Total ajustado respectivamente.

Fonte: Autor (2018)

Através da análise de variância para a retração linear de queima observada na tabela anterior, percebe-se maior significância para o modelo linear.

A Figura 29 apresenta o diagrama de *Pareto* para esse ensaio.

Figura 29 - Diagrama de *Pareto* para a retração de queima.

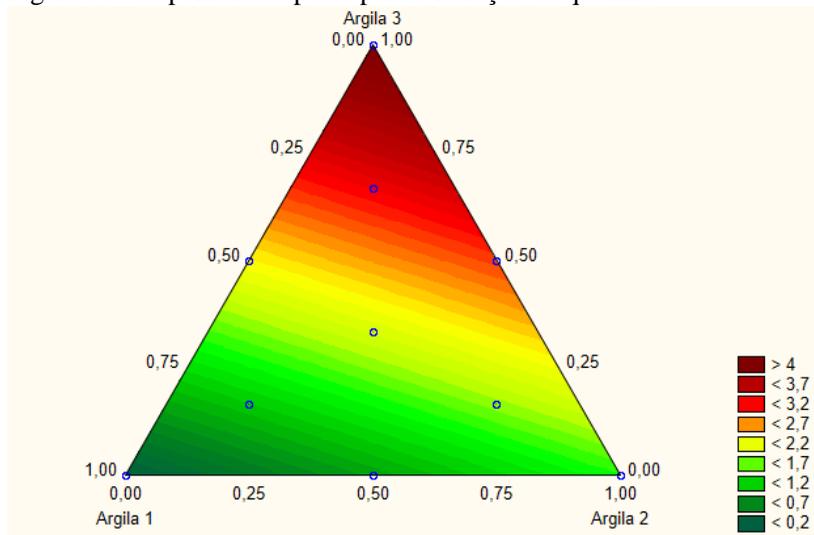


Fonte: Autor, 2018

É possível observar que houve variação entre as três argilas para influência sob a retração linear de queima, onde a argila amostra 3 obteve uma influência mais significativa.

A Figura 30, ilustra a superfície de resposta para o ensaio de retração linear de queima, e a Equação 12 apresenta a fórmula de ajuste.

Figura 30 - Superfície resposta para a retração de queima.



Fonte: Autor, 2018

$$Rq (\%) = +1,4931111111111111 * (\text{Argila 2}) + 4,4031111111111111 * (\text{Argila 3})$$

(Equação 12)

A Figura 30 que apresenta a superfície resposta da retração linear de queima, que ilustra que a argila com maior percentual de sílica livre argila Amostra 1 obteve a menor contração, em contrapartida, as formulações com menores percentuais de sílica livre obtiveram maior retração após queima.

5.2.6 Absorção de água (AA)

A Tabela 25 compila os valores de absorção de água o que permite uma maior definição do emprego de uma argila para composição em massas de revestimentos cerâmicos (Porcelanato, monoporosa, monoqueima).

Tabela 25 - Percentual de absorção de água.

Mistura	Absorção de água (%)
M1	23,3
M2	14,95
M3	9,29
M4	20,62
M5	13,1
M6	9,05
M7	19,52
M8	14,48
M9	8,92
M10	14,1

Fonte: Autor, 2018

A presença de álcalis na composição química de uma argila favorece ao produto cerâmico uma baixa absorção e alta retração linear de queima devido a formação de fase líquida. Assim a argila amostra 3 é a que mais atende a essa condição justamente pela sua presença em composição de potássio e magnésio. Por outro lado, o quartzo e a caulinita, acabam por interferir nesse processo sinterização ocasionando baixa retração linear e alta absorção de água como observamos para os resultados das argilas Amostras 1 e 2.

A Tabela 26 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o ensaio de absorção de água, sendo grafados como superfícies de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos. Para todas as propriedades, a não ser quando indicado o contrário, a confiabilidade considerada foi de 95 %.

Tabela 26 - Análise de variância para absorção de água

	Efeito			Erro			F	p	R ²
	SQ	V	MQ	SQ	v	MQ			
L	209,97	2	104,99	19,88	7	2,84	36,96	0,0002	0,91
Q	18,03	3	6,01	1,86	4	0,46	12,93	0,02	0,99
C.E	0,06	1	0,06	1,80	3	0,60	0,10	0,77	0,99
C	1,77	2	0,88	0,03	1	0,03	29,80	0,13	1,00
T.A	229,86	9	25,54						

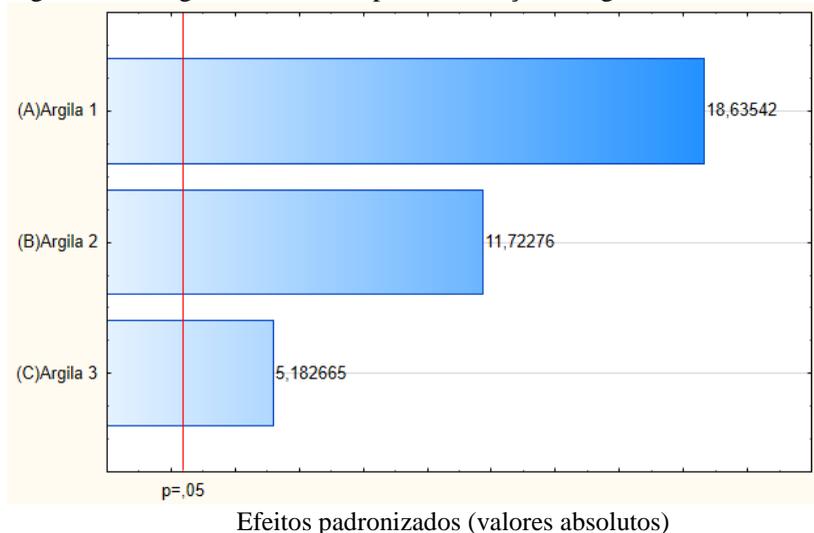
Onde: SQ: Soma dos quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias quadráticas; F: F-valor; p: p-valor; R²: ajuste; L, Q, C.E, C e T.A, referem-se aos modelos Linear, Quadrático, Cubico especial, Cubico e Total ajustado respectivamente.

Fonte: Autor (2018)

Através da análise de variância para a absorção de água observada na tabela anterior, percebe-se maior significância para o modelo linear.

A Figura 31 apresenta o diagrama de *Pareto* para esse ensaio.

Figura 31 - Diagrama de *Pareto* para a absorção de água

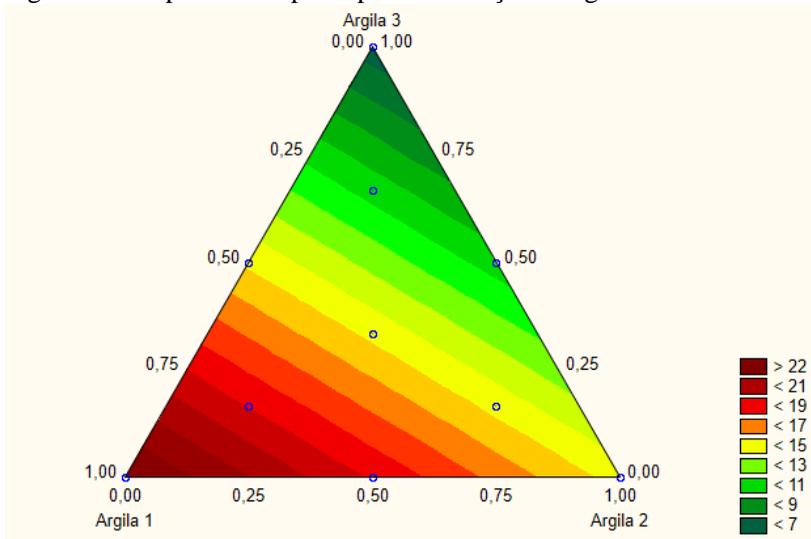


Fonte: Autor, 2018

É possível observar maior influência da argila amostra 1 sob o ensaio de absorção de água.

A Figura 32, ilustra a superfície de resposta para o referido ensaio, e a Equação 13 apresenta a fórmula de ajuste.

Figura 32 - Superfície resposta para a absorção de água



Fonte: Autor, 2018

$$AA (\%) = +23,175222222222222 * (\text{Argila } 1) + 14,578555555555556 * (\text{Argila } 2) + 6,445222222222222 * (\text{Argila } 3) \quad (\text{Equação } 13)$$

A superfície resposta da absorção de água, apresentado na Figura 32, ilustra que as formulações mais densas alcançaram menores percentuais de absorção de umidade, e as formulações com maior resíduo, que obtiveram maior porosidade, tiveram absorção maiores, que nesse caso, são com maior adição da argila Amostra 1.

5.2.7 Resistencia a Flexão após a queima (RFq)

A resistência à flexão após a queima é resultante de uma estrutura com menor absorção de água, maior densificação e com isso menor porosidade ao corpo cerâmico. A Tabela 27 a seguir demonstra os resultados.

Tabela 27 - Resistencia mecânica à flexão

Mistura	Resistencia à flexão (kgf/cm ²)
M1	25,8
M2	97,72
M3	247,55
M4	88,41
M5	179,66
M6	258,44
M7	91,64
M8	150,01
M9	264,77
M10	144,64

Fonte: Autor, 2018

Com o resultado mais expressivo para as argilas, a Amostra 3 é a que representa a maior resistência mecânica, ou seja, obtendo uma menor porosidade ao corpo cerâmico. Já a Amostra 1 obteve uma resistência extremamente baixa, onde responde por maior porosidade ao corpo cerâmico, constituindo a refratariedade que o quartzo resulta em uma matéria-prima. A Amostra 2 obteve uma resistência intermediária, porém ainda assim baixa, expressando a forma que a caulinita atua como refrataria ao corpo cerâmico.

A Tabela 28 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o ensaio de resistência mecânica, sendo grafados como superfícies de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos. Para todas as propriedades, a não ser quando indicado o contrário, a confiabilidade considerada foi de 95 %.

Tabela 28 - Análise de variância para a resistência mecânica.

	Efeito			Erro			F	p	R ²
	SQ	V	MQ	SQ	V	MQ			
L	52971,75	2	26485,87	7505,56	7	1072,22	24,70	0,0007	0,88
Q	5173,73	3	1724,58	2331,82	4	582,96	2,96	0,16	0,96
C.E	1018,34	1	1018,34	1313,48	3	437,83	2,33	0,22	0,98
C	834,25	2	417,13	479,23	1	479,23	0,87	0,60	0,99
T.A	60477,31	9	6719,70						

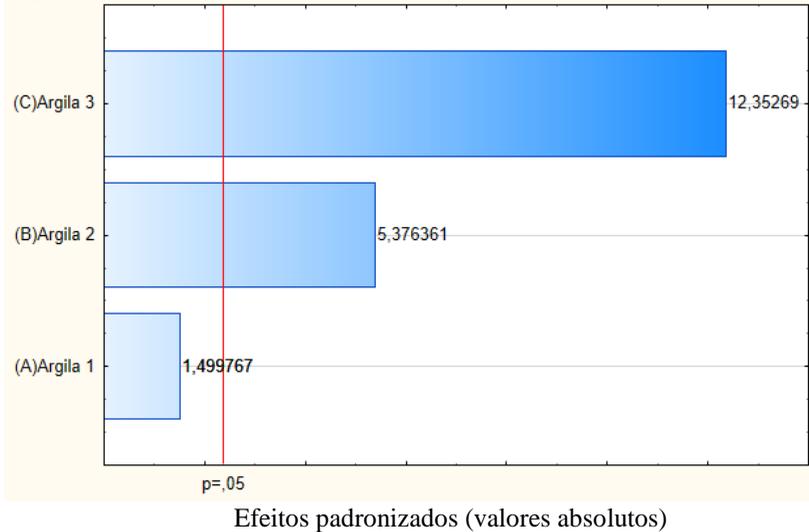
Onde: SQ: Soma dos quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias quadráticas; F: F-valor; p: p-valor; R²: ajuste; L, Q, C.E, C e T.A, referem-se aos modelos Linear, Quadrático, Cubico especial, Cubico e Total ajustado respectivamente.

Fonte: Autor, 2018

Através da análise de variância para a resistência mecânica observada na tabela anterior, percebe-se maior significância para o modelo linear.

A Figura 33 apresenta o diagrama de *Pareto* para a resistência mecânica.

Figura 33 - Diagrama de *Pareto* para a resistência mecânica à flexão

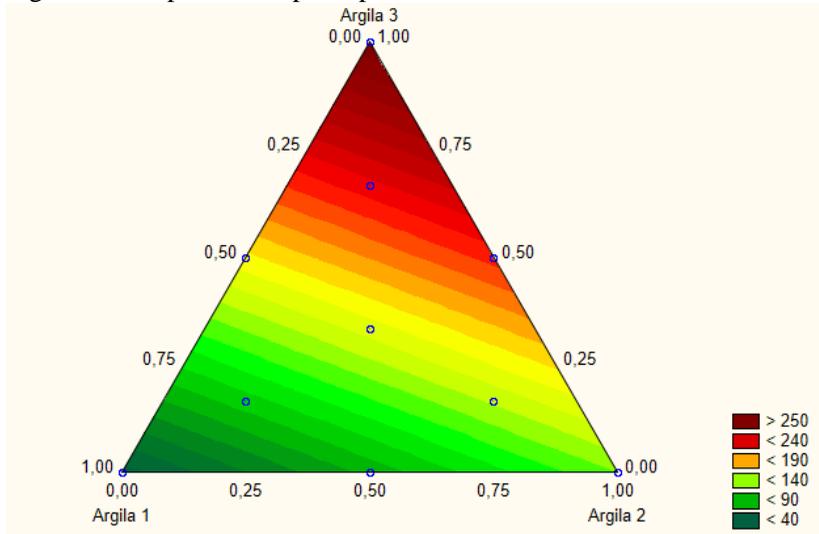


Fonte: Autor, 2018

É possível observar maior influência da argila amostra 3 sob o ensaio de resistência mecânica à flexão.

A Figura 34, ilustra a superfície de resposta para o referido ensaio, e a Equação 14 apresenta a fórmula de ajuste.

Figura 34 - Superfície resposta para a resistência mecânica à flexão.



Fonte: Autor, 2018

$$RFq(\text{kgf/cm}^2) = +129,89955555556 * (\text{Argila 2}) + 298,45622222 * (\text{Argila 3}) \quad (\text{Equação 14})$$

A superfície resposta da resistência mecânica à flexão após queima, apresentado na Figura 34, apresenta que as formulações mais densas remetem com uma melhor resistência mecânica, onde a argila amostra 3 é a com maior resistência.

5.2.8 Colorimetria

A colorimetria consiste em medir e analisar a intensidade e composição da cor, transformando em números as principais características da cor. A análise pode ser assim feita de modo objetivo baseando-se nos parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* . Esses parâmetros representam os eixos de um diagrama tridimensional. Valores positivos de a^* indicam cores vermelhas, enquanto que valores negativos representam cores verdes. Da mesma forma, valores positivos de b^* demonstram cores amarelas e valores negativos demonstram cores azuis. L^* é uma medida da escala de cinza, entre o preto e o branco, em uma faixa de medida que varia de 0-100. O encontro dos três valores define uma cor (INOCENTE *et al*, 2017).

A Tabela 29 apresenta os resultados para o ensaio de colorimetria.

Tabela 29 - Parâmetros colorimétricos L*, a* e b* das amostras estudadas

Mistura	L*	a*	b*
M1	87,33	2,69	9,12
M2	86,48	3,15	10,63
M3	73,59	7,75	23,23
M4	86,91	2,92	9,88
M5	80,46	5,22	16,18
M6	80,04	5,45	16,93
M7	84,92	3,60	11,70
M8	84,49	3,83	12,46
M9	77,98	6,16	18,82
M10	82,38	4,53	14,31

Fonte: Autor, 2018

Com base aos resultados na Tabela 29 acima, observa-se que argila amostra 1 influência em cor de queima mais claras visto pela maior intensidade da coordenada L *, menor coordenadas a* e b*. Por outro lado, a argila Amostra 3 demonstra-se com tonalidades mais escuras visto menor valores de coordenadas L* e maior intensidade a cor amarela visto por coordenada b*. Essa expressão de resultados colorimétricos reforça ao percentual de óxidos cromóforos em composição para cada argila, sendo que interfere em cor de queima para cada material conforme demonstrado visto medida colorimétricas.

A Tabela 30 apresenta os resultados para colorimetria para o ensaio de análise de variância (ANOVA), sendo grafados como superfícies de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos. Para todas as propriedades, a não ser quando indicado o contrário, a confiabilidade considerada foi de 95 %.

Tabela 30 - Análise de variância para o parâmetro L* da colorimetria

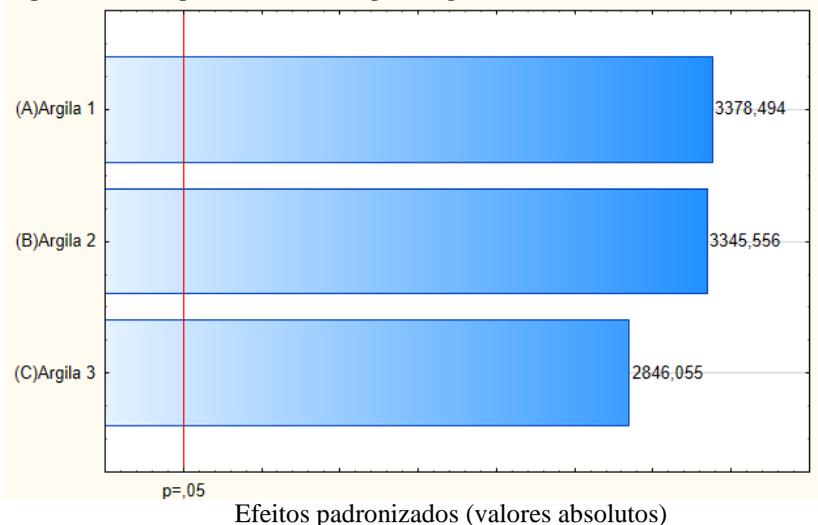
	Efeito			Erro			F	p	R ²
	SQ	V	MQ	SQ	v	MQ			
L	178,42	2	89,21	0,01	7	0,001	72694,01	0,00	1,00
Q	0,001	3	0,0004	0,008	4	0,002	0,19	0,899	1,000
C.E	0,002	1	0,002	0,005	3	0,002	1,40	0,321	1,000
C	0,002	2	0,001	0,003	1	0,003	0,45	0,726	1,000
T.A	178,43	9	19,83						

Onde: SQ: Soma dos quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias quadráticas; F: F-valor; p: p-valor; R²: ajuste; L, Q, C.E, C e T.A, referem-se aos modelos Linear, Quadrático, Cubico especial, Cubico e Total ajustado respectivamente.

Fonte: Autor (2018)

Através da interpretação da tabela da análise de variância para o parâmetro *L, percebe-se maior significância para o modelo linear, com confiabilidade dos resultados superior a 95 %, e um ajuste experimental adequado para esta propriedade.

A Figura 35 apresenta o diagrama de *Pareto* para essa propriedade. Esse é um recurso com benefício gráfico para poder identificar quais parâmetros e interações têm influências significativas sobre cada variável resposta considerada.

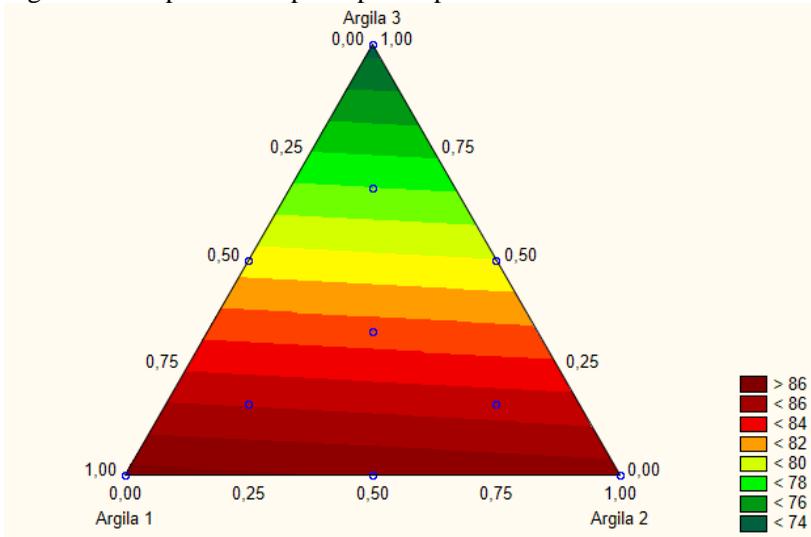
Figura 35 - Diagrama de *Pareto* para o parâmetro L* da colorimetria.

Fonte: Autor, 2018

É possível observar que as misturas M1 (100 % Argila 1) e M2 (100 % Argila 2) tiveram maior influência sob os resultados para esse parâmetro.

A Figura 36, ilustra a superfície de resposta para o ensaio de colorimetria, e a Equação 15 apresenta a fórmula de ajuste.

Figura 36 - Superfície resposta para o parâmetro L* da colorimetria.



Fonte: Autor, 2018

$$L^* = +87,329858969404 * (\text{Argila1}) + 86,478442288665 * (\text{Argila2}) + 73,566958741931 * (\text{Argila3}) \quad (\text{Equação 15})$$

Quanto maior a presença de argila amostra 1 em composição maior será a refletância em L*, ou seja, cores de queima claras. A mistura M9 é o contraponto as composições claras, ou seja, tem menor representatividade de Argila amostra 1, pelo qual nessa mistura os resultados foram com influência pós queima, com tonalidade de cor mais escuras.

Já a Tabela 31, apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA), para o parâmetro a*, sendo grafados como superfícies de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos.

Tabela 31 - Análise de variância para o parâmetro a* da colorimetria.

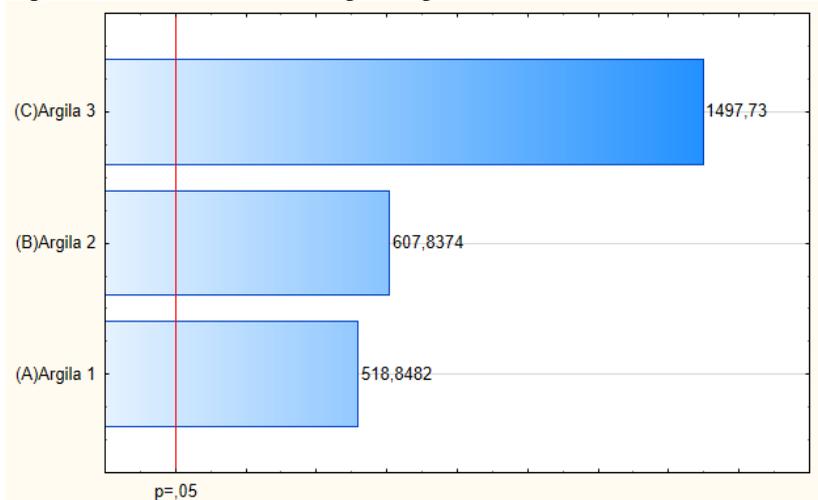
	Efeito			Erro			F	p	R ²
	SQ	V	MQ	SQ	v	MQ			
L	23,57	2	11,78	0,0003	7	0,00005	239288,55	0,00	1,00
Q	0,00001	3	0,000003	0,0003	4	0,0001	0,04	0,990	1,00
C.E	0,00001	1	0,00001	0,0003	3	0,0001	0,07	0,814	1,00
C	0,0003	2	0,0002	0,00001	1	0,00001	19,65	0,158	1,00
T.A	23,57	9	2,62						

Onde: SQ: Soma dos quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias quadráticas; F: F-valor; p: p-valor; R²: ajuste; L, Q, C.E, C e T.A, referem-se aos modelos Linear, Quadrático, Cubico especial, Cubico e Total ajustado respectivamente.

Fonte: Autor (2018)

Através da análise de variância para a colorimetria observados na tabela anterior, percebe-se maior significância para o modelo linear.

A Figura 37 apresenta o diagrama de *Pareto* para a propriedade analisada.

Figura 37 - Gráfico de *Pareto* para o parâmetro a* da colorimetria

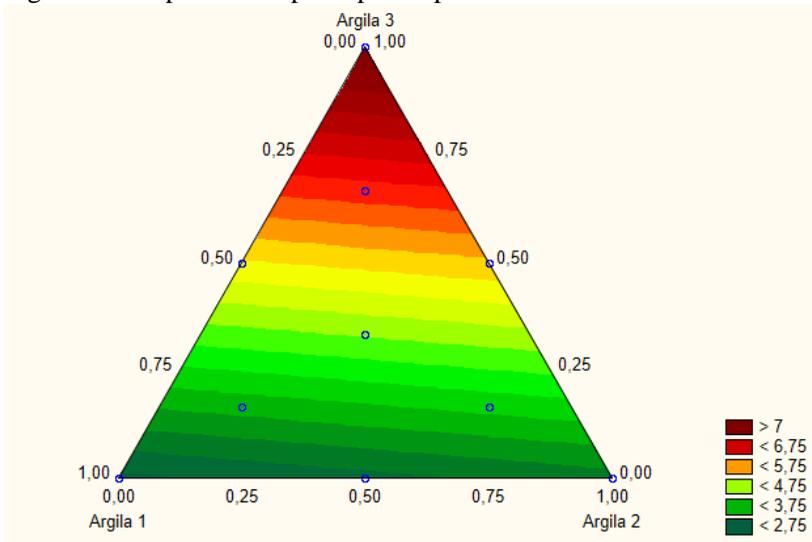
Efeitos padronizados (valores absolutos)

Fonte: Autor, 2018

É possível observar que a Argila 3 teve maior influência sob os resultados para o parâmetro a*.

A Figura 38, ilustra a superfície de resposta para o parâmetro em questão e a Equação 16 apresenta a fórmula de ajuste.

Figura 38 - Superfície resposta para o parâmetro a* da colorimetria



Fonte: Autor, 2018

$$a^* = +2,6864803028711 * (\text{Argila1}) + 3,1472469771533 * (\text{Argila2}) + 7,7549137199755 * (\text{Argila3}) \quad (\text{Equação 16})$$

A argila Amostra 3, obteve maior coordenadas em a*, ou seja, sua presença em composição de misturas como o caso de mistura M9 resulta em tonalidades mais avermelhadas.

O parâmetro b* é apresentado na Tabela 32, para a análise de variância (ANOVA), sendo grafados como superfícies de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos.

Tabela 32 - Análise de variância para o parâmetro b^* da colorimetria.

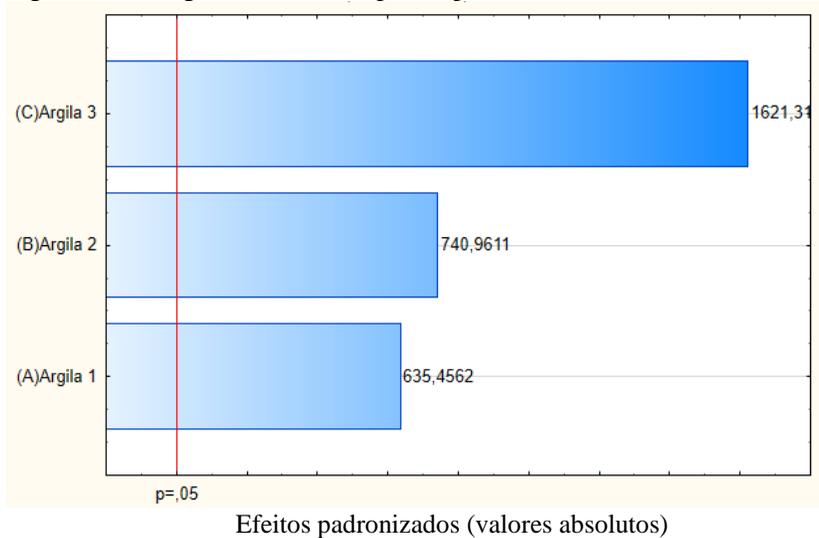
	Efeito			Erro			F	p	R ²
	SQ	v	MQ	SQ	v	MQ			
L	180,66	2	90,33	0,003	7	0,0004	239295,38	0,00	1,00
Q	0,0001	3	0,00003	0,003	4	0,0006	0,04	0,99	1,00
C.E	0,0001	1	0,00007	0,002	3	0,0008	0,09	0,78	1,00
C	0,002	2	0,001	0,00008	1	0,00008	15,62	0,18	1,00
T.A	180,66	9	20,07						

Onde: SQ: Soma dos quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias quadráticas; F: F-valor; p: p-valor; R²: ajuste; L, Q, C.E, C e T.A, referem-se aos modelos Linear, Quadrático, Cubico especial, Cubico e Total ajustado respectivamente.

Fonte: Autor (2018)

Através da análise de variância para o parâmetro b^* observados na Tabela 32, percebe-se maior significância para o modelo linear.

A Figura 39 apresenta o diagrama de *Pareto* para o parâmetro b^* da colorimetria.

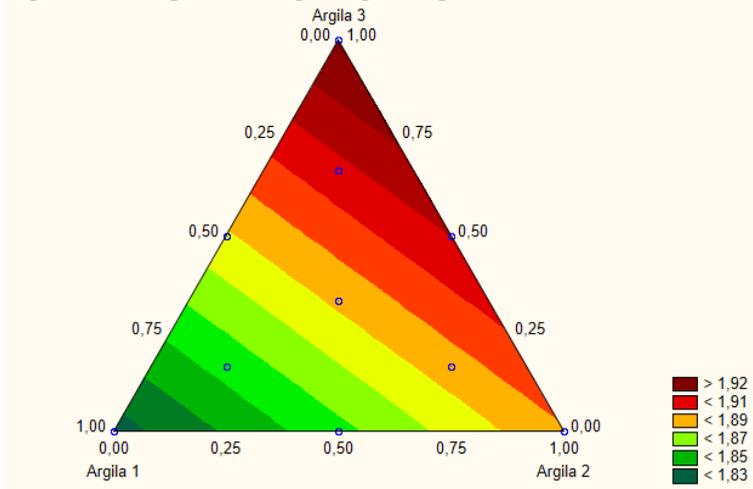
Figura 39 – Diagrama de *Pareto* para o parâmetro b^* da colorimetria

Fonte: Autor, 2018

A Argila 3 teve maior influência sobre o parâmetro b^* , avaliados.

A Figura 40, ilustra a superfície de resposta para o parâmetro b^* e a Equação 17 apresenta a fórmula de ajuste.

Figura 40 – Superfície resposta para o parâmetro b^* da colorimetria



Fonte: Autor, 2018

$$b^* = +9,1098957471299 * (\text{Argila1}) + 10,622412438795 * (\text{Argila2}) + 23,243224314075 * (\text{Argila3}) \quad (\text{Equação 17})$$

A intensidade em coordenada b^* , é mais expressiva para argila amostra 3, ou seja, tonalidades amareladas junto ao corpo de prova queimado.

Sob o aspecto geral para os materiais estudados e suas misturas, a avaliação de cores de queima escuras são influenciadas pela presença de argila amostra 3 apresentando tonalidades mais escuras (vermelho e amarelo) enquanto misturas com argila Amostra 1 e Amostra 2 obtém resultados de tonalidade mais claros.

5.2.9 Corpos de prova após a queima

A Figura 41 abaixo ilustra os corpos de prova após a queima, sendo possível visualizar a cor de cada uma das amostras de argilas puras, bem como das posteriores misturas realizadas de acordo com o planejamento de misturas.

Figura 41 - Corpos de prova após a queima (Misturas 1 a 10, de acordo com o planejamento de misturas).



Fonte: Autor, 2018

As cores de queima estão adequadas a composições de revestimentos cerâmicos pois não apresentam colorações avermelhadas, apesar de isso não ser algo tangível em norma técnica, porém, sob o ponto de vista estético não seria o adequado ao do costume de mercado. Composições em que há maior presença do mineral caulinita e quartzo observamos resultados de cor de queima mais claras diferentemente daquelas onde a maior presença de mineral ilita, ocasionando fundência e cor de queima mais escura.

5.3 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE PIROPLASTICIDADE

Os valores de piroplasticidade dependem muito da capacidade de formação de fases líquidas, sendo esses relacionados aos óxidos alcalinos podendo formar fases líquidas de maior viscosidade ou não. Assim, argilas com presença maior de quartzo-caulinita são fundamentais para estabilização de rede cristalina o que interfere no baixo índice de piroplasticidade, por outro lado óxidos mais energéticos como o sódio (feldspatos) potencializam fases líquidas menos viscosas o que aumentam significativamente o índice.

Tabela 33 - Análise piropelástica

Amostra	IP (cm ⁻¹)	IP (mm ⁻¹)
Amostra 1	0,0199	0,199
Amostra 2	0,00642	0,064
Amostra 3	0,0118	0,118
Mistura 04	0,0148	0,148
Mistura 09	0,0167	0,167

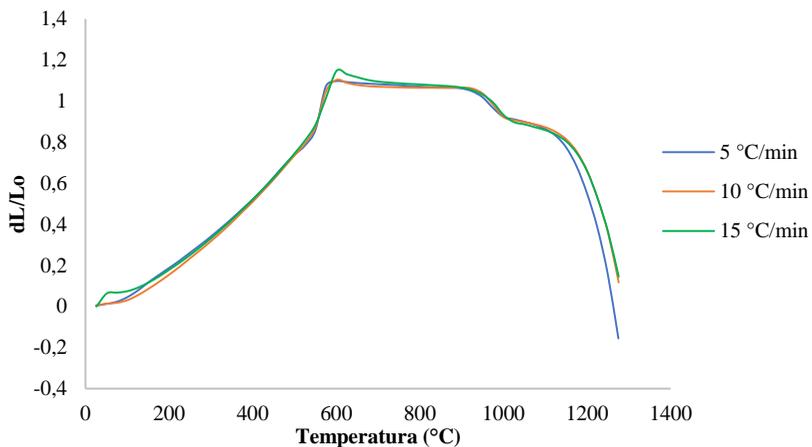
Fonte: Autor, 2018

De acordo com a Tabela 33 acima, a Amostra 02 apresenta índice de piroplasticidade mais baixa, em virtude principalmente de sua densidade a cru (porosidade e assim acomodação das fases líquidas) e seu conteúdo de alumina e quartzo o que proporciona formações de fases minerais estruturais.

5.4 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

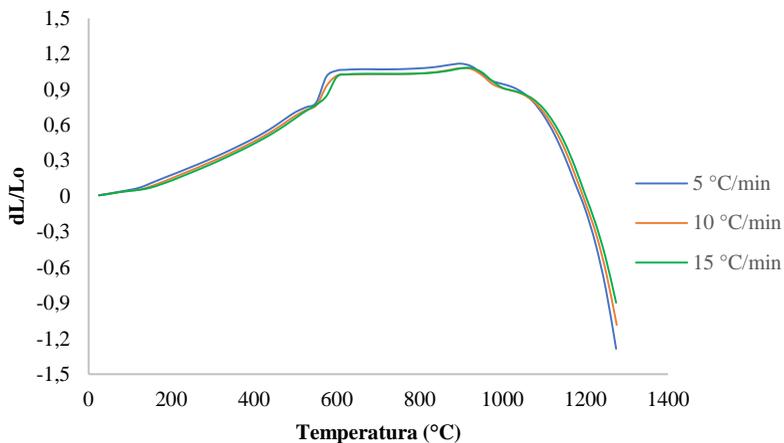
As reações químicas geralmente se processam mais rapidamente quando a temperatura aumenta, bem como as reações envolvidas na queima de uma matéria-prima cerâmica seguem essa lei. Assim avaliando a retração linear sob diferentes taxas de aquecimento a uma mesma temperatura (Figuras 42 a 46), bem como as temperaturas dos diferentes processos ocorridos, fez-se possível a determinação das diferentes taxas energéticas para alcance do mesmo grau de maturação para as argilas estudadas.

Figura 42 – Dilatometria da Amostra 1 em diferentes taxas de aquecimento



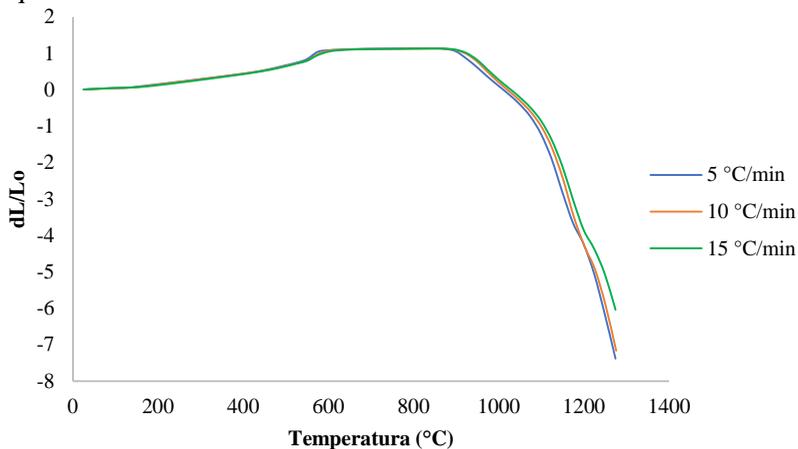
Fonte: Autor, 2018.

Figura 43 – Dilatometria da Amostra 2 em diferentes taxas de aquecimento



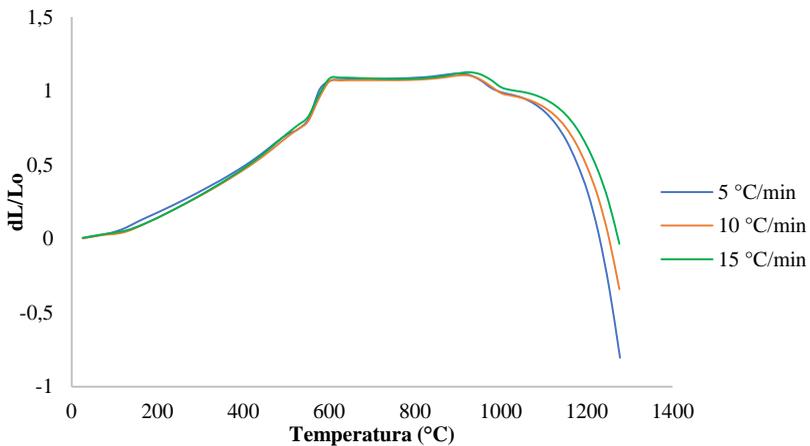
Fonte: Autor, 2018.

Figura 44 – Dilatometria da Amostra 3 em diferentes taxas de aquecimento



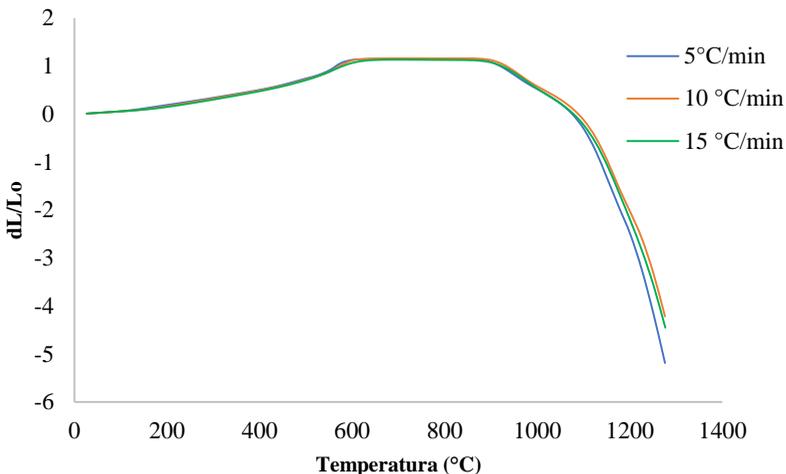
Fonte: Autor, 2018.

Figura 45 – Dilatometria da Mistura 04 em diferentes taxas de aquecimento



Fonte: Autor, 2018.

Figura 46 – Dilatometria da Mistura 09 em diferentes taxas de aquecimento



Fonte: Autor, 2018

Com os dados dilatométricos em diferentes taxas de aquecimento foi possível construir gráficos representando o logaritmo natural das respectivas taxas de aquecimento *versus* o inverso da temperatura ($1/T$), assim, com a linearização da reta, foi possível obter as respectivas energias de ativação, apresentadas na Tabela 34, para cada amostra de argila bem como para as misturas mais refratária e mais fundente.

Tabela 34 - Energia de ativação das amostras de argila

Amostras	E_a (kJ)
Amostra 1	754,653
Amostra 2	1399,844
Amostra 3	964,315
Mistura 4	481,721
Mistura 9	1492,554

Fonte: Autor, 2018

Percebe-se que o método é sensível, mostrando uma grande diferença entre as amostras analisadas. A Mistura 4 apresentou o menor valor, em torno de 482 kJ e a amostra com maior energia de ativação foi a Mistura 9.

6 CONCLUSÃO

O potencial de aplicação cerâmica para as argilas da formação Rio Bonito, neste caso junto ao depósito mineral de Anitápolis, apontam grande possibilidade de aplicação desses argilominerais em composições de massas. Conforme resultados obteve-se argilas refratárias e fundentes que com utilização e execução do planejamento de misturas fora alcançados resultados com potencial adverso ampliando sua aplicação, tal qual podendo viabilizar economicamente seu uso industrial.

Argila amostra 01, argila siltica, de baixa plasticidade e elevado resíduo bruto e após queima comporta-se apresentando coloração de queima clara, baixo percentual de retração linear de queima e elevada absorção de água, porém sem presença de matéria orgânica e com um baixo valor de energia de ativação. Esse material in natura constitui-se como uma argila para processos do tipo monoporosa, porém quando aplicado a misturas agrega positivamente em cor de queima mais claras, redução de matéria orgânica e na redução de energia de ativação como visto junto a Mistura 4, onde é presente na composição com 50 % em massa.

Argila amostra 02, se comporta como um material intermediário em relação as outras amostras estudadas. Material caulinitico com baixo resíduo bruto elevado empacotamento e plasticidade a seco, após queima comportando-se com cor mais escura em comparação a amostra 1, baixo percentual de retração linear de queima e alto valor de absorção de água. Amostra 02 apresenta índice de piroplasticidade mais baixa, em virtude principalmente de sua densidade a cru (porosidade e assim acomodação das fases líquidas) e seu conteúdo de alumina e quartzo o que proporciona formações de fases minerais estruturais. Assim, argilas com presença maior de quartzo-caulinita são fundamentais para estabilização de rede cristalina o que interfere no baixo índice de piroplasticidade.

Seu comportamento térmico aponta a um elevado valor de energia de ativação, neste caso foi o valor mais alto em comparação as demais argilas. Este fato pode ser considerado pela presença maior do argilomineral caulinita em composição. Este material ainda pela presença de caulinita é importante componente para composições de massas que necessitem de formação de mulita, estabilização de rede cristalina e assim fases mais refratárias.

Argila amostra 3 é a mais fundente em comparado aos outros materiais estudados visto sua composição mineralógica na presença do mineral illita, que por sua vez constitui-se quimicamente por óxidos alcalinos terrosos e cromóforos. Sendo a amostra com maior presença de

argilomineral em composição (caulinita e Illita) obteve percentual de resíduo bruto menor, maior plasticidade e empacotamento a seco, ocasionando após queima cor mais escura, elevada retração e baixo percentual de absorção de água. Apresenta índice de piro plasticidade, elevado pela presença de óxidos energéticos (potássio – magnésio) que potencializam fases líquidas menos viscosas o que aumentam significativamente o índice. Seu comportamento térmico aponta a um valor de energia de ativação médio em comparação as outras duas amostras, a ser considerado pela presença do argilomineral caulinita e illita em composição. Essa argila em composição de mistura potencializa a formação de fase eutéticas em massas, sendo aplicadas em placas cerâmicas que necessitam de alta greissificação, como porcelanato.

Observa-se no geral que as argilas disponíveis apresentam caráter distintos, apesar de ser de uma mesma formação geológica. Esse fato relevante deve ser observado para dimensionamento adequado de uma lavra seletiva separando os tipos de argilas disponíveis para futura aplicação de misturas, ou seja, desenvolvendo diferentes propriedades de acordo com a demanda de cada consumidor. Pode-se afirmar que o planejamento de misturas apresentou resultados interessantes condizendo a mistura 09 com resultados de ensaios físicos adequados para massas de porcelanato visto principalmente aos excelentes resultados de densidade aparente após queima e resistência a flexão queimado, porém de maneira controversa apresentado o maior índice de energia de ativação. Quanto a mistura 4 obtem-se resultados de ensaios físicos típicos a aplicação deste material a composições do tipo porosa, com baixa percentual de retração linear, alto percentual de absorção de água e conseqüentemente maiores porosidade e assim resistência a flexão baixas. Da mesma forma de maneira controversa apresentando o menor índice de energia de ativação.

Sendo assim o conhecimento tecnológico dos materiais propõe um maior horizonte junto ao seu aproveitamento e aplicação, de tal maneira que o campo para uso da dilatométrica em caracterização de matérias primas para aplicação em massas cerâmicas é ideal para estudar muitas propriedades de materiais cerâmicos, muitas vezes intimamente relacionados, como a temperatura de sinterização, a retração linear e as reações minerais adversas.

Também é possível observar que a influência do tipo, estrutura e avaliação cinética dos dados de parâmetros de processamento (neste caso para taxa de aquecimento) das matérias-primas abre novos horizontes para avaliação quantitativa exata devido a economias consideráveis para sua aplicação industrial.

A aplicação do cálculo de energia de ativação, é um fator considerável para a simples resolução em prever em que temperatura é alcançado um grau desejado de sinterização a uma determinada taxa de aquecimento. Outros parâmetros como por exemplo, temperatura máxima de sinterização, serve como previsão para avaliação em processo industrial.

REFERÊNCIAS

- ALBERTS, A. P. F. *et al.* Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n. 305, p.34-37, 2002. Jan/fev/mar.
- ALEXANDRE, S. I. C. **Energia de decomposição de argilas como critério de formulação de pastas cerâmicas**. 2009. 93p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Cerâmica) – 2009.
- ANFACER, Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, **Louças Sanitárias e Congêneres**. Disponível em:<<http://www.anfacer.org.br>>. Acesso em 15 de março de 2018.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 13817: Placas cerâmicas para revestimento – Classificação**. Rio de Janeiro, 1997.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 13818: Placas cerâmicas para revestimentos – Especificação e métodos de ensaios**. Rio de Janeiro, 1997.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 15463: Placas cerâmicas para revestimento – Porcelanato**. Rio de Janeiro, 2007
- BARBA, A. *et al.* **Materias primas para La fabricaci3n de suportes de baldosas cerâmicas**. [S.l.]: Graficas Castañ, 1997.
- BERNARDIN, A. M.; **Evolução microestrutural de porcelanas brandas de queima rápida**. 2006. 198 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006
- BIFFI, G. **O grês porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego**. 3ª ed. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil Ltda, 262p., 2002.
- BIFFI, G., **Il Gres Porcellanato: Manuale di Fabricazione e Tecniche di Impegno**. Faenza editrice, Faenza, 1997.
- GAIDZINSKI, R., **Estudo do Sazonamento de Argilas para a Utilização na Indústria Cerâmica**, RJ. Tese de Mestrado., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.

GEREMIAS, M. L. **Caracterização das Argilas da Bacia do Paraná, no Sul de Santa Catarina, para uso na Fabricação de Pisos Cerâmicos.** Tese de Doutorado, 225 p. Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, Brasil, 2003.

GRIM, R.E. Applied Clay mineralogy. New York: McGraw-Hill, 1962.
HECK, Clarice. Grês porcelanato. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 01, n. 04/05, p.21-24, 1996.

HENRIQUE, P. **Fleximetria térmica como técnica para medição de planaridade de revestimentos cerâmicos durante a queima.** 2013. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2013.

INOCENTE, J.M., NANDI, V. S., ROSSO, F., OLIVEIRA, A., ZACCARON, A. Study for vitreous waste recovery in the formulation of heavy clay ceramic. **Material Science & Eng Int.** 1(2), 1-5, 2017.

MAGALHÃES, M.; CONTARTESI, F.; CONSERVA, L.R.F.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A. O. Efeito dos ciclos de queima sobre as temperaturas de mínima absorção de água e máxima densificação de porcelanatos. **Cerâmica Industrial**, v.19, p. 20–25, mar./abr. 2014.

MELCHIADES, F. G.; Boschi, A. O.; Santos, L. R.; Dondi, M.; Zanelli, C.; Paganelli, M.; Mercurio, V. Deformação Piroplástica de Porcelanatos. **Cerâmica Industrial**. Volume 19 - Número 1 - Janeiro/Fevereiro - 2014.

MELCHIADES, F. G.; ROVERI, C. D.; SOTÉRIO, J.; SILVA, L. L.; BOSCHI, A. O. Controle Dimensional e do Formato de Revestimentos Cerâmicos. Parte I: Dimensões **Cerâmica Industrial**, v.6, n. 5, Setembro/Outubro, p. 27-33, 2001-a.

MELCHIADES, F. G.; ROVERI, C. D.; SOTÉRIO, J.; SILVA, L. L.; BOSCHI, A. O. Estabilidade das dimensões e do formato de revestimentos cerâmicos. Parte II: formato. **Cerâmica Industrial**, v.6, n. 6, Novembro/Dezembro, p. 11-17, 2001-b.

MILAK, A. V.; RODRIGUES, E. P.; RICARDO, E. T.; TERTULIANO, L. A.; JACINTO, R. P.; GASTALDON, R. S.; TASSI, R.; CARGNIN, M.; MODESTO, C. de O.; JUNIOR, A. de N. Estudo da deformação pirolástica em suportes cerâmicos obtidos com diferentes conteúdos de caulim e quartzo. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 6, Novembro/Dezembro, p. 17-21, 2007.

MILAK, A.V. *et al.*. Estudo da Deformação Pirolástica em Suportes Cerâmicos Obtidos com Diferentes Conteúdos de Caulim e Quartzo. **Cerâmica Industrial**, Brasil, v.1, n45_5, p. 17-21, novembro/dezembro 2007.

MILANI, E. J. **Evolução tecnoestratigráfica da bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozoica do Gondwana sulocidental**. 1997. 255 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

MOORE, D.M., REYNOLDS, R.C., **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. New York, Oxford University Press, 1989.

NETO, B B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E; **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, 2ª ed., Ed. da UNICAMP: Campinas, 2001.

OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D.: **Tecnologia de fabricação de Revestimentos Cerâmicos**. Florianópolis: Ed da UFSC, 120 p. 2011.

OLIVEIRA, A. P. N.: **Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos**. **Cerâmica industrial**, v.5, n.6, p 37-47, Novembro/Dezembro, 2000.

POPP, J. H. **Geologia geral**. Rio de Janeiro: LTC, 1987.

RESTREPO, J. J.; DINGER, D. R. Controle da deformação pirolástica em massas de porcelanas triaxiais usando a análise dilatométrica. **Cerâmica industrial**, v. 8, n. 4, p, 37-48, Julho/Agosto, 2003

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em moinho de bolas: Estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. **Cerâmica Industrial**. Volume 6 (2) Março/Abril, 7-11. 2011.

SANTOS, P.S., **Tecnologia de Argilas**. 2 ed. São Paulo, Editora Nacional, 1989.

SEBASTIÃO, R. B.; FERNANDES, P.; NANDI, V. de S. N. Melhoria da eficiência energética de um forno cerâmico através da troca de queimadores. **Cerâmica Industrial**, v. 18, n.3, p 24/30, Maio/Junho, 2013.

SENNA, J. A. **Caracterização de argilas de utilização na indústria cerâmica por espectroscopia de reflectância**. 2003. 221p. Dissertação (Mestrado em Geociência) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SILVA, L.M.V., PASQUAL, A. Dinâmica e modelagem da matéria orgânica do solo com ênfase ao ecossistema tropical, **Energia na agricultura**, v.14, n.3, pp.13-24, 1999.

SINDICERAM, **Sindicato das Indústrias de Cerâmica** – Criciúma – SC. Disponível em: <<http://www.sindiceram.com.br/>>. Acesso em 05 de março de 2018.

THENG, B.K.G., Formation and properties of Clay-Polymer complexes. **Developments in soil science** v.9, Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.

WATTEL, E.J.W, GENUCHTEN, P.P.L, BUURMAN, P., LAGEB, B. Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinitic and smectitic soils, **Geoderma**, v.99, pp.27-49, 2001.