MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais - PPGEM

CARACTERIZAÇÃO DO SIENITO PIQUIRI

COMO FUNDENTE CERÂMICO

Jaime Pedrassani Geólogo

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2001

BIBLIOTECA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais - PPGEM

CARACTERIZAÇÃO DO SIENITO PIQUIRI COMO FUNDENTE CERÂMICO

Jaime Pedrassani Geólogo

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciências dos Materiais

Porto Alegre

2001

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciências dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof^a. Dra. Margarete Regina Gonçalves da Fonseca

Prof. Dr. Juan Antonio Altamirano Flores

Prof. Dr. Adilson Oliveira da Silva

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe

Coordenador do PPGEM

DEDICATÓRIA

À Gwendolyn

AGRADECIMENTOS

"A Ciência é uma das grandes aventuras da raça humana, tão fantástica e exigente como os contos de heróis e deuses, nações e estados, historiadores e poetas. Esta é minha convicção, e penso que a ciência poderia e deveria ser ensinada de maneira tal que se transmita uma indagação deste espírito a mente do jovem".

MAX BORN

Tive a felicidade de conhecer alguém imbuído desta singular qualidade de suscitar as indagações e com ética e sabedoria mostrar o caminho e suas alternativas, criando um ambiente de trabalho com responsável descontração sem descurar os objetivos, ouvindo e aconselhando, transigindo com as pessoas mas não com o erro; este é o amigo e orientador Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, motivador primeiro deste trabalho.

Após anos afastado, retornar aos bancos de escola, respirar novamente a atmosfera acadêmica e, sobretudo, constituir novas amizades, seja com os jovens acadêmicos, mestrandos ou doutorandos, seja com os professores, foi gratificante.

A realização deste trabalho não se constitui em peça isolada, senão no resultado da efetiva contribuição de muitos que de um modo ou de outro concorreram para a sua consecução. Neste sentido, agradeço

- ao Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio, por disponibilizar os equipamentos do LAPROM para os trabalhos de moagem, separação gravimétrica e separação eletromagnética;
- ao Prof. Dr. Adilson Oliveira da Silva pelas proveitosas conversas técnicas e bateria de ensaios executados junto ao Centro de Tecnologia Cerâmica – CTC, de Criciúma, SC;

- ao Prof. Dr. Juan Antonio Altamirano Flores pelo inestimável auxílio e orientação na caracterização mineralógica do Sienito Piquiri;
- ao Geólogo Edison Thadeu Pacheco, M.Sc., pelo auxílio nos ensaios de moagem, separação gravimétrica e eletromagnética;
- a Eng^a. Mecânica Juliane Vicenzi, M.Sc., "la nostra principessa" cuja dedicação e auxílio na elaboração dos ensaios e plotagem dos resultados, foram imprescindíveis para a conclusão deste trabalho;
- aos colegas e amigos do LACER, Claudia Konzen, Hélio Lengler, Margarete Fonseca, Saulo Bragança e Daniela Villanova pela troca de experiências e conhecimentos proporcionados;
- aos bolsistas de Iniciação científica do LACER que auxiliaram nos ensaios levados a termo;
- ao jovem e promissor talento das artes plásticas, Daniel I. de Medeiros, pelo auxílio na digitalização das imagens.

SUMÁRIO

LISTA DAS FIGURAS	XI
LISTA DAS TABELAS.	XV
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	XVII
RESUMO	XVIII
ABSTRACT	XX
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 A ARTE CERÂMICA	1
1.2 A INDÚSTRIA CERÂMICA ATUAL	5
1.3 A DISPONIBILIDADE DE MATÉRIA-PRIMA	6
2. OBJETIVOS	10
2.1 OBJETIVO GERAL	
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1 PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	
3.1.1 Dosagem das matérias-primas	
3.1.2 Moagem das matérias-primas	
3.1.2.1 Moagem por via seca	12
3.1.2.2 Moagem por via úmida	
3.1.3 Atomização	
3.2 CONFORMAÇÃO	
3.3 SECAGEM	
3.4 ESMALTAÇÃO - PREPARAÇÃO DE ESMALTES	
3.5 QUEIMA	
3.6 CONTROLE DE QUALIDADE	
3.7 MATÉRIAS-PRIMAS	
3.7.1 Materiais plásticos - argilas	
3.7.2 Materiais não-plásticos	

3.7.2.1 Feldspatos	25
3.7.2.2 Areias silicosas e feldspáticas	27
3.7.2.3 Carbonatos	27
3.7.2.4 Talco	28
3.7.2.5 Chamotas	28
3.7.3 Esmaltes	28
3.7.3.1 O estado vítreo	29
3.7.3.2 Fritas	33
3.7.3.3 A produção de esmaltes	35
3.8 FORMULAÇÃO DE MASSAS CERÂMICAS	36
3.9 CLASSIFICAÇÃO DOS PRODUTOS CERÂMICOS - ABNT	37
3.9.1 Características físicas e químicas dos revestimentos	39
3.9.1.1 Absorção de água (ABS)	39
3.9.1.2 Carga de ruptura e módulo de resistência à flexão	40
3.9.1.3 Resistência à abrasão superficial	41
3.9.1.4 Resistência ao gretamento	42
3.9.1.5 Expansão por umidade	43
3.9.1.6 Resistência ao manchamento	43
3.9.1.7 Resistência ao ataque químico	43
3.10 O EMPREGO DE ROCHAS FELDSPÁTICAS NA INDÚSTRIA CERÂMIO	CA
	44
3.10.1 Classificação das rochas magmáticas	46
3.10.2 Processos de obtenção de feldspatos	49
3.10.3 Feldspatos na massa cerâmica e fritas	52
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	55
4.1 MATERIAIS	55
4.1.1 Sienito Piquiri	55
4.1.1.1 Coleta de amostras	56
4.1.2 Composição mineralógica e química da rocha	56
4.1.2.1 Coleta de amostras	57
4.2 MÉTODOS E PROCESSOS	58
4.2.1 Moagem	58
4.2.2 Separação granulométrica	58

4.2.3 Separação gravimétrica	58
4.2.4 Separação magnética	64
4.3 FORMULAÇÃO DAS MASSAS CERÂMICAS	67
4.3.1 Preparação dos corpos-de-prova	67
4.3.1.1 Moagem	69
4.3.1.2 Umidificação	70
4.3.1.3 Prensagem	
4.3.1.4 Secagem	
4.3.1.5 Queima	70
4.3.2 Ensaios de caracterização do produto final	
4.3.2.1 Determinação da retração linear	71
4.3.2.2 Determinação da absorção de água	71
4.3.2.3 Determinação da resistência mecânica	
4.3.2.4 Curvas de gresificação	74
4.3.2.5 Análise microestrutural	74
4.3.3 Erro das medidas experimentais	74
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
5.1 DO PROCESSAMENTO TECNOLÓGICO DA ROCHA	
5.1.1 Moagem e separação granulométrica	
5.1.2 Separação gravimétrica	
5.1.3 Separação magnética	
5.2 DAS FORMULAÇÕES E QUEIMA DAS MASSAS CERÂMICAS	81
5.2.1 Massa cerâmica Padrão	81
5.2.1.1 Análise microestrutural da massa Padrão	83
5.2.2 Fração Massa	88
5.2.3 Comportamento da fração Mistos	
5.2.3.1 Análise microestrutural da fração Mistos 15%	
5.2.4 Comportamento da fração Leves	
5.2.4.1 Análise microestrutural da fração Leves 15%	
5.2.4 Comportamento da fração M8G	101
5.2.5.1 Análise microestrutural da fração M8G 15%	103
6. CONCLUSÕES	108
6.1 QUANTO AO PROCESSAMENTO DA ROCHA FELDSPÁTICA	108

	6.2 QUANTO À QUEIMA DAS FORMULAÇÕES	109
7.	SUGESTÕES	112
RI	EFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

ANEXOS

ANEXO I – REFERENTE AO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

I.1. COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA E QUÍMICA DA ROCHA

ANEXO II – REFERENTE AO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

II.1. SEPARAÇÃO GRAVIMÉTRICA

ANEXO III – REFERENTE A RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E FÍSICA DAS PROPRIEDADES

ANEXO IV – REFERENTE A RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL - RESULTADOS DAS MICROSSONDAS REFERENTES AOS MEVS

ANEXO V – COR DE QUEIMA DAS FORMULAÇÕES

ANEXO VI – PLANTA DE INDÚSTRIA CERÂMICA DE PISOS

LISTA DAS FIGURAS

FIGURA 1.1 - Vasos áticos do século VI a.C 3
FIGURA 3.1 - Fluxograma da produção de revestimentos cerâmicos (Bull, 1982) 10
FIGURA 3.2 – Representação esquemática de um atomizador industrial utilizado no preparo da matéria-prima na fabricação de revestimentos cerâmicos (Siti, 1995)
FIGURA 3.3 - Morfologias típicas de pós atomizados (Siti, 1995) 15
FIGURA 3.4 – Esquema construtivo do estampo isostático empregado na prensagem de revestimentos cerâmicos (Siti, 1995)
FIGURA 3.5 – Perfil de curva de queima de revestimentos cerâmicos (monoporosa)
FIGURA 3.6 – Composição dos feldspatos, segundo Hurlburt e Klein 26
FIGURA 3.7 - Estrutura de um vidro de base sílica (Siti, 1995)
FIGURA 3.8 - Processo de obtenção de fritas (SITI, 1995)
FIGURA 3.9 - Esquema do moinho de esmaltes (SACMI, 1986)
FIGURA 3.10 - Aspectos do gretamento em revestimentos cerâmicos (NBR 13818, 1997)
FIGURA 3.11 – Ciclo petrogenético
FIGURA 3.12 – Classificação e nomenclatura das rochas plutônicas com base na composição mineralógica modal, preconizada pela IUGS, 1973
FIGURA 3.13 - Processo típico de obtenção de feldspato (Barba, 1997) 49
FIGURA 3.14 - Obtenção de feldspato por flotação (Barba, 1997) 51
FIGURA 3.15 - Efeito que exerce sobre o intervalo de queima a adição de um feldspato sódico ou potássico em uma mistura de argilas (Barba, 1997)
FIGURA 3.16 - Ação dos feldspatos na estrutura de formação de frita (Ghiani, 1997)

١.

FIGURA 4.1 - Mapa de localização e geológico da jazida onde ocorre a FIGURA 4.2 - (a) Componentes da espiral concentradora, (b) detalhe da zona de coleta e (c) movimento das partículas minerais na calha (Cavalcante, 1994)..... 62 FIGURA 4.3 - Fluxograma da separação gravimétrica praticada neste trabalho FIGURA 4.4 - Curvas de magnetização para minerais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos (Delboni, 1992)...... 64 FIGURA 4.5 - Fluxograma da separação magnética praticada neste trabalho com FIGURA 4.6 – Fluxograma associando a nomenclatura utilizada para as amostras FIGURA 4.7 - Fluxograma da preparação dos corpos-de-prova praticada neste FIGURA 4.8 - Procedimento para determinação do Índice de Absorção de Água FIGURA 4.9 - Representação esquemática do posicionamento dos corpos-deprova para a realização do ensaio de resistência mecânica à flexão a 4 pontos (A) FIGURA 5.1 - Curva de gresificação da massa Padrão (P), em função da FIGURA 5.2 – Variação da resistência mecânica à flexão da formulação Padrão em função da temperatura de queima. 83 FIGURA 5.3 - Micrografias da amostra Padrão em um aumento de 100x, nas temperaturas de gueima de 1050°C, 1100°C e 1150°C antes e após ataque ácido. FIGURA 5.4 - Difratograma da amostra Padrão após a queima a 1100°C. 87 FIGURA 5.5 - Difratograma da amostra Padrão após a queima a 1150°C. 87

FIGURA 5.17 - Micrografia da amostra L15 queimada a 1100°C, em um aumento de 800x, após ataque ácido. Destaca-se a formação de uma fase estriada e partículas de quartzo na matriz cerâmica.
100
FIGURA 5.18 - Difratograma da amostra L15 após a queima a 1100°C.
101
FIGURA 5.19 - Difratograma da amostra L15 após a queima a 1150°C.
101
FIGURA 5.20 – Curva de gresificação da formulação Padrão e das formulações com 5% (M8G5), 10% (M8G10) e 15% (M8G15) de rocha feldspática fração M8G, em função da temperatura de queima.

FIGURA 5.21 – Resistência mecânica da massa Padrão (P), bem como das formulações com 5% (M8G5), 10% (M8G10) e 15% (M8G15) de rocha feldspática processada por separação magnética; em função da temperatura de queima. 103

FIGURA 5.22 - Micrografias da amostra M8G15 em um aumento de 100x, nas temperaturas de queima de 1050°C, 1100°C e 1150°C antes e após ataque ácido.

FIGURA 5.24 - Difratograma da amostra M8G15 após a queima a 1100°C. 107

FIGURA 5.25 - Difratograma da amostra M8G15 após a queima a 1150°C. 107

LISTA DAS TABELAS

TABELA 1.1 – Produção mundial de revestimentos cerâmicos. 5
TABELA 1.2 – Consumo mundial de revestimentos cerâmicos
TABELA 3.1 – Forças de ligação dos óxidos nos vidros
TABELA 3.2 – Força de campo e raio iônico de diferentes cátions 32
TABELA 3.3 - Grupos de absorção de água na classificação de produtoscerâmicos de acordo com a norma NBR 1381738
TABELA 3.4 - Codificação dos grupos de absorção de água em função dosmétodos de fabricação
TABELA 3.5 - Estágios de abrasão segundo ensaio PEI 41
TABELA 3.6 - Análise química de feldspatos comerciais (Barba, 1997) 52
TABELA 4.1 - Composição química por fluorescência de raios X da rocha SienitoPiquiri.57
TABELA 4.2 - Formulação de massas cerâmicas
TABELA 5.1 – Distribuição granulométrica a seco das frações Pesados, Leves e Mistos
TABELA 5.2 – Análise química dos produtos coletados na espiral
TABELA 5.3 – Análise petrográfica: contagem modal de minerais na rocha Sienito Piquiri
TABELA 5.4 – Análise petrográfica: proporção dos componentes na rocha Sienito Piquiri
TABELA 5.5 - Análise química das frações Massa (M), M8G, M12G, fritas (F), F8G e F12G
TABELA 5.6 – Distribuição granulométrica da fração M8G 80
TABELA 5.7 – EDXs referentes a amostra Padrão queimada a 1050°C, 1100°C e 1150°C, antes e após ataque ácido. Os pontos identificados na Figura 5.3

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

μm	micrômetro
ηm	nanômetro
mm	milímetro
mm ²	milímetro quadrado
cm	centímetro
cm ²	centímetro quadrado
m	metro
m ²	metro quadrado
km ²	quilômetro quadrado
g	grama
kg	quilograma
kcal	quilocaloria
MPa	megapascal
I	litro
ml	mililitro
mol	6,02 x 10 ²³ moléculas
Ν	newton
S	segundo
h	hora
°C	graus centígrados
LACER	Labortório de Materiais Cerâmicos
LAPROM	Laboratório de Processamento Mineral
CTC	Centro de Tecnologia Cerâmica – Criciúma, SC
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
tph	toneladas por hora
#	mesh
EDX	Microssonda eletrônica de raios X

RESUMO

Partindo-se de uma composição de massa cerâmica utilizada na fabricação de pisos cerâmicos esmaltados, enquadrados na classe BIIb da norma ABNT 13818 (índice de absorção de água de 6 a 10%), estudou-se os efeitos da adição de uma rocha feldspática com diferentes graus de pureza e em crescentes percentuais de participação na formulação da massa.

Na realidade, com este trabalho buscou-se atingir um duplo objetivo: de um lado, um processamento mineralúrgico eficiente e de baixo custo que permita a utilização dos rejeitos da mineração do Sienito Piquiri, e doutro, a utilização do feldspato obtido desse processamento como fonte aportadora de álcalis nas formulações de massas e fritas cerâmicas.

O processamento da rocha consistiu em uma britagem primária seguida de uma britagem secundária, peneiramento para separação em diferentes frações granulométricas, separação densimétrica via espiral e separação eletromagnética para obtenção de um feldspato com baixos teores de contaminantes (Fe, Ti). As diversas frações obtidas através da espiral e separador eletromagnético foram submetidas a análise difratométrica e química para controle da eficiência do método de separação.

Com as diferentes frações obtidas, foram efetuadas formulações de massa com percentuais de 5%, 10% e 15% em peso. Estas formulações, bem como a formulação padrão, foram submetidas a queima em forno de laboratório, nas temperaturas de 1050, 1100 e 1150 °C, com uma taxa de aquecimento de 150°C/h e resfriamento lento não controlado.

Às formulações e ensaios efetuados seguiram os procedimentos adotados pelas indústrias do setor cerâmico, de modo a possibilitar um cotejamento de resultados. Os corpos-de-prova conformados, secos e queimados foram analisados e caracterizados segundo suas propriedades físicas e mecânicas, acrescido de um estudo de sua microestrutura em MEV.

Não foram executadas formulações de fritas cerâmicas por não ter sido possível a obtenção, através dos processos de separação adotados, de feldspato com baixo teor de contaminantes, de acordo com os padrões industriais exigidos.

Todavia, os resultados obtidos nas formulações de massa permitiram concluir-se que a adição de feldspato à massa cerâmica, provoca significativas mudanças nas propriedades físicas e mecânicas do produto final, de modo positivo.

ABSTRACT

Starting from a compositions of ceramic paste used in the manufacturing of glazed ceramic floor tiles belonging to Class BIIb (water absorption of 6 to 10%), the effects of adding a feldspathic rock with different degrees of purity and its increasing percentage in the formula of the paste object of this research.

In reality, this work aimed to achieve a double objective: on one side an efficient and low cost minerallurgical process which will allow the use of rejects from Sienito Piquiri mining, and on the other, the utilization of feldspar obtained in this process as the source of alkali in formulating pastes and ceramic frits.

The processing of the rock consists of a primary crushing, followed by a secondary crushing, sifting to separate in different granulometric fractions, densimetric separation via spiral and electromagnetic separation to obtain a feldspar with low contents of contaminants (Fe, Ti). The different fractions obtained through the spiral and electromagnetic separator, were submitted to a diffractometric and chemical analysis for the efficient control of the separation method.

With the different fractions obtained, formulas of ceramic paste were formulated with percentages of 5, 10 and 15 in weight. These formulas, as well as the standard formula, were submitted to firing in a laboratory kiln, at temperatures of 1050, 1100 and 1150°C, with a warning rate of a 15°C/h and uncontrolled slow cooling.

The formulas and tests were effectuated following the procedures adopted by the industries of the ceramic sector, making it possible to compare the results. The conformed body proofs, dried and fired were analyzed and characterized according to their physical and mechanical properties, added by a study of their microstructure in MEV.

Formulas for ceramic frits were not executed since it was possible to get, through the separation process used feldspar with a low rate of contaminants, according to those demanded by industrial standards. However, the results obtained by the paste permit to conclude that the addition of feldspar to the ceramic paste, provokes significant changes in the physical and mechanical properties of the finished product, in a positive way.

1. INTRODUÇÃO

1.1 A ARTE CERÂMICA

"O Senhor Deus formou, pois, o homem do barro da terra, e inspirou no seu rosto um sopro de vida e o homem tornou-se alma vivente". (Gênesis)

Além do inconsciente coletivo, há algo de concreto que permeia a evolução do homem: a cerâmica. As civilizações que se sucederam em todos os recantos da terra deixaram expressas na cerâmica o engenho e a arte que vai desde a fabricação e emprego dos singelos vasilhames de terracota, passando pelos tijolos e azulejos, até o moderno grês porcelanato.

Contudo, a quem atribuir a invenção do revestimento cerâmico? Que civilização o utilizou pela primeira vez em edificações? Qual a que mais contribuiu para a difusão de seu uso? Porque a indústria cerâmica concentra-se em certas áreas preferenciais? Que matérias-primas e processos são empregados?

A expressão cerâmica, vem do grego "keramos" que, embora se refira especificamente ao vasilhame em terracota, compreende tudo quanto se fabrica com matérias-primas argilosas.

Estudos apontam para o período mesolítico (10.000 anos) como sendo o berço da cerâmica. Desde então, as descobertas foram se sucedendo e somando-se, de sorte a atingir o nível tecnológico dos dias atuais. A seguir, são apresentados alguns detalhes desta evolução:

O primeiro torno para vasos surgiu na Mesopotâmia entre os 4.000 e
 3.000 a.C. (Litzow, 1982);

Os primeiros tijolos queimados (provavelmente não muito acima dos 500°
 C) surgiram por volta de 3.000 a.C. (Giovannini,1982);

- O lugar de nascimento da placa cerâmica para revestimento pode ser localizado nos países mediterrâneos. Já a 3.000 a.C., os egípcios e

provavelmente os sumérios fabricavam plaquetas argilo-arenosas esmaltadas com um típico verniz azul, obtido a partir da malaquita (mineral rico em cobre) do Sinai (Giovannini, 1982). Trata-se do mesmo esmalte com que recobriam seus objetos simbólicos (o escaravelho azul, no Egito) e elementos decorativos de joalheria;

 - A 2.500 a.C., na China, Índia e Egito, já era largamente empregado o torno na produção de vasos. Neste particular, a civilização egípcia desempenhou um notável papel no desenvolvimento da cerâmica e do vidro no mundo mediterrâneo antigo. Admite-se que ao redor de 1300 a.C., os ceramistas egípcios destacavam-se pela técnica de colagem (*slip casting*);

 Entre 2.200 e 2.000 a.C., a Babilônia registrou uma notável produção de terracota: ânforas, garrafas, reservatórios de óleo e incenso, tubulações para esgoto, tijolos, painéis decorativos para paredes, etc.;

 Na Antigüidade, os gregos foram provavelmente os primeiros a empregar a técnica de purificação de argilas, dissolvendo-as em água e separando a fração grosseira e as substâncias orgânicas da polpa (barbotina), que era depois transferida para um segundo reservatório circular fechado, de acordo com as escavações de Micena.

 Datam do século VI a.C. esplêndidos vasos áticos (Figura.1.1) que eram engobados com suspensões de argila que queimavam vermelho e então, "decorados ao revés" com esmalte negro, de modo que as figuras aparecessem vermelhas (eis que isentas de esmalte) sobre fundo negro (que na realidade era o verdadeiro esmalte);

- Entre o IX e o VI séculos a.C., os etruscos já cobriam suas casas com telhas de boa qualidade. Os assírios e babilônios também fabricavam telhas e placas cerâmicas para revestimento de paredes, esmaltadas com esmaltes policrômicos e decoradas com figuras. Durante a supremacia das civilizações grega e romana, estas técnicas caíram em desuso. Contudo, conservaram-se, de certo modo, na Pérsia;

 No extremo oriente, notadamente na China, no século V a.C. eram produzidos revestimentos cerâmicos esmaltados com vidrados à base de chumbo e opacificados com estanho;



FIGURA 1.1 - Vasos áticos do século VI a.C.

- A civilização árabe é provavelmente a que mais contribuiu na introdução do emprego do revestimento cerâmico na área mediterrânea, incluindo a Europa. Os árabes recolheram a tradição conservada na Pérsia e a levaram a notáveis resultados: da dinastia dos abassídios em Bagdá, passaram sucessivamente à dos fatimídios, senhores do Egito, e por último, à dinastia dos ommayadi (onde atingiu todo o seu esplendor). Por fim, transferiram-na de Damasco para Córdoba. Na Espanha árabe, o emprego do revestimento cerâmico encontrou a mais ampla difusão e, provavelmente, os maiores resultados artísticos. O magnífico palácio da Alhambra em Granada é um exemplo da técnica e habilidade dos ceramistas de então;

- Em todo o mundo muçulmano, pode-se apreciar construções esplendidamente decoradas onde a proibição religiosa de reproduzir seres vivos, animais ou vegetais, deu asas à imaginação e à fantasia dos ceramistas que produziram fantásticas paredes policrômicas. A arte dos antigos ceramistas muçulmanos atingiu notáveis avanços técnicos e esplêndidos resultados artísticos. São exemplos as plaquetas cerâmicas das tumbas ilustres do cemitério de Samarcanda (Uzbequistão), os mosaicos da Pérsia e da Turquia na dinastia dos Selgiuchidos;

 Os primeiros revestimentos cerâmicos decorados sob cobertura transparente surgiram em princípios dos anos 1400, e contemplam fortes influências da porcelana chinesa. Ao redor dos anos 1500, artistas egípcios produzem um compêndio com desenhos da época faraônica clássica, e motivos chineses;

 No início do século XVII, os turcos, que já marcavam a sua presença na Europa Oriental, executaram a construção da famosa Mesquita Azul de Istambul, onde o pigmento que lhe dá o nome resulta do engobe tornado brilhante por meio de uma cuidadosa vitrificação;

 Até meados do século XII, as placas cerâmicas destinavam-se ao revestimento de paredes, e os sistemas romano e bizantino com seus belos mosaicos, predominavam no revestimento de pisos. Por esta época, surgem as primeiras placas cerâmicas para pisos, em terracota, engobadas e esmaltadas, com formatos hexagonais e quadrados. As primeiras edificações a receberem estes materiais foram as igrejas e palácios dos nobres da Europa cristã, onde até hoje podem ser admirados;

- A integração entre a tradição espanhola do revestimento (de origem moura) e a italiana do pavimento, conduziu à busca e aplicação de novos materiais e novas aplicações para as placas cerâmicas que, inicialmente adstritas à região de Castellon de la Plana, na Espanha, e Sassuolo, na Itália, rapidamente atingiram os Países Baixos, Portugal, França, Alemanha e Inglaterra;

 Por volta dos anos 1700, a Holanda ocupou um lugar de destaque no mercado europeu, e a exemplo do que nela ocorreu, importantes centros de produção nasceram na Inglaterra, França e Alemanha;

 Até a II^a Guerra Mundial, os revestimentos cerâmicos esmaltados eram aplicados preferencialmente nos banheiros e eventualmente nas cozinhas.
 Contudo, medidas higiênicas e todo o esforço de reconstrução do pós-guerra, criaram condições adequadas para o seu emprego mais amplo;

- As indústrias cerâmicas até então eram equipadas com moinhos de bolas provenientes da Alemanha, fornos-túneis importados dos Estados Unidos e prensas manuais de fricção alemãs. Os revestimentos cerâmicos eram esmaltados e decorados um a um. Contudo, em 1907, inspirado no processo chinês de impressão, o inglês Samuel Simon desenvolveu a serigrafia, que desde então não cessou de sofrer melhorias e evoluir tecnologicamente (Giovannini, 1982);

- Até os anos 80, a produção estava calcada no processo de biqueima em forno túnel. Surge então, o forno a rolos e o processo de monoqueima. O ciclo de queima, que era de 72 horas, reduz-se a 50 minutos. Isto trouxe consigo a necessidade de novas matérias-primas, quer para o corpo cerâmico quer para os esmaltes, num processo que prossegue nos dias atuais.

O romance da cerâmica, que começou a ser escrito há quase 5.000 anos, continua a se desenrolar na atualidade em produtos de alta tecnologia como grês porcelanato e os grandes formatos. São 5.000 anos de história e desenvolvimento tecnológico, sem contudo, vislumbrar-se o último capítulo (Reh, 1988).

1.2 A INDÚSTRIA CERÂMICA ATUAL

A indústria de revestimentos cerâmicos ano a ano vem sofrendo substanciais incrementos de produção, no mundo todo. A Tabela 1.1, com dados da produção mundial relativos ao ano de 2000 aponta para uma produção global de 5.071 bilhões de metros quadrados, com um aumento da ordem de 5,0% sobre a produção do ano de 1999.

ÁREAS	PRODUÇÃO 2000 (M10.10⁵)	% PRODUÇÃO MUNDIAL
 UNIÃO EUROPÉIA 	1469	29,0
onde ITÁLIA	632	12,5
ESPANHA	621	12,3
 OUTROS P. EUROPA 	317	6,3
 AMÉRICA NORTE 	200	3,9
 AMÉRICA SUL 	558	11,0
onde BRASIL	453	8,9
 ÁSIA 	2.392	47,2
onde CHINA	1600	31,6
 ÁFRICA 	130	2,6
OCEANIA	5	0,1
TOTAL	5.071	100,0

TABELA 1.1 - Produção mundial de revestimentos cerâmicos (Sezzi, 2001).

Fonte: Ceramic World Review nº 43/01

A Tabela 1.1 mostra também que o Brasil, no contexto da produção mundial, participa com 8,9%, ou seja, 453 milhões de m². Dados da Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica – ANFACER, relativos ao ano de 1999, apontam para uma produção de 428 milhões de m², embora a capacidade instalada supere os 500 milhões de metros quadrados. Este incremento de produção, da ordem de 5,5%, não condiz com aquele de anos anteriores, que foi de cerca de 10%.

A Tabela 1.2, com dados da demanda mundial relativos ao ano de 2.000, em milhões de metros quadrados, indica que o Brasil, após a China (28,3%), responde por 8,6% da demanda mundial de revestimentos cerâmicos.

ÁF	REAS	CONSUMO MUNDIAL (M10.10⁵)	% CONSUMO MUNDIAL
•	UNIÃO EUROPÉIA	1064	23,2
	Onde ESPANHA	290	6,3
	ALEMANHA	184	4,0
	ITÁLIA	200	4,4
•	OUTROS P. EUROPA	318	6,9
•	AMÉRICA NORTE	343	7,5
•	AMÉRICA SUL	559	12,2
	Onde BRASIL	393	8,6
•	ÁSIA	2.115	46,1
	Onde CHINA	1300	28,3
•	ÁFRICA	158	3,4
•	OCEANIA	30	0,7
TC	TAL	4.587	100,0

TABELA 1.2 - Consumo mundial de revestimentos cerâmicos (Sezzi, 2001).

Fonte: World Ceramic Review nº 43/01

1.3 A DISPONIBILIDADE DE MATÉRIA-PRIMA

Se for considerado que para se produzir 1 m² de placas cerâmicas são necessários aproximadamente 20 kg de matérias-primas, conclui-se que anualmente são consumidas 100 milhões de toneladas de matérias-primas pela indústria cerâmica mundial, e o Brasil, especificamente, consome cerca de 9 milhões de toneladas.

Por esta razão, um grande número de institutos de pesquisas no mundo todo vem se dedicando na última década na busca de matérias-primas

alternativas, no aproveitamento de rejeitos industriais, na otimização de processos, etc., no âmbito do que foi cognominado de "Desenvolvimento sustentável". O conceito de desenvolvimento encerra um conteúdo essencial ético na medida em que traduz os valores que a sociedade imprime às suas opções de desenvolvimento que diferem no espaço e no tempo consoante a geografia, a evolução tecnológica e a cultura. Por outro lado, o desenvolvimento implica em uma componente material de bem-estar, consumidora de recursos naturais, e uma componente moral ou espiritual associada ao sentido mais profundo da existência, que questiona as práticas de utilização desses mesmos recursos, sobretudo os não renováveis, face as suas disponibilidades, distribuição e aproveitamento. Na década de 1980, a Comissão Brundtland (World Commission on Enviroment and Development, 1987) baseada nos resultados de modelos que previam o esgotamento das fontes de recursos naturais no espaço de 1-2 gerações propôs "... um modelo de desenvolvimento que permita às gerações presentes satisfazer as suas necessidades sem por em risco a possibilidade das gerações futuras virem a satisfazer as suas próprias necessidades". A este conceito, veio somar-se outro como conseguência das implicações econômicas e sociais das relações entre os fatores ambientais e as atividades industriais, proposto pelo World Business Council for Sustenaible Development: a ecoeficiência, que traz implícito a sustentabilidade de toda a atividade extravtiva que não mais se atém apenas aos aspectos econômicos do empreendimento, mas sim, na interação equilibrada de crescimento econômico, equilíbrio ecológico e progressivo social. Deste modo, se estabelece um novo paradigma de indústria extrativa mineral que adota uma concepção do aproveitamento integral do recurso natural explorado, incorporando um elevado grau de tecnologia aos seus produtos e um adequado tratamento aos seus resíduos. È aqui que reside um dos problemas mais importantes da indústria mineral e no qual o conceito de ecoeficiência encontra seu maior campo de aplicação: o dos resíduos de extração e processamento de minerais e rochas. Tomando-se como exemplo o ciclo de produção de rochas ornamentais, perfeitamente aplicável ao escopo deste trabalho, tem-se o seguinte fluxograma e respectivas gerações de resíduos:



Considerando-se um bloco da rocha com 12m³ (2,0 x 2,0 x 3,0 m) considerado padrão, o seu talhe gerou cerca de 28 m³ de resíduos. Com raras exceções, o destino final destes resíduos tem sido as escombreiras e bacias de decantação destituídas de preocupações maiores quanto à passivação química ou absorção visual paisagística. O grande problema enfrentado pela indústria extrativa mineral a céu aberto, é que a recuperação ambiental normalmente é executada no final do projeto, implicando em avultadas despesas, justamente após a fase operacional, geradora de receitas. Acolhe-se então o conceito de indústria ecoeficiente, capaz de produzir bens e serviços a preços competitivos que satisfaçam as necessidades humanas, melhorem a qualidade de vida e reduzam os impactos ecológicos.

É neste cenário que se insere o presente trabalho.

Um revestimento cerâmico esmaltado compõe-se basicamente de um corpo cerâmico e uma cobertura de esmalte vitrificado, ambos submetidos a um processo de "queima" simultâneo, em um forno com temperatura controlada e atmosfera oxidante.

O corpo cerâmico é o resultado da compactação da massa cerâmica, cuja constituição e processo de obtenção varia de empresa para empresa. Contudo, de modo genérico, constitui-se de matérias-primas plásticas e não-plásticas, processadas por via úmida ou por via seca. O esmalte, por sua vez, é um material composto, resultante da moagem conjunta de "fritas" e outras matérias-primas.

Tanto o corpo cerâmico como o esmalte apresentam em suas estruturas uma fase vítrea, na qual o feldspato tem significativa contribuição. Os feldspatos, em sua grande maioria, provêm de estruturas geológicas denominadas pegmatitos, e que são a fonte por excelência destes minerais. Contudo, o esgotamento de suas reservas tem obrigado as indústrias buscarem outras fontes de feldspatos, tais como: granitos, aplitos, basaltos e sienitos. No Rio Grande do Sul, as indústrias que utilizam feldspatos (vidro e cerâmica) importam a totalidade do material consumido de outros estados e da Argentina. Nos últimos anos, o custo do transporte no custo final desta matériaprima tem adquirido um peso considerável, obrigando as empresas a buscarem fontes alternativas. Neste sentido, este trabalho apresenta o estudo de uma rocha feldspática ocorrente no Estado do Rio Grande do Sul como matéria-prima cerâmica.

De longa data vem sendo explorado um sienito para rocha ornamental, na localidade de Piquiri, município de Encruzilhada do Sul. As análises mineralógica e química mostraram a presença de um elevado conteúdo de feldspatos sódico e potássico que, não fosse a indesejável presença de um piroxênio portador do elemento ferro, permitiria o imediato emprego desta rocha na indústria cerâmica. Acrescente-se que o processo de exploração desta rocha tem gerado milhares de toneladas de rejeito cujo destino tem sido a deposição em leito de estradas internas da jazida e como aterro.

Sob todos os pontos de vista, a busca do aproveitamento integral de todo bem natural não renovável é obrigação social do técnico e pesquisador, não só por uma questão ambiental, mas em respeito à humanidade. Todavia, é necessário conhecer-se o potencial tecnológico deste bem. No particular, a introdução de uma nova matéria-prima na formulação de massas cerâmicas exige um desenvolvimento teórico e experimental que fundamente e oriente os procedimentos necessários no processo produtivo e as expectativas de modificações na qualidade do produto final.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi a caracterização do "Sienito Piquiri", rocha feldspática ocorrente no Estado do Rio Grande do Sul, como fonte de feldspatos provedores dos álcalis necessários à formação da fase vítrea nos corpos cerâmicos e como estabilizante na produção de fritas para os esmaltes.

Este trabalho insere-se portanto na busca de alternativas que satisfaçam à crescente demanda por materiais fundentes na indústria cerâmica, face ao esgotamento das jazidas tradicionais de feldspatos, e na tendência da utilização de rochas feldspáticas, via processamento, como fonte alternativa àqueles minerais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Foram abrangidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterização mineralógica e petrográfica da rocha.
- Avaliação da moabilidade e separação granulométrica da rocha.
- Avaliação dos métodos de separação objetivando o enriquecimento do minério via eliminação dos minerais indesejáveis.
- Formulação de massas cerâmicas com percentuais crescentes de feldspato visando determinar a sua influência como fundente cerâmico.
- Avaliar o comportamento das formulações de massas cerâmicas na queima, quanto à temperatura, taxas de aquecimento e resfriamento, e tempo de patamar.
- Avaliação dos corpos cerâmicos após queima quanto à cor de queima, absorção de água, porosidade aparente, retração linear, resistência mecânica e microestrutura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A produção de revestimentos cerâmicos esmaltados tem experimentado avanços intensos e contínuos nos últimos anos, com reflexos positivos na automatização do processo e na melhoria e inovação do produto, como é o caso do grês porcelanato. É natural que as massas cerâmicas empregadas tenham evoluído acompanhando as inovações tecnológicas, adaptando-se aos ciclos de queima rápida e à produção por monoqueima, onde o suporte e o esmalte são "queimados" simultaneamente. *Pari passu* a este desenvolvimento, o mercado tem se mostrado mais exigente quanto à qualidade dos revestimentos cerâmicos, forçando a indústria a buscar novas matérias-primas, a intensificar os controles sobre sua produção e a melhorar o processo de sua elaboração.

Para bem se compreender as transformações sofridas no processo industrial cerâmico, a Figura 3.1 apresenta um fluxograma genérico de produção de revestimentos cerâmicos.



PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

FIGURA 3.1 - Fluxograma da produção de revestimentos cerâmicos (Bull, 1982).

3.1 PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Cada fábrica de revestimentos cerâmicos possui a sua formulação de massa consoante às matérias-primas disponíveis e tipo de produto cerâmico que produz.

3.1.1 Dosagem das matérias-primas

O processo tradicional, ainda em uso na grande maioria das fábricas, emprega uma pá carregadeira que alimenta uma tremonha dosadora acoplada a uma balança. De acordo com a formulação, as matérias-primas são despejadas na tremonha nos pesos correspondentes aos seus percentuais. O processo é por bateladas no caso da moagem por via úmida, ou contínuo, se a moagem é por via seca. A grande inovação introduzida neste setor são os silos de matérias-primas que alimentam uma balança dosadora, controlados eletronicamente. A introdução de equipamentos de pesagem e dosagem automáticos das matérias-primas tem permitido um controle mais apurado nas misturas, minimizando variações no processo industrial.

3.1.2 Moagem das matérias-primas

Esta etapa do processo compreende duas tecnologias distintas e características: *i*) moagem por via seca e *ii*) moagem por via úmida. Embora o objetivo final de ambas seja comum, os caminhos para alcançá-lo são distintos.

3.1.2.1 Moagem por via seca

A moagem por via seca é o processo adotado quando a massa cerâmica comporta uma ou no máximo duas argilas. Os equipamentos não vão muito além de um destorroador, um moinho de martelos e uma peneira. Ao longo do tempo, novos equipamentos foram introduzidos no processo, tais como moinhos pendulares, peneiras vibratórias e granuladores, entre outros. Isto objetivou a obtenção de pós com granulometria e morfologia similares ao pó atomizado obtido por via úmida.

Embora algumas inovações introduzidas pelas empresas italianas LB Officine Mecchaniche SpA e Manfredini & Schianchi Srl, e pela alemã Eirich Industrial Ltda., que melhoraram o produto final e reduziram sensivelmente o custo de produção, a massa cerâmica ainda apresenta desvantagens em relação àquela obtida por via úmida.

3.1.2.2 Moagem por via úmida

A moagem por via úmida é o processo mais eficiente na moagem de matérias-primas heterogêneas, não obstante o alto consumo de energia térmica e elétrica. A moagem descontínua ou por bateladas, é a mais empregada pelas fábricas cerâmicas que adotaram o processo por via úmida. São moinhos horizontais com estrutura de aço, revestidos internamente de silex ou borracha, com corpos moedores de sílex ou alumina de alta densidade, com capacidade de moagem que varia de 12.000 a 35.000 litros. As matérias-primas provenientes da moega dosadora são jogadas dentro do moinho, onde é acrescentada a água de moagem em quantidade previamente calculada, e um eletrólito geralmente à base de Na. O número de rotações por minuto do moinho varia em função de sua capacidade. O tempo de moagem é função da friabilidade das matérias-primas, sua forma e distribuição granulométrica, da natureza, forma e distribuição de tamanho e carga dos corpos moedores, e da curva de defloculação da polpa (barbotina). Uma vez atingidos os parâmetros de resíduo em malha 325 # (42 µm), viscosidade e densidade, o moinho é descarregado e a barbotina armazenada em tangues onde é constantemente agitada, de vez que se trata de uma solução coloidal.

As grandes inovações na moagem por via úmida foram:

- Revestimento dos moinhos em borracha e introdução de corpos moedores em alumina de alta densidade;
- Moagem contínua que permitiu a completa automação do ciclo de preparação da massa cerâmica (processo pouco adotado no Brasil);
- Adoção do "inverter" que permitiu variar a velocidade e sentido de rotação do moinho, aumentando a sua eficiência e otimizando a curva de

13

moagem. Face ao custo deste equipamento, poucas empresas o adotaram no Brasil.

3.1.3 Atomização

O processo final da moagem resulta em uma suspensão aquosa das matérias-primas finamente moídas - a barbotina cerâmica - com um conteúdo de sólidos em suspensão que varia de 60% a 70%. É desta suspensão aquosa, a barbotina, que se obtém a massa cerâmica por desumidificação através de um *spray-dryer* ou atomizador (Figura 3.2).





A barbotina é injetada sob alta pressão (25 - 30 bar) e convenientemente nebulizada dentro de uma câmara de secagem, onde entra em contato com o ar quente (500 a 600°C) proveniente de um gerador especial. Deste modo, a

evaporação da água é quase instantânea, devido ao elevado coeficiente de troca térmica causado pelo movimento de vórtice gerado, pela elevada superfície específica das gotas e pelo expressivo gradiente de temperatura que se estabelece entre o ar e a barbotina.

Os grânulos atomizados são descarregados sobre uma correia transportadora através de uma válvula pendular e conduzidos aos silos de massa. O restante do pó fino que não caiu, é recolhido por um sistema de ciclones separadores e despejado sobre a correia de massa, de sorte que o ar de exaustão (vapor) perfeitamente limpo, é aspirado para o chaminé.

Os pós atomizados devem apresentar características precisas para favorecer ao máximo a próxima fase, a prensagem. Os principais parâmetros tecnológicos a serem monitorados no processo de atomização são a umidade e a granulometria. A regulagem do atomizador deve permitir a obtenção de pós com umidade residual controlada (pós com umidade de 5%, 6%, 7%, 8%) com uma tolerância de \pm 0,5% para cada pó.

Além da distribuição granulométrica, cabem algumas considerações acerca da forma dos grãos do pó atomizado, consoante à Figura 3.3. Em condições ótimas de atomização, obtém-se grãos caracterizados por uma reentrância lateral mais ou menos marcante e com umidade variável da superfície para o interior (A).



FIGURA 3.3 - Morfologias típicas de pós atomizados (Siti, 1995).

Matérias-primas do tipo lamelar, como o talco, presentes na barbotina, podem originar uma porosidade elevada e desordenada que favorecem a secagem com danos à compactação. Neste caso, tem-se grânulos porosos perfeitamente secos, porém, com baixíssimo peso específico (B).
Um aumento da tensão de vapor no interior do grão, provoca uma "explosão" e tem-se grãos de forma aberta, à semelhança de uma pipoca (C). Já temperaturas muito elevadas no interior da câmara ou excessivo volume de ar quente, produzem grãos esburacados, úmidos no interior e secos na superfície (D).

Quando o atomizador atinge as condições de trabalho constantes, são coletadas amostras da massa atomizada em intervalos de 8 horas para o controle granulométrico, que é executado em uma bateria de peneiras com as seguintes malhas: 30 - 45 - 50 - 60 - 80 - 120 - 230 #. Alterações na granulometria da massa atomizada podem ser feitas, agindo-se sobre um ou mais dos seguintes parâmetros:

- Densidade da barbotina (% de água);
- Viscosidade da barbotina;
- Pressão da bomba de barbotina;
- Diâmetro do bico de nebulização da barbotina.

As inovações introduzidas neste setor objetivaram mais a redução dos consumos energéticos, com a adoção de controles automáticos de umidade da massa e equipamentos de recuperação do calor dos fornos de queima como fonte de calor para desumidificar a barbotina.

3.2 CONFORMAÇÃO

A prensagem é o processo de conformação mais empregado na produção de revestimentos cerâmicos esmaltados. Na conformação por prensagem, a massa cerâmica com umidade controlada (5 a 8%) é comprimida entre duas superfícies, uma móvel (punção) e outra fixa (estampo), com pressões específicas que variam de 20 a 40 MPa, conforme o formato e tipo de revestimento cerâmico a ser produzido. A pressão exercida sobre a massa cerâmica provoca uma deformação e um rearranjo dos grânulos, permitindo a compactação. Para que isto ocorra, a massa cerâmica deve possuir uma adequada plasticidade, para qual um dos fatores de importância é a umidade. Por outro lado, quando da

prensagem, dá-se a expulsão do ar da massa cerâmica, razão pela qual o processo é realizado em dois tempos: após a primeira prensagem, o punção é afastado do estampo para permitir a expulsão do ar.

No que tange aos equipamentos, a quase totalidade das prensas empregadas a partir dos anos 70 é do tipo hidráulica, embora ainda sejam encontradas algumas prensas mecânicas à fricção na produção de peças especiais.

Além do predomínio das prensas hidráulicas, cada vez mais potentes, os estampos têm merecido especial atenção. Inicialmente, a grande inovação foi o emprego de borrachas e resinas aplicadas na superfície de trabalho dos punções por vulcanização, com benefícios que vão da vida útil praticamente ilimitada, nas paradas para limpeza, até as texturas e desenhos particulares. Ultimamente, corrigindo uma séria deficiência no preenchimento das cavidades dos estampos, que resultava em defeitos dimensionais na placa cerâmica queimada, foram introduzidos os estampos isostáticos, que permitem uma distribuição da pressão de conformação autocorrigível. A Figura 3.4 apresenta esquematicamente o estampo isostático.



FIGURA 3.4 – Esquema construtivo do estampo isostático empregado na prensagem de revestimentos cerâmicos (Siti, 1995).

3.3 SECAGEM

A etapa de secagem visa reduzir o teor de água necessário à conformação, para que a queima do revestimento cerâmico se realize em tempos industrialmente aceitáveis e confira ao corpo cerâmico verde a resistência mecânica necessária ao seu transporte nas linhas de esmaltação. As condições de secagem do corpo cerâmico são relativamente críticas quanto à sua integridade. De fato, dado o baixo teor de umidade de prensagem, a secagem dáse em condições de velocidade variável, que está condicionada à velocidade do fenômeno de migração interna da água, que é mais lento.

Quando da secagem do corpo cerâmico verde, tem-se uma retração de suas dimensões em função da água evaporada. Se a secagem superficial for muito rápida, a água interna, ao tentar sair pela superfície seca, ocasionará fissuras. Por isto, busca-se evitar a formação de um gradiente de umidade durante a secagem do corpo cerâmico, que provocará neste o surgimento de gradientes de tensões devido à retração diferenciada.

O advento da monoqueima em ciclos rápidos trouxe consigo os denominados "secadores rápidos", verticais ou horizontais que, posicionados imediatamente à saída das prensas, têm no ar quente o fluído térmico que tanto aquece o corpo cerâmico de modo a favorecer a difusão da água do centro para a superfície, quanto a evaporação e o transporte da água da superfície. Os consumos energéticos variam em função da umidade de prensagem e da eficiência do secador, e estão compreendidos entre 1.400 e 1.800 Kcal/l de água evaporada.

A necessidade de reduzir os ciclos de secagem levou os fornecedores de equipamentos a estudar novos sistemas de secagem e a introduzir soluções particulares de instalações. É o caso da adoção de raios infravermelhos e microondas. Estas tecnologias, contudo, ainda não estão em uso no Brasil e, mesmo na Itália e Espanha, estão adstritas a poucas empresas cerâmicas.

3.4 ESMALTAÇÃO - PREPARAÇÃO DE ESMALTES

A preparação dos esmaltes é feita mediante a moagem por via úmida das fritas e outras substâncias associadas (caulim, sílica, pigmentos, corantes, etc.), ao fim da qual se obtém o esmalte, uma suspensão com cerca de 40 a 50% de água, já pronta para a aplicação.

Os moinhos empregados na moagem por via úmida são moinhos de bolas, descontínuos, menores do que aqueles usados na moagem da massa, revestidos de alumina de alta densidade, com corpos moedores de mesma natureza.

Em relação à composição dos esmaltes, é importante ressaltar que esta depende não apenas das características técnicas e dos efeitos estéticos e cromáticos que se deseja obter, mas também do tipo e da tecnologia de produção, especialmente do tipo de queima.

Quando o material moído atinge os parâmetros de resíduo em malha 325 # densidade e viscosidade, é descarregado dos moinhos e conduzido para as linhas de esmaltação em recipientes adequados, para ser aplicado sobre os corpos cerâmicos que saem do secador.

Ao sair do secador, o corpo cerâmico recebe a primeira camada de uma suspensão aquosa fundente, denominada engobe, geralmente composta de uma frita e uma argila, cuja finalidade é alisar a superfície do corpo cerâmico formando um substrato para o esmalte de cobertura, ao mesmo tempo que compatibiliza as reações do corpo cerâmico e do esmalte de cobertura quando da queima.

O processo de esmaltação consiste em diversas aplicações sucessivas de esmaltes (vai de um mínimo de duas a um máximo de quinze) por diferentes máquinas de aplicação.

Uma linha de esmaltação compreende um sistema de transporte por correias, passando por uma sucessão de equipamentos:

- Cabinas de esmaltação a disco e aerógrafo;
- Máquinas de fieira, de campana, para aplicação a véu;
- Máquinas serigráficas planas e rotativas com limpeza automática do quadro;

- Máquinas para aplicação dos esmaltes e granilhas, a seco;
- Compensadores e pulmões verticais.

Estes equipamentos e outros particulares, introduzidos na linha de esmaltação nos últimos anos, têm permitido a obtenção de notáveis efeitos estéticos.

3.5 QUEIMA

O corpo cerâmico esmaltado submetido à queima adquire as características mecânicas, adequadas às diferentes utilizações específicas, e correspondentes propriedades de inércia físico-química. A obtenção de tais características tem uma estreita relação com as complexas transformações físicas e químicas que ocorrem durante o processo de queima, e que podem ser assim resumidas:

- Até 200°C: eliminação da água higroscópica ou residual e da água interfoliar ou zeolítica;
- De 350° a 650°C: combustão das substâncias orgânicas e dissociação dos sulfetos com liberação de CO₂ e SO₂;
- De 600° a 800°C: colapso do retículo dos argilo-minerais com liberação da água de constituição;
- De 800° a 950°C: decomposição dos carbonatos com liberação de CO₂;
- De 900° a 1000°C: reações da sílica e da alumina com outros elementos, e formação de silico-aluminatos complexos que conferem ao corpo cerâmico as propriedades físico-mecânicas características;
- Acima de 1000°C: amolecimento e fusão dos silico-aluminatos com formação de uma fase vítrea que, englobando as partículas menos fusíveis, confere ao corpo cerâmico dureza, compactação, impermeabilidade e resistência mecânica características.

A partir dos anos 70, os fornos a rolos tiveram uma difusão mundial e são universalmente empregados na produção de placas cerâmicas esmaltadas por monoqueima. Nestes fornos, os corpos cerâmicos esmaltados são dispostos diretamente em uma única camada (monoestrato) que desliza sobre os rolos a uma velocidade controlada, mas que é superior a dos antigos fornos-túnel. Por esta razão, os fornos a rolos são denominados também de fornos de queima rápida. A título de ilustração, o ciclo de queima de revestimentos cerâmicos em um forno túnel era de 24 horas, enquanto que em um forno a rolos é de 30 minutos.

A redução dos tempos do ciclo de queima foi possível, entre outros avanços tecnológicos, à disposição do material em monoestrato, permitindo um notável aumento da superfície de contato associado à instalação de queimadores de alta velocidade. Isto se reflete diretamente na redução do tempo necessário para o corpo cerâmico esmaltado adquirir uma temperatura uniforme em toda a sua extensão. Deste modo, é possível aplicar velocidades de aquecimento e resfriamento muito elevadas sem que se estabeleçam estados tensionais perigosos à integridade do corpo cerâmico, em decorrência de gradientes de temperatura entre diferentes pontos.

Por outro lado, a formulação da massa cerâmica também teve de sofrer modificações de modo a se adaptar aos ciclos de queima cada vez mais rápidos e aos problemas que estes podem acarretar. Por esta razão, as massas cerâmicas contêm um percentual de fundentes em condições de operar sobretudo a altas temperaturas, num curto período de tempo, porém suficiente para o desenvolvimento de uma fase líquida, atingindo portanto, uma adequada compactação estrutural do corpo cerâmico.

O forno a rolos universalmente empregado, independentemente de seu comprimento (60 a 120 m), apresenta 3 zonas distintas: uma zona de préaquecimento, uma zona de queima e uma zona de resfriamento rápido. Em decorrência, tem-se uma curva de queima que é característica para cada corpo cerâmico, mas com um perfil assemelhado ao da Figura 3.5. As principais características de cada zona podem ser assim descritas:

 Área A: aumento da temperatura na zona de pré-aquecimento, dos 200°C aos 800°C num tempo de 10 minutos, desde a entrada do forno;

21

- Área B: aumento da temperatura dos 800°C aos 1000°C num tempo de 5 minutos, ainda na zona de pré-aquecimento;
- Área C: aumento da temperatura dos 1000°C aos 1150°C num tempo de 2 minutos, ainda na zona de pré-aquecimento;
- Área D: zona de queima propriamente dita, em que a temperatura atinge os 1150°C e se estabiliza, e o corpo cerâmico percorre esta zona em 3 minutos;
- Área E: zona de resfriamento rápido e natural do corpo cerâmico.

É importante ressaltar que o aquecimento do corpo cerâmico nas áreas A, B e parte da C, é obtido através de queimadores situados abaixo do plano dos rolos, de modo a criar um certo gradiente de temperatura entre a parte baixa e alta do forno, para manter-se "frio" e "permeável" o esmalte durante a fase de eliminação dos gases. Nas áreas C e D, a temperatura torna-se uniforme por meio de queimadores superiores. O sistema de queima adotado comporta fornos sofisticadas regulagens, de vez que OS vem dotados de microprocessadores que permitem o controle e a regulagem do forno nas várias zonas, seguindo uma curva pré-fixada (SACMI, 1986).



FIGURA 3.5 – Perfil representativo da curva de queima de revestimentos cerâmicos, monoporosa (sem escala).

3.6 CONTROLE DE QUALIDADE

A escolha do produto acabado se impõe de um lado por questões mercadológicas de qualidade e por outro pelo processo industrial. O corpo cerâmico esmaltado quando submetido à queima sofre uma expansão e uma posterior retração que, dependendo de sua posição dentro do forno, resultará com dimensões diferentes das demais peças. Isto significa que aquelas peças situadas nas laterais, junto às paredes do forno, terão uma dimensão distinta daquelas situadas no centro do forno. Uma série de outros defeitos poderão se apresentar advindos do esmalte, desde a sua composição, aplicação, até as suas reações e interações com o corpo cerâmico, quando submetidos à queima, pois é sabido que a temperatura influencia nas tonalidades das cores.

Até cerca de 20 anos atrás, o processo de escolha era exercido manualmente. O controle da qualidade tanto sob o aspecto dimensional quanto sob o aspecto superficial - estético, recaía sobre os operadores: o fator humano era decisivo na escolha. Contudo, mesmo a operação permanecendo aos cuidados do operador, no plano das instalações, houve uma série de inovações, com o emprego de automações, que permitiram um decisivo aumento de produtividade.

Um sistema totalmente automatizado, baseado na análise computadorizada da imagem captada por telecâmaras da superfície das peças cerâmicas, é capaz de avaliar os defeitos com uma velocidade superior à do olho humano. As informações coletadas são processadas em tempo real, de modo que as placas cerâmicas são separadas em pilhas homogêneas, embaladas e paletizadas automaticamente. Infelizmente, os avanços da automação na indústria cerâmica têm causado ao longo dos anos a eliminação de milhares de postos de trabalho.

Uma representação esquemática de uma unidade industrial para a produção de revestimentos cerâmicos esmaltados é mostrada em anexo.

3.7 MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas deverão ser selecionadas em função das propriedades do produto que se deseja fabricar, do que decorrerão as características do processo de fabricação. De modo geral, as matérias-primas se dividem em dois grandes grupos: materiais plásticos e materiais não-plásticos.

3.7.1 Materiais plásticos - argilas

Neste trabalho, o termo argila é empregado para designar um material inorgânico, natural, de grão fino e aspecto terroso, que adquire um comportamento plástico quando adiciona-se uma certa quantidade de água. Sob a análise de raios X, a argila demonstra estar constituída predominantemente por um grupo de substâncias cristalinas denominadas minerais da argila que, em essência, são silicatos (filossilicatos) aluminíticos hidratados. Em alguns deles, o alumínio pode estar parcialmente substituído por magnésio ou ferro, podendo estar presentes como constituintes fundamentais os elementos alcalinos e alcalinos terrosos.

Dentre os argilominerais destacam-se a caulinita, a ilita, a montmorilonita e a clorita, normalmente acompanhados de outros minerais como: quartzo, carbonatos, feldspatos, micas, sais solúveis, matéria orgânica e outros resíduos carbonosos.

A estrutura das argilas, identificada por difração de raios X, s caracteriza pela superposição de folhas compostas de camadas tetraédricas de $(Si_2O_5)^{-2}$ e de camadas octaédricas de brucita Mg(OH)₂ ou de gibsita Al(OH)₃, podendo estas últimas conter entre elas cátions como K⁺, Na⁺ e Ca⁺.

Os materiais plásticos, incluindo as argilas, podem desempenhar as seguintes funções na massa cerâmica:

 Plastificante. Como matéria-prima plástica, as argilas atuam como suspensivos, facilitam a conformação do corpo cerâmico e proporcionam a resistência mecânica necessária à sua manipulação. Aporte de óxidos. Como material argiloso, aportam óxidos de sílica e alumina que, em dadas circunstâncias, tomam parte na fase vítrea ou formam fases vítreas (mulita) por si mesmos ou por reação com outros óxidos (anortita).

3.7.2 Materiais não-plásticos

3.7.2.1 Feldspatos

Os feldspatos são silicatos de alumínio com potássio, sódio e cálcio, e por vezes bário, com diferentes tipos de soluções sólidas e diversos graus de ordenamento, cujos termos extremos são: albita (NaAlSi₃O₈), anortita (CaAl₂Si₃O₈), ortoclásio (KalSi₃O₈) de menor importância. O grupo dos feldspatos pertence à classe dos tectosilicatos, cuja característica principal é a estrutura formada pelo enlace de tetraedros AlO₄ com tetraedros SiO₄, compartilhando oxigênios para formar uma armação tridimensional (tectos).

Os feldspatos raramente se apresentam puros, geralmente estão sob a forma de cristais mistos, cuja fórmula estequiométrica geral é AT4O8 (onde T = Si + AI e A é o cátion alcalino ou alcalino terroso). De acordo com o cátion A e da relação Si/AI, os feldspatos são divididos em dois grandes grupos:

- Feldspatos alcalinos (A = Na, K; Al/Si = 1/3)
- Plagioclásios (A = Na, Ca; Al/Si entre 1/3 e 1)

Deste modo, os feldspatos podem ser considerados como soluções sólidas de ortoclásio (Or), albita (Ab) e anortita (An), cujas composições podem ser expressas em função do sistema por eles formado, Figura 3.6.



FIGURA 3.6 – Composição dos feldspatos, segundo Hurlburt e Klein.

A série compreendida entre o feldspato potássico e ortoclásio e o feldspato sódico albita, reflete as relações de miscibilidade no estado sólido, cujos terrmos são: microclínio (Or₁₀₀₋₉₅Ab₀₋₅), ortoclásio (Or₁₀₀₋₈₅Ab₀₋₁₅), sanidina (Or₁₀₀₋₄₀Ab₀₋₆₀) e anortoclásio (Or₄₀₋₁₀Ab₆₀₋₉₀).

Já a série compreendida entre feldspato sódico albita e o feldspato cálcico anortita, é denominada série dos plagioclásios ou calco sódicos. Formam uma série isomórfica cujos termos são: albita (Ab₁₀₀₋₈₀Ab₀₋₁₀), oligoclásio (Ab₉₀₋₇₀Ab₁₀₋₃₀), andesina (Ab₇₀₋₅₀Ab₃₀₋₅₀), labradorita (Ab₅₀₋₃₀Ab₅₀₋₇₀), bitownita (Ab₃₀₋₁₀Ab₇₀₋₉₀), anortita (Ab₁₀₋₀Ab₉₀₋₁₀₀).

Do ponto de vista da indústria cerâmica, os feldspatos alcalinos são mais importantes do que os plagioclásios, por serem os portadores de elementos alcalinos por excelência.

Os feldspatos podem desempenhar as seguintes funções na massa cerâmica:

- Desplastificante. Aumenta a permeabilidade facilitando a secagem e a desgaseificação durante a queima. Melhora a compactação a verde e diminui a retração de queima.
- Fundente. Formam fase vítrea, diminuindo a temperatura de queima necessária para alcançar a porosidade.

3.7.2.2 Areias silicosas e feldspáticas

As areias silicosas e feldspáticas são adicionadas a massas cerâmicas para desempenharem funções como:

- Desplastificante. Como no caso dos feldspatos, aumentam a permeabilidade e melhoram a compactação. Facilitam a defloculação, porém, em excesso, reduzem a resistência mecânica a seco e queimado.
- Aumentam o coeficiente de dilatação. Nas massas cerâmicas para pisos e revestimentos, normalmente só uma pequena proporção entra na fase vítrea, mantendo-se como quartzo de alto coeficiente de dilatação.

3.7.2.3 Carbonatos

Os carbonatos presentes na massa cerâmica podem desempenhar as seguintes funções

 Desplastificante. A presença de carbonatos de cálcio e magnésio, normalmente de granulometria fina, embora não melhore a compactação a verde, reduz a plasticidade da composição. Aporte de CaO e MgO. Para reagir com os minerais argilosos e formar fases cristalinas estáveis e de coeficiente de dilatação superior.

3.7.2.4 Talco

Os talcos nas massas cerâmicas desempenhem funções como:

- Desplastificante. Embora normalmente seja introduzido na composição, em pequena proporção, seus efeitos sobre as propriedades da placa cerâmica crua, são limitados.
- Fundente. Com os óxidos alcalinos, normalmente forma eutéticos de fusão que diminuem a temperatura de queima necessária para alcançar a porosidade desejada ou aumenta a resistência mecânica da placa cerâmica queimada.

3.7.2.5 Chamotas

As chamotas são adicionadas às massas cerâmicas para atuarem como:

- Desplastificante. Geralmente apresentam granulometria grosseira para facilitar a secagem e desgaseificação, e diminuem as retrações de secagem e queima.
- Inerte. No processo de vitrificação atua como material inerte dando consistência estrutural à placa cerâmica queimada.

3.7.3 Esmaltes

Na tecnologia cerâmica, o termo "esmalte" é usado para conceituar o pó ou a suspensão aquosa de fritas e outros materiais finamente moídos, aplicada sobre o corpo cerâmico sob a forma de uma fina camada que funde a alta temperatura durante o processo de queima. O resultado da fusão da camada de esmalte é uma superfície vítrea com características próprias e particulares da composição do esmalte. Uma frita cerâmica é um vidro por vezes complexo, quase sempre não perfeitamente homogêneo, que sofreu um processo rápido de fusão e um brusco resfriamento (Tozzi, 1992).

Embora o vidro seja um material conhecido e produzido há séculos, o fenômeno da formação de compostos com estrutura vítrea, ainda não é suficientemente claro em todos os seus aspectos, uma vez que é difícil obter-se informações detalhadas sobre a estrutura dos líquidos de que derivam. A ASTM - *American Society for Testing Materials* propôs a seguinte definição de vidro: "Vidro é um produto inorgânico de fusão, o qual foi resfriado a um estado sólido sem cristalização".

3.7.3.1 O estado vítreo

A pesquisa macro e microestrutural do ordenamento do estado vítreo, conduzida por meio de vários métodos como microscopia ótica, difração de raios X, microscopia eletrônica, associada a resultados experimentais, foi desenvolvida principalmente a partir de modelos estabelecidos com base em várias considerações.

Um primeiro critério, essencialmente empírico, delineado por W.M. Goldschmidt (1926), que determinava a possibilidade de um determinado óxido formar um vidro, com base na relação entre os raios iônicos do cátion e do oxigênio, foi seguido da hipótese de Zachariasen (Matthes, 1985) sobre a natureza da estrutura vítrea, que resultou universalmente aceita e de enorme influência nas pesquisas posteriores.

Segundo as considerações de Zachariasen (Matthes, 1985), as forças interatômicas do vidro e do cristal correspondente, devem ser similares, uma vez que são semelhantes as propriedades mecânicas das duas formas. Deste modo, também no vidro os átomos devem formar retículos tridimensionais mas não simétricos e periódicos, conforme demonstram os espectros de difração de raios X.

Devido à distribuição desordenada dos átomos no retículo, resulta que as ligações cátion-oxigênio não devem todas possuir a mesma força e por isso, ao invés de um ponto de fusão bem definido como nos cristais, com o completo

colapso do retículo cristalino, no vidro tem-se uma ruptura gradual das ligações acompanhada de uma diminuição da viscosidade do material, apontando então, para um intervalo de temperatura de fusão.

Em um cristal, a energia interna depende de sua estrutura, ou por outra, da natureza dos poliedros de oxigênio que se formam ao redor de um cátion central (isto é, do número de coordenação que essencialmente depende da relação dos raios) e também do modo como estes poliedros estão ligados entre si.

Conforme Zachariasen, os vidros possuem uma "ordem a curto alcance". Nos cristais, as unidades estruturais, tetraedros SiO₄, estão dispostas formando rede regular. Nos vidros, porém, existem distorções dos ângulos de ligação que dispõem as unidades estruturais de modo não periódico, conforme mostrado na Figura 3.7.

A estrutura desordenada é responsável pela característica física fundamental dos vidros: a isotropia. Isto significa que, ao contrário da maioria dos cristais, as propriedades físicas de um vidro podem ser descritas como grandezas escalares, isto é, independentemente da direção em que venham a ser medidas (Siti, 1995).



FIGURA 3.7 - Estrutura de um vidro de base sílica (Siti, 1995).

Os cátions presentes na estrutura dos vidros podem ser classificados segundo a tendência dos respectivos óxidos formarem vidro, em:

- Formadores de Retículo. Localizam-se no centro dos poliedros de coordenação, e se caracterizam pelo pequeno raio iônico e elevada força de ligação (> 80 Kcal/mol);
- Modificadores de Retículo. Situam-se nos espaços vazios da estrutura, entre os poliedros de coordenação, possuem grandes dimensões e baixa força de ligação (< 60 Kcal/mol);
- Intermediários. Possuem dimensões e força de ligação intermediárias, e podem assumir funções seja de formadores, seja de modificadores de retículo.

Mais do que diferentes valores da força de ligação, definida como a relação entre a energia de dissociação do óxido e o número de coordenação do cátion, íons formadores e modificadores se diferenciam também por uma diferente força de campo iônico. Esta é entendida como relação entre a valência de um íon e o quadrado de seu raio (Tabela 3.1 e Tabela 3.2) (Siti, 1995).

Íons nos óxidos	NC dos cátions	Energia de dissociação dos óxidos (kcal/mol)	Força de ligação (kcal/mol)	
	Modificadores			
La	7	406	58	
Sn	6	278	46	
Pb	6	232	39	
Mg	6	222	37	
Li	4	144	36	
Pb	4	145	36	
Zn	4	145	36	
Ba	8	260	33	
Ca	8	257	32	
Cd	4	119	30	
Na	6	120	20	
Cd	6	119	20	
К	9	115	113	
Intermediários				
Ti	6	435	73	
Zn	2	144	72	
Pb	2	145	73	
AI	6	317-402	53-67	
Be	4	250	63	
Zr	8	485	61	
Ca	Z	119	60	
P	Pormado	256	110	
Si	4	424	106	
AI	4	402-317	101-79	
В	4	356	89	
Р	4	442	111-88	
Sb	4	339	85-68	
Zr	6	485	81	

TABELA 3.1 – Forças de ligação dos óxidos nos vidros.

TABELA 3.2 - Força de campo e raio iônico de diferentes cátions.

Íons	Força de campo	Raio iônico (A)		
	Modificadores			
Mg ²⁺	4,7	0,65		
Li⁺	2,78	0,6		
Ca ²⁺	2,04	0,99		
Na⁺	1,11	0,95		
Ba ²⁺	1,1	1,35		
K⁺	0,57	1,33		
Intermediários				
Be ²⁺	20,8	0,31		
Al ³⁺	12	0,5		
Ti ⁴⁺	8,7	0,68		
Zr ⁴⁺	6,3	0,8		
Formadores				
B ³⁺	75	0,2		
P ⁵⁺	43,2	0,34		
Si ⁴⁺	23,8	0,41		
As ⁵⁺	22,6	0,47		

3.7.3.2 Fritas

Muito embora a produção de fritas tenha um processo e equipamentos com características substancialmente diferentes daquelas para a produção de vidros verdadeiros, comerciais, os fundamentos do estado vítreo são os mesmos, daí ser a frita também considerada como um vidro.

A Figura 3.8 esquematiza o processo de obtenção de fritas. Uma mistura seca dos diversos componentes da frita é introduzida no forno e levada à completa fusão, e então, a massa fundida é vertida em água onde, pelo brusco resfriamento, a massa vítrea fundida se solidifica e fratura simultaneamente, adquirindo uma notável friabilidade (SITI, 1995). Deste modo, são tratados os componentes do esmalte solúveis em água, transformando-os por meio da alta temperatura de fusão (1000°C a 1550°C), em compostos insolúveis.



FIGURA 3.8 - Processo de obtenção de fritas (SITI, 1995).

A razão principal do emprego de fritas para a preparação de esmaltes reside no fato de que estes compostos são um meio insubstituível para a obtenção de esmaltes vitrificáveis nas temperaturas normais de queima dos produtos cerâmicos, uma vez que a frita matura mais rapidamente e à temperatura mais baixa do que aquela da mistura não fundida, e sem ter que

recorrer-se a compostos solúveis de difícil emprego com as técnicas normais de esmaltação a úmido (Tozzi, 1992).

O termo "fritagem" indica o processo de obtenção de um produto vítreo insolúvel, a partir da mistura de compostos de natureza diversa, fundida e resfriada bruscamente em água.

Em uma mistura para fritas, tem-se compostos de baixa temperatura de fusão que contribuem para a formação da primeira fase vítrea, como ácido bórico, boratos, mínio, nitratos e carbonatos alcalinos, os quais aceleram a fusão dos materiais feldspáticos e favorecem a dissolução dos compostos contendo óxidos modificadores de retículo, como os alcalino-terrosos ou o óxido de zinco, e compostos mais refratários que se dissolvem lentamente no fundido em formação, como o quartzo, o silicato de zircônio ou o óxido de alumínio.

No processo de fritagem, uma variável de grande importância é a superfície específica dos grãos dos compostos que vão dar origem à frita. Uma frita e seu correspondente esmalte apresentam características físicas que podem ser medidas experimentalmente: i) expansão térmica; ii) peso específico; iii) Índice de refração; iv) módulo de elasticidade; v) dureza superficial; vi) brilho; vii) tensão superficial; viii) viscosidade; ix) fusibilidade e x) reflectância.

Algumas destas características são simples e de rápida determinação, enquanto que outras apresentam dificuldades de mensuração sobretudo quando se tenta defini-la em uma situação real, isto é, na frita moída e aplicada sobre o corpo cerâmico (Tozzi, 1992).

As fritas cerâmicas compreendem uma ampla gama de composições, função das matérias-primas empregadas na sua obtenção:

- Fontes de óxidos ácidos: sílica (SiO₂), anidrido bórico (B₂O₃), ácido bórico (H₃BO₃), Colemanita (2CaO.3B₂O₃.5H₂O);
- Fontes de óxidos básicos: carbonato de lítio (Li₂CO₃), carbonato de sódio (Na₂CO₃), nitrato de potássio (K₂NO₃), litargírio (PbO), mínio (Pb₃O₄), carbonato de cálcio (CaCO₃);
- Fontes de óxidos ácidos e básicos: feldspatos, rochas vulcânicas: nefelina sienito, sienito, riolito, andesito, basalto, granitos;

- Fontes de óxidos anfóteros: alumina (Al₂O₃), caulim, argilas.
- Fontes de óxidos opacificantes: óxido estânico (SnO₂), óxido de zircônio (ZrO₂), silicato de zircônio (ZrSiO₂), bióxido de titânio (TiO₂), fosfato de cálcio (3CaO.P₂O₅)

3.7.3.3 A produção de esmaltes

Os esmaltes, sob a forma de suspensão aquosa, são preparados em moinhos de bolas, tipo Alsing (Figura 3.9), de pequenas dimensões, nos quais as matérias-primas (fritas, aditivos, corantes e água) são moídas a úmido (38 a 45% de água) nos percentuais estabelecidos pela formulação, até atingirem os valores de resíduo aceitáveis. O controle do resíduo é executado durante a moagem, sobre uma quantidade de 100 g de esmalte seco, em uma peneira de malha 40 #.





FIGURA 3.9 - Esquema do moinho de esmaltes (SACMI, 1986).

Após a moagem, o esmalte é descarregado em recipiente de armazenagem, passando através de peneira vibratória de malha larga (70 a 100 #) e eventualmente também através de deferrizadores magnéticos. Nestes recipientes dotados de agitadores para eliminar eventuais bolhas de ar presentes na suspensão, o esmalte permanece um certo período para estabilizar a temperatura e fazer-se eventuais correções de densidade e viscosidade.

A densidade é medida com um picnômetro e expressa em grama/litro e menos freqüentemente, em graus Baumè (Be). A viscosidade, por sua vez, é medida com um viscosímetro tipo Broksfield ou Copo Ford, que é o mais empregado, e expressa em centipoise ou graus Engler, para o Copo Ford.

Uma vez estabilizada a temperatura e acertados os parâmetros de densidade e viscosidade, o esmalte é conduzido para as linhas de esmaltação onde, antes de alimentar as vascas, passa por mais um peneiramento.

3.8 FORMULAÇÃO DE MASSAS CERÂMICAS

A decisão de se produzir uma determinada placa cerâmica é fruto de uma série de fatores, dentre os quais pode-se citar: disponibilidades e tipos de matérias-primas que comporão a massa cerâmica (materiais plásticos e não-plásticos); o processo de conformação; as condições de secagem dos corpos cerâmicos; o processo de esmaltação e o processo de queima. Assim, a massa cerâmica é a determinante de todo o processo industrial a ser adotado, desde a determinação do processo de moagem (a formulação da massa cerâmica irá determinar a adoção do processo de moagem: via seca ou via úmida) e é a sua composição mineralógica e química que definem a cor de queima, a sua trabalhabilidade a verde e a seco, a curva de queima do corpo cerâmico e a própria aplicação final do produto acabado.

Toda massa cerâmica deve apresentar um conjunto de características que incluem: i) baixa retração de secagem; ii) baixa perda ao fogo; iii) baixa retração de queima; iv) boa permeabilidade no pré-aquecimento para liberação dos gases; v) expansão térmica uniforme e de preferência baixa para aumentar a resistência ao choque térmico; vi) alta velocidade de vitrificação e outras reações físico-

químicas presentes durante o patamar de queima; vii) alta difusividade térmica (Bull, 1982; Harms, 1974; Verduch, 1984).

Deste conjunto de características das matérias-primas tradicionais, apenas a difusividade térmica não é passível de melhorias significativas (Harms, 1974; Tozzi, 1992), as demais características podem ser melhoradas de vários modos. Os mais estudados são: i) eliminação do quartzo ou redução de sua partícula de modo que se dissolva mais rapidamente na fase líquida; ii) aumento da quantidade de fundentes ou de minerais contendo elementos alcalinos e alcalino terrosos para aumentar a quantidade e/ou velocidade de formação de fase líquida, acelerando as reações físico-químicas de alta temperatura e contribuindo para a redução da perda ao fogo e quebra no resfriamento; iii) introdução de materiais inertes como fases pré-calcinadas (chamota); iv) modificação do empacotamento das partículas; (Harms, 1974; Mortel, 1977).

Isto posto, as matérias-primas deverão ser selecionadas em função das propriedades do produto que se deseja fabricar, influenciando então os parâmetros do processo de fabricação em si.

3.9 CLASSIFICAÇÃO DOS PRODUTOS CERÂMICOS - ABNT

Em 1997, a ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, com base nas normas ISO 10545 - 1 a 17 e ISO 13006, estabeleceu a norma NBR 13817, classificando as placas cerâmicas para revestimentos, segundo os seguintes critérios:

- esmaltados (GL) e não esmaltados (UGL);
- métodos de fabricação (por exemplo: extrudado (A), prensado (B) e outros (C);
- grupos de absorção de água;
- classes de resistência à abrasão superficial, em número de 5;
- classes de resistência ao manchamento, em número de 5;
- classes de resistência ao ataque de agentes químicos, em número de 3.

Em termos de absorção de água, as placas cerâmicas para revestimento estão agrupadas conforme a Tabela 3.3:

GRUPOS	ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)
la	$0 < ABS \leq 0,5$
lb	0,5 < ABS ≤ 3,0
lla	$3,0 < ABS \leq 6,0$
llb	$6,0 < ABS \le 10,0$
	ABS acima de 10,0

TABELA 3.3 - Grupos de absorção de água na classificação de produtos cerâmicos de acordo com a norma NBR 13817

Ainda de acordo com a norma, a especificação da placa cerâmica deve contemplar um código constituído pelo método de fabricação A, B ou C, acrescido dos grupos de absorção I, II ou III, utilizando subgrupos a ou b, como mostrado na Tabela 3.4.

TABELA 3.4 - Codificação dos grupos de absorção de água em função dos métodos de fabricação

ABSORÇÃO	MÉTODOS DE FABRICAÇÃO		
DE ÁGUA (%)	EXTRUDADO (A)	PRENSADO (B)	OUTROS (C)
$ABS \le 0,5$	AI	Bla	CI
$0,5 \ge ABS \le 3$		Blb	
$3 \ge ABS \le 6$	Alla	Blla	Clla
$6 \ge ABS \le 10$	Allb	Bllb	Clib
ABS > 10	AIII	BIII	CIII

Tratando-se de placas cerâmicas prensadas e esmaltadas, significa que o produto deve estar enquadrado no grupo B de absorção de água.

Toda empresa produtora de placas cerâmicas prensadas e esmaltadas está constantemente testando os seus produtos quanto à classe de absorção em que estão enquadrados, já que esta informação deve constar na embalagem e é fator de garantia legal para os efeitos da norma.

3.9.1 Características físicas e químicas dos revestimentos

Um revestimento cerâmico esmaltado constitui-se do corpo cerâmico e de uma cobertura impermeável que é o esmalte. Os parâmetros físicos e químicos, que caracterizam uma placa cerâmica, resultam de atributos do corpo cerâmico e do esmalte, isto é, algumas características estão ligadas ao corpo cerâmico e outras dizem respeito exclusivamente ao esmalte.

Deste modo, a ABNT, com base na norma ISO, editou em abril de 1997 a NBR 13818 - Especificação e métodos de ensaios para placas cerâmicas -, que determina o conjunto de características que as placas cerâmicas para revestimentos devem apresentar. As características físicas e químicas das placas cerâmicas indicadas "Para todos os usos" são apresentadas a seguir.

3.9.1.1 Absorção de água (ABS)

É o quociente entre a massa de água absorvida pelo corpo-de-prova (Mf -Mi), expressa em gramas, e a massa do corpo-de-prova seco (Mi), conforme a Equação 3.1. É expressa percentualmente e sua determinação deve ser executada consoante o ensaio preconizado na norma NBR 13818.

$$ABS = [(Mf - Mi)/Mi] \times 100$$
 (3.1)

Esta característica física diz respeito exclusivamente ao corpo cerâmico e é determinante na aplicação ou uso da placa cerâmica.

A absorção de água é uma indicação do grau de porosidade e compactação do corpo cerâmico que guarda estreita relação com a maior ou menor presença de fase vítrea.

Pode-se afirmar que um baixo índice de absorção é uma meta perseguida ou mantida pelas empresas produtoras de placas cerâmicas para revestimento de pisos, fachadas externas e alguns usos específicos.

3.9.1.2 Carga de ruptura e módulo de resistência à flexão

A carga de ruptura (CR) é uma característica da placa cerâmica em si, o que significa que uma placa cerâmica com maior espessura do que outra de mesma massa ou composição química, apresenta uma carga maior. É uma característica relevante para o uso, e é calculada segundo a Equação 3.2.

$$CR = (F \times L)/b \tag{3.2}$$

onde:

CR = carga de ruptura, em newtons;

F = força de ruptura, em newtons;

L = distância entre as barras de apoio, em mm;

b = largura do corpo-de-prova ao longo da ruptura após o ensaio, em mm.

O Módulo de Resistência à Flexão (MRF) é uma característica da peça cerâmica. Sua determinação é feita através de ensaio normatizado e calculado pela Equação 3.3.

MRF =
$$(3F \times L)/(2b \times e^{2}_{min})$$
 (3.3)

onde:

MRF = é o módulo de resistência à flexão, em MPa;

e²_{min} = espessura mínima do corpo-de-prova, em mm;

F = força de ruptura, em N;

L = distância entre as barras de apoio, em mm;

b = largura do corpo-de-prova ao longo da ruptura após o ensaio, em mm.

3.9.1.3 Resistência à abrasão superficial

É uma característica diretamente vinculada ao esmalte de cobertura do corpo cerâmico. O ensaio, normatizado para o mundo todo, foi desenvolvido pelo *Porcelain Enamel Institute* (P.E.I.), sediado nos EUA. Em linhas gerais, o método consiste em fazer girar um aparelho que põe em contato a superfície esmaltada da placa cerâmica com pequenas esferas de aço de diferentes diâmetros, juntamente com uma solução abrasiva. Após um determinado número de giros, registrado pelo aparelho, observa-se o grau de abrasão (desgaste) da superfície esmaltada. A combinação do número de giros do aparelho e a abrasão da superfície esmaltada, resulta na classe de abrasão em que a placa cerâmica fica enquadrada, e é fator determinante na área de aplicação da placa cerâmica. A Tabela 3.5, lista as classes de abrasão e respectivos ciclos.

ESTAGIOS DE ABRASÃO	CLASSE DE ABRASÃO	
CICLOS	PEI	
100	0	
150	1	
600	2	
750, 1500	3	
2100, 6000, 12000	4	
> 12000	5	

I ABELA 3.3 - Estadios de adrasão segundo ensaio P	Estágios de abrasão segundo el	ensaio PEI
--	--------------------------------	------------

3.9.1.4 Resistência ao gretamento

O gretamento é uma fissura capilar limitada à camada esmaltada da placa cerâmica, e que assume aspectos como os da Figura 3.10.

O gretamento resulta de uma diferença entre os coeficientes de dilatação linear do esmalte e do corpo da placa cerâmica. Uma retração ou expansão do corpo cerâmico não adequadamente acompanhada pelo esmalte, desenvolve tensões que rompem a cobertura vitrificada da placa cerâmica. A expansão por umidade do corpo cerâmico é a causa preponderante do gretamento.







Placas cerâmicas com superfície monocolor





Placas cerâmicas decoradas









Placas cerâmicas com superfície em relevo

FIGURA 3.10 - Aspectos do gretamento em revestimentos cerâmicos (NBR 13818, 1997).

Também denominada dilatação higroscópica, é o aumento de dimensões da placa cerâmica após o processo de hidratação. A dilatação é um fenômeno físico presente na construção civil. Nas placas cerâmicas, a dilatação é devida basicamente a duas causas: uma, à variação térmica (calor e frio) e que é reversível, outra, é devida à hidratação, e é irreversível e objeto de preocupação da indústria cerâmica. A expressão dos resultados do ensaio normatizado é dada pela Equação 3.4.

$$EU = (I_{f} - I_{0})/I_{0} \times 100$$
(3.4)

onde:

EU = expansão por umidade, em mm/mm;

l₀ = medida da dimensão inicial, antes do ensaio, em mm;

l_f = medida da dimensão após o ensaio, em mm.

3.9.1.6 Resistência ao manchamento

A resistência ao manchamento diz respeito à menor ou maior possibilidade de remoção de manchas da superfície esmaltada da placa cerâmica. O ensaio normatizado especifica os agentes manchantes e os agentes de limpeza a serem empregados na remoção das manchas. A facilidade desta limpeza dispõe as placas cerâmicas em 5 classes, assim distribuídas:

- Classe 5: máxima facilidade de remoção de manchas;
- Classes 2, 3 e 4: possibilidade de remoção de machas conforme o agente aplicado e o produto de limpeza utilizado;
- Classe 1: impossibilidade de remover a mancha.

3.9.1.7 Resistência ao ataque químico

É a resistência da superfície esmaltada da placa cerâmica ao ataque de ácidos e álcalis de baixa concentração, produtos de uso doméstico. O ensaio normatizado especifica os ácidos e álcalis e respectivas concentrações, aparelhagem e procedimentos, e classifica as placas cerâmicas esmaltadas em ordem decrescente de resistência ao ataque químico, em A, B e C. Os resultados dos ensaios são expressos de acordo com as concentrações dos produtos químicos adotados.

3.10 O EMPREGO DE ROCHAS FELDSPÁTICAS NA INDÚSTRIA CERÂMICA

O conhecimento amplo das rochas está baseado em uma classificação simplificada de sua gênese, tendo em vista os processos físico-químicos fundamentais atuantes, assim disposta:

- Rochas de origem magmática (intrusivas e efusivas);
- Rochas de origem sedimentar;
- Rochas de origem metamórfica.

Os processos físico-químicos guardam uma estreita relação entre si de modo a constituírem um ciclo petrogenético ao qual, de modo mais ou menos completo, estão submetidas todas as rochas terrestres, e sintetizados na Figura 3.11.

CICLO_PETROGENÉTICO



FIGURA 3.11 – Ciclo Petrogenético.

Por rocha, entende-se "um agregado natural de um ou mais minerais, por vezes também de substâncias não cristalinas de origem inorgânica, constituindo uma massa geologicamente independente". Por mineral, compreende-se "um sólido cristalino formado mediante um processo inorgânico natural, constituído de um elemento ou combinação de elementos, quimicamente definida" (Dana e Hurlbut, 1960).

Ao escopo deste trabalho interessa mais de perto as rochas de origem magmática. Estas rochas, também denominadas de rochas ígneas, são o produto final do processo de consolidação de uma massa fundida denominado magma, de composição essencialmente silicatada e rica em elementos voláteis, formada em profundidade.

Num sentido amplo podemos afirmar que quando a cristalização do magma se deu em condições mais ou menos profundas, tem lugar a formação de rochas plutônicas (ou intrusivas) hipoabissais (ou filonianas). Contudo, se o magma atinge a superfície da crosta terrestre no estado fundido, originam-se as rochas vulcânicas (ou efusivas).

3.10.1 Classificação das rochas magmáticas

As rochas magmáticas podem ser classificadas sob o aspecto químico, mineralógico ou geológico de formação, ao qual correspondem condições diferentes de pressão e temperatura, as rochas magmáticas distinguem-se em:

- a) intrusivas (ou plutônicas), formadas em profundidade, cristalizadaas lentamente, sem emissão de fluidos magmáticos;
- b) hipoabissais (ou filonianas), cristalizadas em profundidades intermediárias, de modo rápido, sob uma pressão que permite a saída de alguns fluidos magmáticos;
- c) efusivas (ou vulcânicas), cristalizadas na superfície, sob pressão atmosférica, o que permite uma desgaseificação e resfriamento muito rápidos, com conseqüente formação de uma fase vítrea.

Tanto as rochas intrusivas quanto as efusivas, são classificados d acordo com um critério modal que é rigoroso para as primeiras e híbrido para as segundas (químico-mineralógico) face a presença de fase vítrea.

A classificação modal internacional das rochas magmáticas intrusivas e efusivas, baseia-se no índice de cor M (percentual volumétrico de minerais coloridos, compreendendo também aqueles opacos e não silicatados, como os carbonatos). Assim:

23

- todas as rochas com M>90 (isto é, contendo acima de 90% de minerais escuros) são denominadas ultramáficas (campo 16 da Figura 3.12);
- aquela rochas com M<90 são classificadas com base no percentual relativo dos três componentes: feldspato alcalino A (ortoclásio, microclínico, sanidina, albita, etc.), plagioclásio P (oligoclásio, etc. até anortita) e, conforme o caso, quartzo Q, ou também feldspatóide F (nefelina, leucita, analcima, sodalita, etc.).

A cada campo assim definido, corresponde um nome, ao qual pode ser acrescentado um adjetivo baseado em um ou mais minerais característicos, ou sobre o alto (melano-) ou baixo (leuco-) índice colorimétrico observado.



FIGURA 3.12 - Classificação e nomenclatura das rochas plutônicas com base na composição mineralógica modal, preconizada pela IUGS, 1973. A descrição da figura é dada abaixo:

- 1a Quartzito
- 1b Rochas Granitóides Quartzíticas
- 2 Granito e feldspatos alcalinos
- 3 Granito
- 4 Granodiorito
- 5 Tonalito
- 6 Sienito e feldspatos alcalinos
- 7 Sienito
- 8 Monzonito
- 9 Monzodiorito/Monzogabro
- 10 Diorito/Gabro/Anortosito
- 11 Sienito a foides (Sienito nefelínico, etc.) 9'- Monzodiorito e Monzogabro com foides
- 12 Monzosienito a foides

- 13 Monzodiorito e Monzagabro a foides
- 14 Diorito e Gabro a foides
- 15 Foiditos
- 6* Sienito quartzífero e feldspato alcalino
- 7* Sienito guartzífero
- 8* Monzonito guartzífero
- 9* Monzonitp e Monzogbro quartzífero
- 10* Diorito, Gabro e Anortosito quartzífero
- 6' Sienito a feldspato
- 7' Sienito com foides
- 8' Monzonito com foides
- 10' Diorito e gaibro com foides

Assim pois, a rocha objeto deste estudo, enquadra-se no campo 6 da Figura 3.12. Isto é, trata-se de uma rocha magmática intrusiva, leucocrática, onde o feldspato alcalino predominante é o ortoclásio. Trata-se, então, de um Sienito Alcalino. Daí o interesse no seu aproveitamento como fonte de feldspatos.

Embora os feldspatos sejam empregados na indústria cerâmica em quantidade inferior a do quartzo, sua importância é grande, uma vez que são o fundente universalmente empregado em todos os tipos de produtos cerâmicos (Ravaglioli, 1989).

Na terminologia comercial, existe um certo grau de imprecisão ao definir as matérias-primas feldspáticas, já que o termo feldspato compreende desde substâncias com pureza mineralógica elevada, até misturas de feldspatos com notáveis quantidades de quartzo e outros minerais. Contudo, devido ao seu baixo custo e por serem uma das poucas fontes de compostos alcalinos insolúveis em água, são os fundentes mais empregados nas massas cerâmicas e fritas. Nas massas cerâmicas, facilitam a formação de uma quantidade suficiente de fase vítrea de viscosidade adequada, que assegura a vitrificação das placas cerâmicas bem como sua consistência e indeformabilidade durante o processo de queima. Nas fritas, são a fonte principal de óxidos básicos e ácidos (Barba, 1997).

De certo modo, pode-se afirmar que os feldspatos são os minerais mais abundantes nas rochas eruptivas. Sua granulometria fina e sua íntima relação com outros minerais, tornam difícil a sua separação para aproveitamento industrial. Portanto, a maior parte das rochas não pode ser utilizada como fonte comercial de feldspato.

As rochas mais importantes como fontes de feldspatos, são os pegmatitos, aplitos, riolitos, nefelina sienitos, sienitos, granitos e areias feldspáticas.

A obtenção de feldspato a partir de rochas com baixo conteúdo de minerais ferromagnesianos, como é o caso dos pegmatitos, é relativamente simples, desde uma separação manual na jazida, até um processo de separação magnética, proporcionando feldspatos de boa qualidade e em condições de uso na indústria cerâmica. O problema surge quando, pelo esgotamento destes jazimentos ou a sua completa ausência, faz-se necessária a exploração de outras rochas mais abundantes, porém, de menor qualidade. É a situação em que se depara o Rio Grande do Sul. A ausência de pegmatitos no quadro geológico do Estado, aponta

para o aproveitamento de uma rocha feldspática abundante e de processamento relativamente simples.

3.10.2 Processos de obtenção de feldspatos

Antigamente, as rochas extraídas dos pegmatitos eram inspecionadas visualmente e os cristais de feldspato selecionados manualmente. Posteriormente, a introdução da classificação diferencial permitiu separar por peneiramento, as placas maiores de mica (retidos), dos fragmentos menores de feldspato e quartzo, passantes. Seguia-se uma separação magnética para extrair a mica ferrífera, restando um concentrado de feldspato e quartzo (Barba, 1997).

A Figura 3.13 esquematiza um processo típico de obtenção de feldspato de pegmatito.



FIGURA 3.13 - Processo típico de obtenção de feldspato (Barba, 1997).

A rocha desmontada passa por uma britagem primária, seguida de uma britagem secundária e uma separação por peneiramento, que classifica o feldspato por tamanhos. As frações de melhor qualidade são secadas, peneiradas e moídas por via seca em moinho de barras, no sistema de bateladas. O material descarregado dos moinhos passa por separadores magnéticos de baixa e alta intensidade para deferrização, e segue para novo peneiramento. O material passante segue para os moinhos de bolas, para a moagem fina. O material retido, retorna ao moinho de barras. O material descarregado do moinho de bolas, segue para turbociclones ou ciclones estáticos, para a classificação final nas diversas granulometrias (Barba, 1997).

A necessidade de se obter feldspatos com maior grau de pureza, sobretudo a partir de rochas feldspáticas portadoras de quartzo e/ou minerais ferromagnesianos, conduziu a melhorias no processo de beneficiamento, notadamente com a introdução das técnicas de flotação. Estas técnicas estão fundamentadas no emprego de reagentes que modificam a tensão superficial dos diversos elementos a separar. Estes reagentes, em função do papel que desempenham durante o processo de flotação, classificam-se em três tipos: i) depressores; ii) coletores; iii) espumantes.

Os depressores, ou modificadores, são substâncias que reagem com a superfície do material reduzindo sua tensão superficial, favorecendo sua umidificação e posterior sedimentação. Já os espumantes são substâncias tensoativas, com estrutura polar-não polar, que promovem a formação de espuma persistente. Finalmente, os coletores são adsorvidos pelas partículas, formando uma película hidrófoba que facilita a união destas às bolhas de ar, enriquecendo deste modo a espuma, em um determinado mineral (Barba, 1997).

As grandes limitações no beneficiamento de feldspatos, de um lado, é a ausência de técnicas econômicas para eliminar dos cristais de feldspato, íons indesejáveis, como o Fe⁺³, OH⁻ e compostos de nitrogênio. Por outro lado, os feldspatos, por formarem série isomórfica, tornam impossível a obtenção de feldspato sódico e potássico, livres em K e Na respectivamente.

A Figura 3.14 ilustra o fluxograma do processo de tratamento e beneficiamento de feldspato por flotação.

Comercialmente, é designado de feldspato potássico aquele feldspato que contenha, em peso, 10% ou mais, de K₂O; como feldspato sódico, aquele que contenha 5% ou mais de Na₂O, e como feldspato sódico-potássico aquele em que a soma de K₂O e Na₂O seja superior a 7%.



FIGURA 3.14 - Obtenção de feldspato por flotação (Barba, 1997).

A Tabela 3.6 mostra as composições químicas de alguns feldspatos comerciais, com a sua fórmula teórica (Barba, 1997).
	REF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K₂O
Feldspato	А	64,8	18,4	-	-	-	-	16,9
Potássico	В	65,5	18,8	0,20	0,43	-	3,20	11,8
Feldspato	С	68,7	19,5	-	-	-	11,82	-
Sódico	D	66,3	19,8	0,16	2,43	-	7,80	3,65

TABELA 3.6 - Análise química de feldspatos comerciais (Barba, 1997).

A Ortoclásio (KAISi₃O₈) B feldspato comercial C Albita pura (NaAISi₃O₈) D feldspato comercial

3.10.3 Feldspatos na massa cerâmica e fritas

A ação dos feldspatos na massa cerâmica se dá de dois modos: como material não-plástico, age como desplastificante, aumentando a permeabilidade do corpo cerâmico, facilitando a secagem e a desgaseificação durante a queima. Como material fundente, aportando elementos alcalinos formadores de fases líquidas presentes no processo de queima, em cujo seio tem lugar importantes fenômenos de dissolução e precipitação.

A Figura 3.15 apresenta o efeito produzido durante o processo de queima de uma mistura de argilas cauliníticas com dois feldspatos; um sódico e outro potássico. A comparação das curvas de queima das três formulações mostra claramente que a adição de feldspatos facilitou a fusão e reatividade das misturas, reduzindo a temperatura de queima, aumentando substancialmente a retração e reduzindo drasticamente a absorção de água. Na comparação entre as curvas com formulações contendo feldspatos, observa-se que aquela contendo feldspato sódico tem inclinação mais acentuada, denotando a maior fusibilidade do sódio.

Na formulação de fritas, os feldspatos entram como importantes fontes de óxidos básicos e ácidos, modificadores de retículo. A introdução, por exemplo, do óxido de sódio na formulação de uma frita silicosa, provoca a ruptura da cadeia tridimensional dos tetraedros, que se reflete nas mudanças das propriedades da frita, como a redução da viscosidade e o aumento da expansão térmica. A adição de Na₂O faz com que os íons Na⁺ se posicionem nos vazios estruturais entre os tetraedros; os íons O⁻² se ligam aos íons Si⁺⁴ provocando rupturas nas ligações já existentes (Figura 3.16). O oxigênio liga-se portanto, com o silício por um lado e por outro com os cátions modificadores de rede.



FIGURA 3.15 - Efeito que exerce sobre o intervalo de queima a adição de um feldspato sódico ou potássico em uma mistura de argilas (Barba, 1997).

O aumento progressivo de Na₂O ou outro íon modificador de retículo faz aumentar gradualmente o valor da relação O/Si, que varia de 2, para uma frita silícea, pura, até valores de 3 ou mais, para fritas particularmente instáveis, que tendem a cristalizar (devitrificação). Esta tendência à devitrificação é tanto mais rápida quanto maior é o grau de liberdade dos tetraedros (menor viscosidade da frita) que se orientam preferencialmente para estruturas ordenadas, típicas de cristais, termodinamicamente mais estáveis. Nestas circunstâncias, são introduzidos cátions estabilizadores, sob a forma de óxidos, que reagem de modo análogo àqueles fundentes. É o caso, por exemplo, dos cátions alcalino-terrosos que possuem um potencial iônico quase o dobro daquele dos alcalinos que, ao serem introduzidos na estrutura da frita, ligam-se a esta mais fortemente, reforçando-a. Contudo, a frita resulta com maior viscosidade, maior densidade, maior índice de refração e maior dureza.



FIGURA 3.16 - Ação dos feldspatos na estrutura de formação de frita (Ghiani, 1997).

Do exposto, conclui-se pela preferência da indústria cerâmica pelos feldspatos alcalinos, uma vez que a albita (NaAlSi₃O₈) e o ortoclásio (KAlSi₃O₈) apresentam baixos pontos de fusão, isto é, a albita apresenta um ponto de fusão incongruente a 1090°C e o ortoclásio apresenta uma fusão incongruente a 1180°C. Já a anortita (CaAl₂Si₂O₈), devido a sua elevada temperatura de fusão (fusão congruente a 1540-1550°C) e reduzido intervalo de queima, é pouco empregada na indústria cerâmica.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Sienito Piquiri

O Maciço Sienito de Piquiri está situado aproximadamente a 50 Km da cidade de Cachoeira do Sul (RS), na margem esquerda da rodovia BR 290, no sentido Porto Alegre-Uruguaiana, na altura do Km 189. A área aflorante é de cerca de 130 Km² (Figura 4.1).



FIGURA 4.1 – Mapa de localização e geológico da jazida onde ocorre a exploração do Sienito Piquiri.

Há mais de 40 anos, a rocha vem sendo explorada na obtenção de blocos para posterior desdobramento e beneficiamento, visando o mercado, sobretudo, de revestimento de fachadas de edificações. Até a década de 80, os eventuais estudos realizados sobre esta rocha cingiram-se a ensaios de caracterização como rocha ornamental. Na década de 80, surgiram os primeiros trabalhos geológicos e petrográficos mais detalhados sobre o Maciço Sienítico de Piquiri (JOST *et al.*, 1985; VIEIRA JUNIOR *et al.*, 1989).

4.1.1.1 Coleta de amostras

As amostras para a realização dos ensaios foram coletadas nas diversas frentes de lavra da jazida, consistindo-se no rejeito destas diversas frentes de lavra.

Foram coletados cerca de 300 Kg de lascas e blocos, que foram homogeneizados e quarteados, retirando-se uma amostra representativa que serviu de base para os ensaios e análises.

4.1.2 Composição mineralógica e química da rocha

JOST *et alii* em 1985 caracterizaram de forma bastante completa do ponto de vista da Geologia Estrutural, Petrologia e Petrografia a rocha objeto deste trabalho.

Macroscopicamente, o Sienito Piquiri apresenta-se de cor castanho avermelhado, holocristalino, com textura equigranular variando de fina a grossa.

Ao microscópio, a rocha apresenta-se com uma estrutura ora maciça ora laminada, e a textura é holocristalina equigranular média a fina.

A composição mineralógica compreende, em ordem decrescente de abundância, ortoclásio e anfibólio e/ou piroxênio, como minerais essenciais. O quartzo não é frequente. Os minerais acessórios, presentes em quantidades variáveis, compreendem: microclínio, plagioclásio, biotita, esfeno, ilmenita, apatita, zircão, clorita, epidoto, muscovita e sericita.

O feldspato alcalino característico é o ortoclásio, que ocorre em cristais euédricos de até 2 cm de comprimento, por vezes maclados segundo a lei de Carlsbad. Anfibólio e piroxênio são os minerais máficos característicos da rocha, sendo que o anfibólio ocorre em cristais euédricos e subédricos, com dimensões variando do milímetro até um centímetro de comprimento, e os parâmetros cristalográficos sugerem tratar-se de um anfibólio da série Hastingsita. Já o piroxênio, ocorre em cristais prismáticos curtos, euédricos, eventualmente maclados, e cujos parâmetros cristalográficos sugerem tratar-se do diopsídio.

Os minerais acessórios ocorrem tanto isolados quanto sob a forma de inclusões, como é o caso do esfeno, quartzo e biotita presentes no anfibólio, ou da ilmenita, apatita e zircão que comumente aparecem incluídos em ortoclásio, anfibólio, piroxênio e biotita.

No Anexo I, é apresentada na íntegra a descrição petrográfica por esses autores realizada. Neste trabalho, no entanto, foram confeccionadas duas lâminas delgadas que vieram a confirmar a justeza do trabalho daqueles autores.

4.1.2.1 Coleta de amostras

A Tabela 4.1 apresenta a composição química da rocha Sienito Piquiri, obtida por fluorescência de raios X, expressa em óxidos. Por essa tabela, observa-se que os constituintes majoritários são SiO2, Al2O3, K2O, Fe2O3, MgO, Na2O e CaO, o que era de se esperar, considerando a composição mineralógica da rocha.

Tabela 4.1 – Composição química por fluorescência de raios X da rocha Sienito Piquiri.

Composto	(%) em peso
SiO ₂	61,97
Al ₂ O ₃	14,87
Fe ₂ O ₃	4,90
CaO	2,95
Na ₂ O	3,91
K ₂ O	7,29
MnO	0,70
TiO ₂	0,58
MgO	1,87
P_2O_5	0,14
P.F.	0,72
Total	100,00

4.2 MÉTODOS E PROCESSOS

Tendo em vista que um dos objetivos do trabalho é a separação dos feldspatos dos demais minerais constituintes da rocha, através de um processo eficiente e econômico para aproveitamento na indústria cerâmica, os métodos e processos foram direcionados neste sentido. Para tanto, os seguintes procedimentos foram adotados: moagem, separação granulomátrica, separação gravimétrica e magnética.

4.2.1 Moagem

Na moagem primária, foi empregado um britador de mandíbulas com abertura de 1 1/2" e fechamento de 1/2".

Foram moídos cerca de 150 kg de rocha. O material de alimentação possuía um tamanho máximo de 150 mm.

O material resultante da moagem foi rebritado em um moinho de martelos com grelha de abertura igual a 2 mm.

4.2.2 Separação granulométrica

O material rebritado passou por uma peneira vibratória composta de 2 *decks* e fundo, onde foram obtidos três produtos: o primeiro *deck* formado por uma peneira de malha 14 ABNT, reteve o material com granulometria acima de 2,0 mm; o segundo *deck*, formado por uma peneira de malha 100 ABNT, reteve o material com granulometria entre -2,0 mm e + 0,1 mm; e finalmente, o fundo recebeu os finos abaixo de 0,1 mm.

4.2.3 Separação gravimétrica

Como visto anteriormente, a presença de minerais portadores de ferro é um impedimento no uso imediato da rocha nos produtos cerâmicos. A separação por densidade objetivou a retirada destes minerais, baixando o teor de ferro no concentrado. Dentre os equipamentos de concentração gravimétrica, a espiral está enquadrada naqueles que movimentam partículas em um plano inclinado através de um filme de água corrente, cujo mecanismo é subdividido em filmes dotados de baixo e alto cisalhamento. A espiral está inserida no filme de fluxo com alta e contínua taxa de cisalhamento (Burt, 1984; Rubio, 1988).

A espiral concentradora consiste de uma calha helicoidal oblíqua, com um determinado número de voltas, sustentada por uma coluna central (Figura 4.2a). O início da calha está conectado a um reservatório com saída de fundo, cuja função é manter um fluxo constante e homogêneo da polpa. Este reservatório, por sua vez, conecta-se a um reservatório na base, onde é preparada a polpa. No final da calha, há um dispositivo de separação dos produtos, os separadores (*splitters*), com o formato de cunha e passíveis de um certo raio de giro, destinados a dar uma menor ou maior abertura ao fluxo de determinado produto. A abertura desses defletores tem influência direta na recuperação e qualidade dos produtos finais (Figura 4.2b).

O princípio de funcionamento da espiral concentradora está em submeter a polpa a um percurso descendente em um conjunto de espirais com um dado perfil e inclinação. O filme de polpa em movimento estará sujeito à ação de duas forças básicas: uma gravitacional e outra centrífuga, que juntas atuarão na separação dos materiais contidos na polpa, face à heterogeneidade de tamanho, densidade e forma das partículas (Burt, 1984; Rubio, 1988). Deste modo, o fluxo irá segregar junto às paredes externas da calha as partículas minerais leves; na parte interna, junto à coluna, concentrar-se-ão as partículas minerais pesadas, e na parte intermediária, um misto de partículas minerais leves e pesadas (Figura 4.2c).

A eficiência de funcionamento da espiral concentradora é função dos parâmetros de projeto (passo, raio e comprimento do helicóide, e perfil da calha) e dos parâmetros operacionais (taxa de alimentação, concentração de sólidos, faixa granulométrica e quantidade de material argiloso).

No presente trabalho, foi utilizada uma espiral concentradora modelo HG 7 da AKAFLEX Ind. e Com. Ltda., com capacidade de 2 tph e calha de 7 voltas, instalada no LAPROM-UFRGS, tendo sido mantidos os parâmetros de projeto. Quanto aos parâmetros operacionais adotados no ensaio de separação gravimétrica, eles obedeceram àqueles preconizados pelo fabricante. O ensaio seguiu a seguinte rotina:

- No reservatório da base foi preparada a polpa na relação de 10:1, isto é, 10 litros de água para 1 kg de material, utilizando-se as frações passantes nas malhas 14 e 100 da peneira (ver fluxograma Figura 4.3);
- Como a faixa granulométrica de alimentação da espiral recomendada varia de 3 mm a 0,1 mm, foram preparadas três bateladas de 16 kg cada, misturando e quarteando as frações abaixo de 2,0 mm obtidas da separação granulométrica, retirando-se uma alíquota para análises;
- A polpa, assim preparada e constantemente agitada, foi bombeada para o reservatório no topo da espiral, dando início ao processo de separação gravimétrica;
- Os defletores foram regulados para a obtenção de três produtos finais da separação gravimétrica: pesados, mistos e leves;
- De cada um dos produtos da separação gravimétrica, foram retirados 1000 gramas e submetidos à análise granulométrica e química, cujos resultados são mostrados no Anexo II.



(a)



(b)



(C)

FIGURA 4.2 - (a) Componentes da espiral concentradora, (b) detalhe da zona de coleta e (c) movimento das partículas minerais na calha (Cavalcante, 1994).

A título de informação acerca da utilização e desempenho das espirais gravimétricas no processamento mineral, mencionamos o importante trabalho desenvolvido como tese de mestrado pelo Eng^o de Minas Gerson Farion Cavalcante, sob o título "Análise da Performance da Espiral de Reichert LD 9".

A Figura 4.3 ilustra o fluxograma da separação gravimétrica adotada.



FIGURA 4.3 - Fluxograma da separação gravimétrica praticada neste trabalho para a amostra de Sienito Piquiri (AG – análise granulométrica, AQ – análise química, AM – análise minerlógica).

4.2.4 Separação magnética

Os minerais quando submetidos a ação de um campo magnético adquirem diferentes graus de magnetização, o que possibilita classificá-los em duas categorias: minerais diamagnéticos e minerais paramagnéticos.

Diamagnéticos são denominados aqueles minerais que submetidos ao campo magnético apresentam repulsão e tendem a movimentar-se para posições de baixa intensidade de campo. As caixas das bússolas magnéticas são construídas com material diamagnético. Já os minerais paramagnéticos quando submetidos ao campo magnético são por ele atraídos e tendem a movimentar-se para posições de mais alta intensidade de campo. Dentro desta categoria destacam-se os minerais ferromagnéticos que apresentam alta suscetibilidade e grau de magnetização quando sob a ação de um campo magnético. A Figura 4.4 ilustra o comportamento destes minerais quando submetidos a um campo magnético.



FIGURA 4.4 - Curvas de magnetização para minerais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos (Delboni, 1992).

O comportamento dos minerais sob a ação de um campo magnético é o princípio que norteou a construção dos equipamentos de separação magnética empregados no processamento mineral, pela indústria da mineração, e na deferrização de barbotinas pela indústria cerâmica.

O ensaio de separação magnética adotado neste trabalho obedeceu ao seguinte procedimento:

- Do material moído no moinho de martelos e daquele retido na peneira (frações A e B, maiores que 2,0 mm), retirou-se 2.500 g de cada, que foram misturadas, quarteadas e moídas em moinho de bolas até passar a totalidade em peneira com malha 80 #. O material moído foi passado em um conjunto de peneiras na seqüência 80 - 180 - 200 - 325 #. As frações retidas nas malhas 180 e 200 # (+ 0,17 a - 0,074mm) foram juntadas e misturadas, constituindo-se na fração destinada à massa cerâmica (M). Já as frações retida e passante em malha 325 # (+ 0,074 a - 0,043 mm) foram juntadas e misturadas, constituindo-se na fração destinada a fritas (F).
- Da fração M (+ 0,17 a 0,074 mm) e da fração F (+ 0,074 a 0,043 mm) foram retiradas 300 g de cada e preparadas polpas de 25 g que foram processadas no separador eletromagnético de alta densidade, a 8.000 e a 12.000 Gauss. O material passante foi recolhido, filtrado e secado em estufa a 110°C.
- Das frações M, F, M8, M12, F8 e F12, foram retiradas 100 g de cada uma e submetidas a análise química, para avaliação da eficiência do processo.

A Figura 4.5 ilustra o fluxograma da separação magnética adotada.



FIGURA 4.5 - Fluxograma da separação magnética praticada neste trabalho com a amostra de sienito piquiri.

4.3 FORMULAÇÃO DAS MASSAS CERÂMICAS

Como visto no item 3, em função de uma série de fatores condicionantes, cada indústria possui a sua formulação de massa. Assim sendo, para o presente trabalho, tomou-se por base uma formulação industrial em uso, para a confecção dos corpos-de-prova com diferentes teores de feldspato.

4.3.1 Preparação dos corpos-de-prova

Para cada fração de rocha feldspática, separada dos demais constituintes minerais, por diferentes e/ou sucessivos ensaios (separação gravimétrica, separação por peneiramento, separação magnética), foram formuladas 3 composições em que os percentuais do elemento fundente variou de 5%, 10% e 15% em peso. A Tabela 4.2 lista as diversas composições formuladas e o fluxograma da Figura 4.6 associa a nomenclatura utilizada para as amostras a partir do beneficiamento da rocha feldspática.

	MATÉRIAS-PRIMAS					FUNE	DENTE		
ENSAIO	AE 15 %	AE 30 %	AE 34 %	TALCO %	CALC. %	MISTO %	LEVE %	MASSA %	M8G %
P (Padrão)	55,0	14,0	10,0	17,0	4,0				
Mi5	55,0	14,0	7,5	14,5	4,0	5,0			
Mi10	55,0	14,0	7,5	11,5	2,0	10,0			
Mi15	55,0	14,0	7,5	8,0	0,5	15,0			
L5	55,0	14,0	7,5	14,5	4,0		5,0		
L10	55,0	14,0	7,5	11,5	2,0		10,0		
L15	55,0	14,0	7,5	8,0	0,5		15,0		
M5	55,0	14,0	7,5	14,5	4,0			5,0	
M10	55,0	14,0	7,5	11,5	2,0			10,0	
M15	55,0	14,0	7,5	8,0	0,5			15,0	
M8G5	55,0	14,0	7,5	14,5	4,0				5,0
M8G10	55,0	14,0	7,5	11,5	2,0				10,0
M8G15	55,0	14,0	7,5	8,0	0,5				15,0

TABELA 4.2 - Formulação de massas cerâmicas.





Após a formulação das massas cerâmicas, seguiu-se a preparação dos corpos-de-prova, conforme o fluxograma da Figura 4.7.





4.3.1.1 Moagem

Com o intuito de assegurar distribuição granulométrica similar, as diversas matérias-primas de cada uma das formulações foram moídas separadamente, a seco, em moinho tipo "periquito" por 10 minutos. Após formulada, a massa cerâmica foi submetida a uma moagem/homogeneização em um moinho de bolas. Foram utilizados corpos moedores de alumina, nos diâmetros de 20 mm, 16 mm e 12 mm, numa relação em peso de 3:1, entre o corpo moedor e a massa cerâmica. O tempo de moagem de cada batelada foi de 1 hora, após o que, o material foi peneirado em malha 40 # (0,425 mm).

4.3.1.2 Umidificação

A fim de se obter uma boa conformação dos corpos-de-prova das diferentes massas cerâmicas, estas foram umidificadas a 8% de água em peso, homogeneizadas e passadas em malha 20 # (0,850 mm).

4.3.1.3 Prensagem

As massas cerâmicas umidificadas e peneiradas foram conformadas em uma prensa hidráulica de laboratório, com estampo emborrachado, com as dimensões de 100 x 50 mm². A pressão de conformação empregada na obtenção dos corpos-de-prova foi de 25 MPa. Os corpos-de-prova obtidos mediam 60 x 20 x 7 mm³.

4.3.1.4 Secagem

Após a prensagem, os corpos-de-prova obtidos foram secos em estufa a 110°C por 1 hora, e medidos, não apresentando retração linear de secagem.

4.3.1.5 Queima

A seguir, os corpos-de-prova foram sinterizados em um forno tipo mufla, de laboratório, nas temperaturas de 1050, 1100 e 1150°C, com taxa de aquecimento de 150°C/h e patamar de queima de 8 horas, com resfriamento lento e não controlado.

4.3.2 Ensaios de caracterização do produto final

Os corpos-de-prova após a queima foram submetidos aos ensaios preconizados pela Norma ABNT 13818 para a determinação de suas propriedades físicas e mecânicas.

4.3.2.1 Determinação da retração linear

Após a secagem e antes da queima, os corpos-de-prova foram medidos com paquímetro com fundo de escala de 150 mm e resolução de 0,02 mm.

A retração linear (RL) foi calculada conforme a Equação (4.1).

$$RL = [(Ls - Lq)/Ls] . 100$$
 (4.1)

onde:

RL = Retração Linear, em %;

Ls = Comprimento do corpo-de-prova após a secagem, em mm;

Lq = Comprimento do corpo-de-prova após a queima, em mm.

4.3.2.2 Determinação da absorção de água

O índice de absorção de água do material cerâmico é um parâmetro técnico fundamental na classificação dos produtos cerâmicos, e como tal, normatizado pela NBR 13818 da ABNT. Por outro lado, a absorção de água também é empregada como parâmetro de medição da porosidade aberta do corpo cerâmico.

A determinação da absorção de água, consoante os procedimentos da norma, é expressa pela Equação (4.2).

Abs =
$$[(Mf - Mi)/Mi]$$
. 100 (4.2)

onde:

Mi = Massa do corpo cerâmico seco, em gramas;

Mf = Massa do corpo cerâmico saturado, em gramas.

A Figura 4.8 ilustra o procedimento preceituado pela norma da ABNT 13818 para a determinação do índice de absorção de água.



FIGURA 4.8 - Procedimento para determinação do Índice de Absorção de Água (Burt, 1984).

Considerando que a porosidade aberta e a absorção de água guardam uma relação entre si, pode-se expressá-las mediante a Equação (4.3).

$$\varepsilon_a = [(Mf - Mi) \cdot \rho_s / (Mi \cdot \rho_{H2O})] \cdot 100 = Abs \cdot \rho_{ap} \cdot 100$$
 (4.3)

onde:

 ρ_s = Densidade aparente do sólido;

 ρ_{H2O} = Densidade da água.

4.3.2.3 Determinação da resistência mecânica

A resistência mecânica é uma das características que as placas cerâmicas devem apresentar consoante seu uso final. Deste modo, os corpos-de-prova foram avaliados através da determinação da resistência mecânica à flexão a quatro pontos, de acordo com a norma ASTM C – 133/97.

Os corpos-de-prova sinterizados foram submetidos ao ensaio de resistência mecânica em uma máquina de ensaios universal, marca ATS.

A Figura 4.9 ilustra, esquematicamente, o posicionamento dos corpos-deprova para a realização do ensaio.



FIGURA 4.9 - Representação esquemática do posicionamento dos corpos-deprova para a realização do ensaio de resistência mecânica à flexão a 4 pontos (A) e diagrama de distribuição de solicitações, momento fletor (B).

A resistência mecânica à flexão (σ) foi calculada através da aplicação da Equação (4.4):

$$\sigma = (3/2).[P(L - I)/(b.d^2)]$$
(4.4)

onde:

 σ = tensão máxima de ruptura, em MPa;

P = carga máxima aplicada, em N;

b = base do corpo-de-prova, em mm;

d = altura do corpo-de-prova, em mm;

I = distância entre os apoios superiores, em mm;

L = distância entre os apoios inferiores, em mm.

4.3.2.4 Curvas de gresificação

As duas principais variações sofridas pelo corpo cerâmico durante a queima, a retração linear e a diminuição da porosidade, traduzidas pela absorção de água, são usadas como parâmetros de avaliação do comportamento de um corpo cerâmico durante a queima. Deste modo, a representação gráfica conjunta das variações de absorção de água e da retração linear, expressa a curva de gresificação de cada uma das formulações. O termo de comparação, como sempre, é a curva de gresificação da formulação Padrão de um piso cerâmico enquadrado no Grupo BIIb da Norma NBR 13818 – Anexo B, isto é, a placa cerâmica acabada deverá apresentar, entre outras características, absorção de água entre 6% e 10% e uma variação dimensional inferior a ± 0,6% em relação à dimensão de fabricação (*working size*), o que implica em uma variação máxima da retração linear de 1,2% para uma placa cerâmica na dimensão mínima de 30 x 30 cm.

Para tornar a análise comparativa compreensível e clara, estabeleceu-se os seguintes parâmetros para a formulação Padrão: índice de absorção de água de 8% e variação de temperatura no interior do forno de 10°C.

4.3.2.5 Análise microestrutural

Para cada massa cerâmica formulada e sinterizada nas diversas temperaturas, foi realizada a análise microestrutural com o auxílio de um microscópio ótico (Olimpus, modelo PMG3) e por microscopia eletrônica de varredura (Philips modelo XL 20). Empregou-se também a microssonda eletrônica acoplada ao microscópio eletrônico de varredura visando a identificação pontual dos elementos constituintes das fases.

4.3.3 Erro das medidas experimentais

Para análise do erro das medidas foi utilizado o método de Kleine e Mc Clintock onde o erro experimental é função das variáveis medidas conforme a seguinte relação:

$$\Delta F = ((\partial F/\partial L5.\Delta L5)^{2} + (\partial F/\partial L10.\Delta L10)^{2} + (\partial F/\partial L15.\Delta L15)^{2} + ... + (\partial F/\partial L_{n}.\Delta L_{n})^{2})^{0.5} (4.5)$$

Nesta função ΔF é o erro da função calculada e as variáveis L5,...,L_n são as grandezas medidas (Hollmann, 1996).

Para medidas de porosidade aberta calculadas pela equação 4.2, o erro será função da imprecisão da balança utilizada que é de \pm 0,01g. Neste caso, as medidas apresentam erro da ordem de 0,2%.

Para a resistência mecânica do material, que foi calculada utilizando-se a equação 4.4, o erro será função das medidas feitas com o paquímetro e da imprecisão da máquina de ensaios mecânicos. O erro do paquímetro é de \pm 0,02 mm do valor medido e o erro de leitura da máquina de ensaios mecânicos é de \pm 1% do valor da tensão de ruptura do material. O erro total calculado fica em torno de \pm 1%.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DO PROCESSAMENTO TECNOLÓGICO DA ROCHA

5.1.1 Moagem e separação granulométrica

Conforme a descrição petrográfica (Anexo I), o Sienito Piquiri apresenta uma reduzida presença de quartzo, o que o torna, do ponto de vista da moabilidade, uma rocha "macia". De fato, a moagem primária em britador de mandíbulas e a moagem secundária em moinho de martelos foram muito eficientes. Igual resultado foi verificado no processo de cominuição em moinho de bolas.

A Tabela 5.1 apresenta dados da distribuição granulométrica resultante da moagem das diferentes frações (Mistos, Leves e Pesados). Os resultados, em sua íntegra, são mostrados no Anexo II.

PENEIRA (partículas - μm)	PESADOS (%)	LEVES (%)	MISTOS (%)
# 16 mesh (> 1000μm)	0,8	29,8	2,3
# 32 mesh (500 - 1000μm)	4,8	34,0	26,7
# 60 mesh (250 - 500μm)	20,5	2,5	32,5
# 115 mesh (125 - 250μm)	40,3	3,1	21,5
# 270mesh (53 - 125μm)	28,2	13,5	11,9
Passante # 270 (<53μm)	5,4	17,1	5,0

Tabela 5.1 – Distribuição granulométrica a seco das frações Pesados, Leves e Mistos.

A distribuição granulométrica da fração Mistos mostra que as partículas desta fração concentram-se em um intervalo de 1000 a 125 µm. A distribuição

granulométrica da fração Leves mostra que as partículas concentram-se nos extremos, isto é, 63,8% são >500 μm e 30,6% são <125 μm.

Observando as análises químicas das frações Massa (massa que compreende o intervalo +0,17 mm -0,074 mm) e Fritas (que compreende o intervalo +0,074 mm -0,043 mm), constata-se que a moagem e peneiramento exerceram uma ação segregadora dos elementos "contaminantes": O total dos teores de Fe₂O₃, TiO₂ e MnO na fração F perfaz 8,34 % enquanto que na fração M, 5,83 %. A razão desta diferença possivelmente está na clivagem prismática da hornblenda, que é o principal mineral portador de Fe.

5.1.2 Separação gravimétrica

A análise de performance da espiral concentradora foi centrada na capacidade de redução dos elementos contaminantes e, por via de conseqüência, na obtenção de um produto final enriquecido nos elementos desejáveis. A Tabela 5.2 apresenta os resultados da análise química dos produtos coletados na espiral.

	ROCHA	MISTOS	LEVES	PESADOS
SiO ₂	61,97	64,85	63,83	57,16
Al ₂ O ₃	14,87	14,86	15,06	10,76
Fe ₂ O ₃	4,90	3,02	3,49	8,84
CaO	2,95	2,03	2,21	6,08
Na ₂ O	3,91	3,88	3,93	3,33
K ₂ O	7,29	8,04	8,11	5,57
MnO	0,70	0,09	0,10	0,21
TiO ₂	0,58	0,10	0,39	1,69
MgO	1,87	2,02	1,95	4,28
P ₂ O ₅	0,14	0,29	0,43	1,44
P.F.	0,72	0,53	0,51	0,64
Total	100,00	99,71	100,01	100,00

Tabela 5.2 – Análise química dos produtos coletados na espiral.

Comparando os resultados da análise química dos três produtos coletados na espiral concentradora com a análise química da rocha original, observa-se claramente que houve uma sensível redução, sobretudo de Fe₂O₃, nas frações denominadas Mistos e Leves, e uma forte concentração, como era esperado, na fração Pesados. Por outro lado, não houve um enriquecimento em álcalis (Na₂O + K₂O) nos produtos Mistos e Leves, comparativamente ao seu conteúdo na rocha original, e mesmo a redução apresentada pela fração Pesados não foi tão expressiva.

Assim, com base nos dados da Tabela 5.2, optou-se pelo descarte da fração Pesados nos ensaios de formulação de massas cerâmicas, já que houve uma significativa concentração dos elementos contaminantes nessa fração.

A análise petrográfica destas três frações foi realizada por meio da análise modal de três lâminas, conforme o parâmetro modal recomendado a rochas ígneas plutônicas pela *International Union of Geological Sciences* (LE MAITRE, 1989). Em cada lâmina, foi contado um total de 1500 pontos, a passo 2, ficando o erro entre 2 e 3 %, conforme recomendação de Van der Plas e Tobi (1965). Na contagem, foram considerados o feldspato alcalino (KF), o feldspato alcalino junto a outros minerais – grão misto (KF + outros) - e outros minerais. Os resultados da contagem modal e da proporção dos componentes em cada uma das frações – Leves, Mistos e Pesados – de certo modo vieram confirmar o que as análises químicas já apontavam, isto é, uma forte concentração de álcalis na fração Leves, que decresce em direção à fração Pesados. Estes resultados são também um claro indicativo da utilização da espiral concentradora como equipamento adequado ao processo mineralúrgico.

Tabela 5.3 – Análise petrográfica: contagem modal de minerais na rocha Sienito Piquiri.

1

AMOSTRA	KF %	KF+OUTROS %	OUTROS %	ESPAÇOS %
LEVES	41,5	5,0	10,1	43,4
MISTOS	29,2	9,5	17,0	44,3
PESADOS	12,7	15,6	23,9	47,8

78

AMOSTRA	KF %	KF+OUTROS %	OUTROS %
LEVES	73,3	8,8	17,9
MISTOS	52,4	17,1	30,5
PESADOS	24,3	29,9	45,8

Tabela 5.4 – Análise petrográfica: proporção dos componentes na rocha Sienito Piquiri.

Considerando-se que não houve recirculação dos produtos na espiral concentradora, como normalmente ocorre no processo industrial, os resultados alcançados satisfazem plenamente às exigências de um fundente para massa cerâmica.

5.1.3 Separação magnética

Os resultados da análise química dos produtos resultantes da separação magnética mostraram a eficiência do processo. Contudo, para se chegar aos percentuais de contaminantes exigidos para o emprego na formulação de fritas seria necessário reciclar os produtos. Como isso agrega substancialmente custo no procedimento industrial, tornando-o muito provavelmente anti-econômico, estas frações não foram ensaiadas.

As análises químicas das frações M8G, M12G, F8G e F12G, bem como a análise química da massa e da frita são apresentadas na Tabela 5.5. Por essas análises, embora o teor de álcalis não tenha variado significativamente, pode-se constatar que o teor dos elementos contaminantes sofreu uma redução drástica, sobretudo o Fe₂O₃, o que era desejável.

É notório que a completa separação dos constituintes minerais de uma dada massa mineral é tarefa quase impossível, quer pelos custos crescentes no tratamento mineralúrgico, quer pelas características inerentes à massa mineral. Por esta razão, decidiu-se por apenas uma passagem pelo separador eletromagnético das frações M e F a 8.000 e 12.000 Gauss, já que, embora do

ponto de vista científico fosse recomendável, do ponto de vista industrial seria anti-econômico.

	М	M8G	M12G	F	F8G	F12G	ROCHA
SiO ₂	61,98	64,70	63,72	59,08	62,05	62,76	61,97
Al ₂ O ₃	14,28	15,45	15,65	12,74	14,24	16,70	14,87
Fe ₂ O ₃	5,12	2,16	1,43	7,28	3,32	0,82	4,90
CaO	3,04	2,36	2,72	4,28	3,70	1,49	2,95
Na ₂ O	3,91	4,01	5,04	3,89	4,30	4,06	3,91
K ₂ O	7,45	7,91	8,04	6,61	7,39	8,23	7,29
MnO	0,12	0,06	0,05	0,26	0,13	0,02	0,70
TiO ₂	0,59	0,46	0,40	0,80	0,68	0,25	0,58
MgO	2,49	1,55	0,98	3,39	2,34	0,44	1,87
P ₂ O ₅	0,57	0,68	1,34	1,01	1,18	0,74	0,14
P.F.	0,46	0,66	0,63	0,64	0,66	0,50	0,72
Total	100,01	100,00	100,00	99,98	99,99	96,01	100,00

Tabela 5.5 - Análise química das frações Massa (M), M8G, M12G, fritas (F), F8G e F12G.

A Tabela 5.6 apresenta dados da distribuição granulométrica da fração M8G cujo gráfico correspondente encontra-se no Anexo II. Por essa tabela, podese constatar que 100% das partículas estão abaixo de 240 µm.

Tabela 5.6 – Distribuição granulométrica da fração M8G.

Amostra	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	D ₁₀₀ (µm)	D _{médio} (µm)
M8G	2,12	27,23	95,01	240	27,3

Obs.: D_{10} , D_{50} , D_{90} e D_{100} são percentagens (10, 50, 90 e 100%) às quais as partículas encontram-se abaixo do diâmetro especificado.

5.2 DAS FORMULAÇÕES E QUEIMA DAS MASSAS CERÂMICAS

Os resultados dos efeitos das adições na massa cerâmica com percentuais crescentes (5, 10 e 15%) de diferentes frações da rocha feldspática beneficiada por meios gravimétricos ou magnéticos são apresentados a seguir. Após queima, avaliou-se a curva de gresificação - a partir das curvas de absorção de água (AA) e retração linear (RL) - e resistência mecânica à flexão (RM) das formulações efetuadas, comparando os resultados com a formulação tomada como Padrão (P). Os valores da média de cada ponto, bem como o desvio padrão, para as diferentes propriedades avaliadas (retração linear, porosidade aparente e absorção de água, e resistência mecânica) são apresentados no Anexo III.

Da mesma forma, são apresentadas para as formulações investigadas as análises da microestrutura, com o intuito de associar os resultados obtidos com a presença (formação), proporção, distribuição, tamanho e forma das fases presentes, incluindo aí a porosidade remanescente, após queima. A totalidade dos resultados da análise por microssonda EDX são apresentados no Anexo IV, na forma de espectros.

5.2.1 Massa cerâmica Padrão

A Figura 5.1 apresenta a curva de gresificação para a formulação Padrão, em função da temperatura de queima.

É bem conhecido o efeito da temperatura de queima sobre a densificação do material cerâmico. De fato, a sinterização, aqui auxiliada por fase vítrea, é um fenômeno termicamente ativado. Portanto, em função do tempo e temperatura de queima, obtém-se uma maior densificação da massa cerâmica, às custas dos poros internos, remanescentes à etapa de conformação. As duas curvas apresentadas na Figura 5.1 retratam os comportamentos segundo esse princípio. À medida em que a retração linear aumenta com as temperaturas crescentes de queima - isso devido à coalescência da porosidade interna, diminui a porosidade total da amostra, retratada pela curva de absorção de água, vale dizer, da porosidade aberta da amostra.

Pela análise do gráfico da Figura 5.1, constata-se que para a formulação Padrão, a um índice de absorção de 8%, corresponde uma temperatura de queima de 1095°C. Admitida a variação de 10°C, tem-se temperaturas de queima limites de 1085°C e 1105°C, a cujo intervalo corresponde uma variação máxima de 1,2% da retração linear.



FIGURA 5.1 – Curva de gresificação da massa Padrão (P), em função da temperatura de queima.

A Figura 5.2 apresenta a variação da resistência mecânica da formulação Padrão em função da temperatura de queima das amostras. Para temperaturas crescentes de queima da massa cerâmica, há um claro e esperado aumento de resistência mecânica. Este fato não pode ser dissociado da curva de gresificação da Figura 5.1. O aumento da resistência mecânica do corpo cerâmico é devido à diminuição da porosidade (e do tamanho dos poros) da amostra com o aumento do grau de sua sinterização. É bem conhecida a dependência da resistência dos materiais cerâmicos ao tamanho do maior defeito no corpo cerâmico. Assim, é de se supor que a porosidade do corpo cerâmico após queima venha a ser o defeito controlador da sua resistência mecânica, constatando-se esta correlação pela análise dos gráficos das Figuras 5.1 e 5.2.

A estimativa de resistência mecânica para a formulação Padrão após queima a 1095°C leva a um valor de cerca de 18 MPa, segundo o gráfico da Figura 5.2.



FIGURA 5.2 – Variação da resistência mecânica à flexão da formulação Padrão em função da temperatura de queima.

5.2.1.1 Análise microestrutural da massa Padrão

A Figura 5.3 apresenta micrografias da amostra Padrão queimada a 1050°C, 1100°C e 1150°C, antes e após ataque ácido. As regiões indicadas por letras nas micrografias da figura referem-se a pontos submetidos a microssondas EDX, para a determinação da composição química das fases presentes. A Tabela 5.7 sumariza o resultado desta análise.



FIGURA 5.3 - Micrografias da amostra Padrão em um aumento de 100x, nas temperaturas de queima de 1050°C, 1100°C e 1150°C antes e após ataque ácido.

Tabela 5.7 – EDXs referentes a amostra Padrão queimada a 1050°C, 1100°C e 1150°C, antes e após ataque ácido. Os pontos identificados na Figura 5.3 referem-se a fases, cujos elementos químicos estão citados em ordem de intensidade.

Ponto	Elementos identificados	Observações*
А	Mg, Ca, O, C	
В	Si, Al, O, Mg, K	
С	Ti, O, Fe, Mg	Fase vítrea preponderante
D	Si, Mg, O, Al	Média fase vítrea
E	Mg, Si, O, Al	Pouca fase vítrea
F	Si, Al, Mg, O, K	Fase vítrea preponderante
G	Si, O, Mg	Fase vítrea preponderante
AA	Si, O	
B _A	Si, Mg, Al, F, Ca, O	
C _A	Si, Mg, Al, Ca, Fe, O	
D _A	Si, Al, Ca, Na, O	Pouca fase vítrea
E _A	Si, Al, O, Ca, Mg, Na	
F _A	Si, O	
G _A	Si, Mg, O	
H _A	Si, Al, Mg, O, K	
IA	Al, Si, Mg, F, Ca, O, Fe	
JA	Si, Al, O, K, Mg, Fe	
L _A	Si, Al, Ca, O, Na	
MA	Si, O	

* presença de bandas largas nos espectros corresponde a presença de fase vítrea.

A amostra Padrão queimada a 1050°C sem ataque apresenta uma incipiente fase vítrea permeando relictos de materiais não fundidos. Constata-se ainda, a forte presença de poros irregulares. Já os EDXs das fases, apontam para a partícula A como uma provável partícula de dolomita imersa em uma matriz vítrea identificada por B. O resultado do ataque ácido mostrou que, de fato, trata-se de uma matriz rica em fase vítrea, visto o aspecto francamente rugoso, resultado da reação do ácido fluorídrico com silicatos da amostra.

Ainda, através da análise da amostra queimada a 1050°C após ataque (Figura 5.3), pode-se observar que na amostra Padrão a grande maioria dos grãos que constituem a massa cerâmica mantém a sua individualidade e os poros são irregulares. O EDX do ponto identificado por A_A indica tratar-se de um grão de quartzo. Já os EDXs dos pontos B_A e C_A indicam tratar-se de um mesmo mineral, presente sobretudo no fundente adicionado à massa cerâmica: a hornblenda.

Na micrografia da amostra Padrão queimada a 1100°C antes do ataque, constata-se a abundante presença de fase vítrea e os poros apresentam o início do arredondamento dos bordos. Na análise do EDX do ponto denominado C, constata-se a presença de titânio, ferro e magnésio, indicando novamente a provável presença de hornblenda como relicto do material fundente adicionado na formulação da massa. O EDX do ponto D denota uma fase contínua com forte presença de Si, a fase vítrea. O EDX da fase E, devido à presença de Mg, indica tratar-se de relicto de talco da formulação de massa.

A micrografia da amostra Padrão queimada a 1100°C após ter sofrido ataque ácido sugere a presença de fase vítrea a circundar os grãos, cujos bordos apresentam já um certo arredondamento decorrente das reações físicoquímicas presentes a esta temperatura. Observa-se também, abundância de poros com bordas já arredondadas. O EDX do ponto D_A indica tratar-se de matriz vítrea silicosa. O EDX do ponto E_A e do grão circundante sugerem tratar-se de um relicto de diopsídio (Aluminosilicato de cálcio e magnésio). De fato, a difração de raio-x efetivada para determinar-se a constituição mineralógica, cujo difratograma é apresença de um grão de quartzo e do ponto G_A um relicto provável de enstatita, ambas as fases verificadas no mesmo difratograma. Da mesma forma, os EDXs dos pontos H_A e I_A, combinados com a análise por difração de raio-x, indicam em ambos os casos a presença de micas.

Na análise da micrografia da amostra Padrão queimada a 1150°C, observase a presença de fase vítrea a circundar os grãos. Constata-se também, a abundância de poros com bordas já arredondadas. Os EDXs das fases F e G confirmam a abundante fase vítrea silicosa. A micrografia da amostra, após a queima a 1150°C e após ataque ácido, mostra uma abundante fase vítrea com

86

poros de bordas arredondadas e grande quantidade de relictos imersos na matriz vítrea.

Através da análise do EDX da fase matriz J_A, pode-se supor tratar-se de uma matriz vítrea e silicosa. Pode-se supor também a presença de hornblenda através do EDX da fase L_A. O EDX referente a partícula denominada M_A aponta para uma partícula de quartzo. Ambas as fases foram confirmadas pela difração de raios X realizada na amostra e apresentada na Figura 5.5.



FIGURA 5.4 - Difratograma da amostra Padrão após a queima a 1100°C.



FIGURA 5.5 - Difratograma da amostra Padrão após a queima a 1150°C.

Embora a mineralogia apontada pelos difratogramas não espelhe a totalidade da composição de cada amostra, pode-se observar a forte presença de um aluminosilicato de cálcio e magnésio, possivelmente resultante da perda de íons OH⁻ do talco xisto entre 200 – 300°C.

Também pela análise por difração de raios X, constata-se que o coríndon (Al₂O₃) está abundantemente presente em todas as temperaturas de queima. Sua
origem deve-se possivelmente à destruição da estrutura cristalina dos argilominerais, sobretudo a caolinita, com liberação abundante de alumina, e recristalização. Outra origem possível é sua presença como mineral acessório nas argilas/talco, permanecendo como relicto, uma vez que é um mineral infusível e insolúvel, como o quartzo (SiO₂), que tem sua origem provavelmente nas argilas e calcário das formulações.

5.2.2 Fração Massa

A Figura 5.6 apresenta a curva de gresificação das massas cerâmicas formuladas com 5% (M5), 10% (M10) e 15% (M15) de rocha feldspática, em função da temperatura de queima. Na mesma figura, está plotada a curva de gresificação referente à massa Padrão, para efeito de comparação.



FIGURA 5.6 – Curva de gresificação da formulação Padrão e das formulações com 5% (M5), 10% (M10) e 15% (M15) de rocha feldspática fração Massa, em função da temperatura de queima.

Através do gráfico da Figura 5.6, observa-se que as três formulações apresentam uma RL crescente com o crescimento da temperatura de queima, embora a RL final tenha se situado abaixo daquela da formulação Padrão. A formulação M15 foi a que apresentou a maior RL (9,6%) para a temperatura de queima de 1100°C, pouco inferior à RL da formulação Padrão. Contudo, é interessante notar que, já para temperatura de queima de 1050°C, esta formulação apresentou uma expressiva retração linear (6,2%), muito superior às outras formulações e à própria formulação Padrão.

Por esses gráficos, pode-se observar que, relativamente à formulação Padrão, as três formulações apresentam valores de AA inferiores até a temperatura de queima de 1100°C, porém, com queima a 1150°C, os valores são ligeiramente superiores.

A formulação M15 é a que novamente apresentou valores interessantes a 1100°C. A Figura 5.7 reproduz a variação da resistência mecânica após queima das massas cerâmicas Padrão, M5, M10 e M15, em função da temperatura de queima. Pelo gráfico da Figura 5.7, constata-se que a RM das três formulações foi crescente com o aumento da temperatura de queima, como era de se esperar. A formulação M15, porém, já a uma temperatura de queima de 1050°C, apresentou uma RM superior às outras formulações, inclusive à Padrão, vindo a dobrar este valor quando queimada a 1100°C e mantendo-o, quando queimada a 1150°C.



FIGURA 5.7 – Resistência mecânica da massa Padrão (P) e das formulações com 5% (M5), 10% (M10) e 15% (M15) de rocha feldspática fração Massa, em função da temperatura de queima.

Comparando-se a Figura 5.6, pela qual deduz-se que a melhor condição é aquela alcançada pela formulação M15, com 15% de rocha feldspática, em que ao índice de absorção de água de 8% corresponde uma temperatura de queima de 1058°C, com a Figura 5.7, pode-se estimar uma resistência mecânica para esta formulação da ordem de 20 MPa.

5.2.3 Comportamento da fração Mistos

A Figura 5.8 apresenta a curva de gresificação das massas cerâmicas formuladas com 5% (Mi5), 10% (Mi10) e 15% (Mi15) de rocha feldspática fração Mistos, em função da temperatura de queima. Na mesma figura, está plotada a curva de gresificação referente à massa Padrão, para efeito de comparação.



FIGURA 5.8 – Curva de gresificação da formulação Padrão e das formulações com 5% (Mi5), 10% (Mi10) e 15% (Mi15) de rocha feldspática fração Mistos, em função da temperatura de queima.

Através da Figura 5.8, observa-se que, com exceção da formulação Mi5, cuja RL acompanhou o aumento de temperatura, as formulações Mi10 e Mi15 apresentaram uma RL expressiva até a temperatura de queima de 1100°C (9,1% e 8,7% respectivamente). Para temperatura de queima de 1150°C, houve uma

sensível diminuição na RL. Já quanto à AA, as três formulações apresentaram valores bem abaixo da formulação Padrão até a temperatura de queima de 1100°C e praticamente iguais aos desta, quando queimadas a 1150°C.

Através da Figura 5.8, observa-se que para a fração Mistos a melhor condição foi alcançada pela formulação Mi15, com 15% de rocha feldspática, em que a um índice de absorção de água de 8% corresponde uma temperatura de queima de 1050°C. Comparando-se com os dados da Figura 5.9 (resistência mecânica em função da temperatura de queima das mesmas formulações), obtém-se para um valor aproximado de 27 MPa, bem acima da formulação Padrão quando queimada à mesma temperatura.



FIGURA 5.9 – Resistência mecânica da massa Padrão (P) e das formulações com 5% (Mi5), 10% (Mi10) e 15% (Mi15) de rocha feldspática fração Mistos, em função da temperatura de queima.

5.2.3.1 Análise microestrutural da fração Mistos 15%

Por seu comportamento em relação às outras composições, a amostra Mi15 foi merecedora de um estudo mais detalhado do ponto de vista cerâmico. A Figura 5.10 apresenta micrografias da amostra Mi15 queimadas a 1100°C e 1150°C antes e após ataque ácido. As regiões indicadas por letras na figura

referem-se a microsondas realizadas, para a determinação das fases presentes. A Tabela 5.8 sumariza o resultado desta análise.

Na micrografia da Figura 5.10 queimada a 1100°C, sem ataque ácido, constata-se a possível presença de relictos imersos em uma abundante matriz vítrea. Os poros apresentam bordas já bem arredondadas. A composição química por EDX da fase mais clara da matriz (denominada A) e mais escura (denominada B) são típicas da biotita e do plagioclásio respectivamente. O EDX da partícula imersa na matriz (denominada C) sugere a presença de quartzo, assim como o EDX do ponto D indica a presença de epidoto.



FIGURA 5.10 - Micrografias da amostra Mistos 15% (Mi15) em um aumento de 100x, nas temperaturas de queima de 1050°C, 1100°C e 1150°C antes e após ataque ácido.

A Figura 5.10 apresenta também a micrografia da amostra Mi15 queimada a 1100°C, após o ataque com ácido fluorídrico e suas fases apontadas estão identificadas na Tabela 5.8, com subíndices "A".

O EDX da fase A_A indica a presença de quartzo. O EDX da fase B_A revela a presença dos elementos químicos constituintes do mineral ortoclásio, com sua característica textura pertítica. O EDX da fase C_A induz à presença de mulita na amostra. Os EDX da fase D_A e E_A indicam a presença provável de biotita.

Tabela 5.8 - EDXs referentes a amostra Mi15 queimada a 1100°C e 1150°C, antes e após ataque ácido, nos pontos identificados na Figura 5.10. Os elementos estão em ordem de intensidade.

Ponto	Elementos identificados	Observações*		
А	Si,Al, O, K, Mg, Fe			
В	Si, Al, O, K			
С	Si, O			
D	Si, Al, O, K, Fe, Ca	Fase vítrea preponderante		
E	Si, Al, K, O, Mg, Ca, Fe			
F	Si, Al, K, O, Fe, Mg			
G	Si, Fe, K, Al, O, Mg, Ca	Fase vítrea preponderante		
Н	Si, Fe, Mg, Al, O, K, Ca	Fase vítrea preponderante		
1	Si, Mg, Fe, Al, O, K	Média fase vítrea		
AA	Si, O			
B _A	Si, Al, K, O, Ca			
CA	Al, Si, K, O			
D _A	Si, Al, K, O, Fe, Mg			
EA	Fe, Si, Al, O, K	Fase vítrea preponderante		
F _A	Si, Ca, Mg, O, Fe, Na			
G _A	Si, Al, O, K, Fe, Na			

* presença de bandas largas nos espectros corresponde a presença de fase vítrea.

A fim de salientar a microestrutura da amostra Mi15 queimada a 1100°C e atacada com ácido fluorídrico, sobretudo a região que apresenta estrias, apresenta-se a micrografia da Figura 5.11.



FIGURA 5.11 - Micrografia da amostra Mi15 queimada a 1100°C, em um aumento de aproximadamente 400x, após ataque químico. Observa-se partículas escuras sob a matriz principal, uma fase clara e outra escura e a presença de uma fase estriada - pertítica.

A micrografia da amostra Mi15 queimada a 1150°C revela a presença abundante de poros em uma matriz vítrea. O EDX da fase mais clara, denominada E, aponta para a provável presença de uma massa difusa de talco. O EDX do ponto F sugere a presença de fase vítrea. Os EDXs dos pontos denominados G, H e I indicam que tratam-se de micas (biotita mais muscovita).

Os elementos detectados pelo EDX da fase F_A são semelhantes a da composição do mineral diopsídio. O EDX da fase G_A induz a uma fase vítrea silicoaluminosa.

As Figuras 5.12 e 5.13 apresentam, respectivamente, os difratogramas da amostra Mi15 após a queima a 1100°C e 1150°C que corroboram a análise das fases presentes.



FIGURA 5.12 - Difratograma da amostra Mi15 após a queima a 1100°C.



FIGURA 5.13 - Difratograma da amostra Mi15 após a queima a 1150°C.

A análise da evolução da microestrutura em função da composição da massa cerâmica e da temperatura de queima, acompanhada por difratometria de raio-x, embora limitada à parte da composição de cada amostra, leva à suposição de que o colapso da estrutura cristalina dos argilominerais, do talco, do calcário e minerais componentes da rocha feldspática enseja o aparecimento de uma suíte de minerais complexos aluminosilicatados à base de Fe e Mg como hercinita (FeAl₂O₄), ringwodita ((Mg, Fe)₂SiO₄), hogbomita ((Mg, Fe)₂(Al,Ti)₅O₁₀) e outros.

5.2.4 Comportamento da fração Leves

A Figura 5.14 apresenta a curva de gresificação das massas cerâmicas formuladas com 5% (L5), 10% (L10) e 15% (L15) de rocha feldspática fração leves, bem como da massa Padrão (P), para efeito de comparação.

Através do gráfico da Figura 5.14, nota-se que a RL cresceu com o aumento da temperatura de queima até 1150°C, exceção feita à formulação L15 que apresentou a maior RL a uma temperatura de queima de 1100°C, vindo a cair quando queimada a 1150°C.

Quanto à AA, até a temperatura de queima de 1100°C, as três formulações apresentaram valores inferiores à formulação Padrão, sobretudo a formulação L15, cujos valores são extremamente baixos quando comparados aos daquela. Contudo, para uma temperatura de queima de 1150°C, os valores alcançados pelas formulações L10 e L15 são levemente inferiores aos da formulação Padrão, sendo que os valores da formulação L5 praticamente são o dobro.



FIGURA 5.14 – Curva de gresificação da formulação Padrão e das formulações com 5% (L5), 10% (L10) e 15% (L15) de rocha feldspática fração Leves, em função da temperatura de queima.

A Figura 5.15 retrata o comportamento das massas cerâmicas P, L5, L10 e L15 quanto à resistência mecânica, em função da temperatura de queima.

Observando-se o gráfico da Figura 5.15, constata-se que a resistência mecânica foi crescente com o aumento da temperatura de queima, tendo a formulação L15, para temperaturas de queima de 1050°C e 1100°C, apresentado uma RM superior a todas as formulações, inclusive à Padrão, da qual praticamente se iguala quando queimada a uma tempeartura de 1150°C.

Através da análise do gráfico da Figura 5.14, pode-se verificar que a formulação L15 apresenta a melhor condição, uma vez que, ao índice de absorção de água de 8% corresponde uma temperatura de queima de 1062°C.

Com o auxílio do gráfico da Figura 5.15, pode-se estimar para esta formulação, após queima a 1062°C, uma resistência mecânica de 22 MPa.



FIGURA 5.15 – Resistência mecânica da massa Padrão (P), bem como das formulações com 5% (L5), 10% (L10) e 15% (L15) de rocha feldspática fração Leves, em função da temperatura de queima.

5.2.4.1 Análise microestrutural da fração Leves 15%

A Figura 5.16 apresenta micrografias da amostra fração Leves 15% (L15) queimadas a 1100°C e 1150°C antes e após ataque ácido. Para auxiliar na identificação das fases presentes na Figura 5.16, procedeu-se a análise por microssonda eletrônica das fases indicadas nas micrografias, a exemplo dos estudos investigativos anteriores. Os resultados são apresentados na Tabela 5.9.

O EDX da matriz escura e uniforme, denominada A, indica a fase vítrea de base sílico-alumino-potássica, com presença secundária de ferro. O EDX da partícula escura sob a matriz vítrea, denominada B, sugere tratar-se de um grão de quartzo. A composição química por EDX da partícula clara, denominada C, é semelhante a do esfeno. O EDX da segunda fase clara e dispersa na matriz escura e uniforme, denominada D, indica a provável presença de mica e da partícula interna ao poro, denominada E, a presença de enstatita.

A Figura 5.16 apresenta também a micrografia da amostra L15 queimada a 1100°C, após ataque com ácido fluorídrico, as fases presentes nesta micrografia estão indicadas na Tabela 5.9.

O EDX do ponto A_A sugere um grão de quartzo. Os EDXs dos pontos B_A e E_A indicam que provavelmente trata-se de grãos de piropo. Já os EDXs dos pontos C_A e D_A corroboram a presença de ortoclásio, evidenciada pela textura pertítica da micrografia da Figuras 5.17.



FIGURA 5.16 - Micrografias da amostra Leves 15% (l15) em um aumento de 100x, nas temperaturas de queima de 1050°C, 1100°C e 1150°C antes e após ataque ácido.

A Figura 5.16 apresenta também a micrografia da amostra L15 queimada a 1150°C antes do ataque químico. Analisando-se esta micrografia, observa-se a presença de uma provável e abundante fase vítrea, pontuada de poros com bordas arredondadas.

Tabela 5.9 - EDXs referentes a amostra L15 queimada a 1100°C e 1150°C, antes e após ataque ácido, nos pontos identificados na Figura 5.16. Os elementos estão em ordem de intensidade.

Ponto	Elementos identificados	Observações*		
A	Si, Al, O, K, Fe			
В	Si, O			
С	Ca, Si, Ti, Fe, O			
D	Si, Al, K, Fe, O			
E	Mg, Si, Fe, O, Al			
F	Si, Al, Mg, O, K, Fe, Na			
G	Si, Al, Mg, O, K, Ca, Na, Fe			
Н	Si, O			
I	Si, K, Fe, Al, Ca, O, Mg	Fase vítrea preponderante		
J	Si, Fe, O, Mg, Al, K, Ca	Fase vítrea preponderante		
AA	Si, O			
B _A	Al, Si, O, K, Mg, Fe			
C _A	Si, Al, K, O, Fe, Mg			
D _A	Si, Al, K, O, Ca			
E _A	Al, Si, Mg, K, Fe, O			
FA	Si,O			
G _A	Mg, Si, Al, O, Fe, K			
H _A	Si, Al, O, K, Mg, Fe			
IA	Si, Fe, Al, K, O	Fase vítrea preponderante		

* presença de bandas largas nos espectros corresponde a presença de fase vítrea.

Analisando-se os EDXs dos pontos F e G, constata-se que ambas as fases tratam-se da fase vítrea de base silicosa, decorrente da solução dos feldspatos. O EDX da partícula escura envolta na matriz vítrea, denominada H, indica tratar-se de um grão de quartzo. O EDX da bolha vítrea (denominada I) sugere tratar-se de

uma bolha vítrea de mesma natureza da matriz. O EDX da partícula rugosa envolta na matriz, denominada J, indica a presença de uma provável mica (biotita?).

A Figura 5.16 apresenta também a micrografia da amostra L15 queimada a 1150°C, após ataque com ácido fluorídrico. O EDX do ponto F_A, sugere a de um grão de quartzo. O EDX da fase G_A indica a provável presença de um grão mineral de piropo. Já a composição química do ponto H_A corresponde a de uma matriz vítrea silicoaluminosa. O EDX da fase I_A aponta para a presença de um poro circundado pela matriz vítrea.



FIGURA 5.17 - Micrografia da amostra L15 queimada a 1100°C, em um aumento de 800x, após ataque ácido. Destaca-se a formação de uma fase estriada e partículas de quartzo na matriz cerâmica.

As Figuras 5.18 e 5.19 apresentam, respectivamente, os difratogramas da amostra L15 após a queima a 1100°C e 1150°C.

Digno de nota, é o surgimento da granada piropo (Mg₃Al₂(SiO₄)₃) na formulação L15 possivelmente tendo como origem as transformações da caolinita com o aumento da temperatura.



FIGURA 5.18 - Difratograma da amostra L15 após a queima a 1100°C.



FIGURA 5.19 - Difratograma da amostra L15 após a queima a 1150°C.

5.2.4 Comportamento da fração M8G

Com o material resultante da separação magnética, foram formuladas três composições de massas cerâmicas contendo 5% (M8G5), 10% (M8G10) e 15% (M8G15) de rocha feldspática processada por separação magnética. Os resultados dos ensaios são mostrados a seguir e comparados com a formulação Padrão através das curvas de gresificação apresentadas na Figura 5.20.

Através do gráfico da Figura 5.20, observa-se que a RL das formulações foi crescente com o aumento da temperatura de queima até 1100°C, vindo a diminuir a 1150°C, com exceção da formulação M8G5 que continuou a crescer, apresentando um comportamento muito similar ao da formulação Padrão.

A AA das formulações diminuíram com o aumento da temperatura de queima, atingindo valores na formulação M8G15 bem inferiores aos da formulação Padrão.



FIGURA 5.20 – Curva de gresificação da formulação Padrão e das formulações com 5% (M8G5), 10% (M8G10) e 15% (M8G15) de rocha feldspática fração M8G, em função da temperatura de queima.

A Figura 5.21 apresenta a variação da RM das formulações com a fração M8G, em função da temperatura de queima para todas as amostras. Pode-se observar por esse gráfico que somente a formulação M8G5 apresentou uma RM superior à formulação Padrão, para todas as temperaturas de queima praticadas.

Considerando o gráfico da Figura 5.20, e pela análise do gráfico da Figura 5.21, observa-se que a formulação M8G15 foi a que apresentou a melhor condição de gresificação. Para um índice de absorção de 8% a temperatura de queima corresponde a 1058°C. A resistência mecânica estimada para essas condições é de cerca de 24 MPa.



FIGURA 5.21 – Resistência mecânica da massa Padrão (P), bem como das formulações com 5% (M8G5), 10% (M8G10) e 15% (M8G15) de rocha feldspática processada por separação magnética; em função da temperatura de queima.

5.2.5.1 Análise microestrutural da fração M8G 15%

A Figura 5.22 apresenta micrografias da amostra M8G15 queimadas a 1100°C e 1150°C antes e após ataque ácido. Para identificar as fases presentes na Figura 5.22, procedeu-se a análise por microssonda eletrônica das fases identificadas, os resultados são apresentados na Tabela 5.10.

A micrografia da amostra M8G15, queimada a 1100°C antes de ser atacada (Figura 5.22), apresenta uma provável fase vítrea abundante, devido à aparência viscosa (derretida) sobre a amostra. Além disso, observa-se a presença de relictos de outras fases e poros com bordas em processo de arredondamento. Para identificar fases presentes nesta micrografia procedeu-se a análise por microssonda eletrônica das fases identificadas, os resultados são apresentados na Tabela 5.10.





Através da análise dos EDXs dos pontos indicados na Figura 5.22; constata-se que a matriz escura, denominada A, sugere uma fase vítrea decorrente da dissolução dos feldspatos. A fase dispersa mais clara, denominada B, apresenta a composição química semelhante a de mistura de ilmenita e biotita. Por último, a partícula sob a matriz escura, denominada C indica a presença de um grão de quartzo.

Tabela 5.10 - EDXs referentes a amostra M8G15 queimada a 1100°C e 1150°C, antes e após ataque ácido, nos pontos identificados na Figura 5.22. Os elementos estão em ordem de intensidade.

Ponto	Elementos identificados	Observações*		
А	Si, Al, K, Fe, Mg, O			
В	Fe, Si, Ti, Mg, O			
С	Si, O			
D	Si, Al, K, O, Ca, Fe, Na			
E	Si, Al, Mg, K, O, Fe, Na			
F	Si, Al, K, O, Ca, Mg, Fe			
G	Si, Al, K, Fe, O, Ca, Ti	Média fase vítrea		
н	Si, Al, Mg, K, Fe, Na, O, Ca			
A _A	Si, Al, K, Fe, O, Mg, Ca			
B _A	Si, Al, K, Ca, Mg, Fe, O			
C _A	Mg, Fe, O			
D _A	Si, O			
EA	Si, Fe, Ca, Mg, O			
F _A	Al, Si, K, O			
G _A	Si, Al, O, K, Ca			
H _A	Si, Al, K, O, Ca, Fe			
IA	Si, O			
J _A	Si, Al, K, O, Fe, Ca	Fase vítrea preponderante		
LA	Si, Al, Mg, O, K, Fe			
MA	Si, Fe, Al, O, Mg, K	Fase vítrea preponderante		

* presença de bandas largas nos espectros corresponde a presença de fase vítrea.

A Figura 5.22 apresenta também a micrografia da amostra M8G15 queimada a 1100°C, após o ataque com ácido fluorídrico. A microssonda do ponto A_A indica tratar-se da matriz vítrea de base sílica. O ponto B_A apresenta a composição química de um aluminosilicato de cálcio e magnésio, aparentando ser uma estrutura em macla Carlsbad. O EDX do ponto C_A sugere óxido de magnésio, possivelmente resultante da decomposição da dolomita e o do ponto D_A, um grão de quartzo. O EDX do ponto E_A indica que possivelmente trate-se de um grão de diopsídio, assim como o EDX da fase F_A aponta para um grão mineral de ortoclásio, a exemplo dos pontos G_A e H_A, sendo que nestes dois últimos há estrutura pertítica típica. A Figura 5.23 apresenta uma microcrafia ampliada desses ponto.



FIGURA 5.23 - Micrografia da amostra M8G15 queimada a 1100°C, em um aumento de 400x, após ataque. Visualiza-se uma matriz contínua, uma fase de textura pertítica, uma partícula bicolor e partículas de quartzo.

A Figura 5.22 apresenta ainda a micrografia da amostra M8G15 queimada a 1150°C antes de ser atacada. Nesta micrografia, observa-se que há abundantes poros e relictos de outras fases imersos na matriz vítrea. Digno de nota são os halos de dissolução em torno dos poros e relictos.

A análise de microssonda EDX nos pontos denominadas de D e E na Figura 5.22, sugere tratar-se da mesma fase, isto é, a fase vítrea decorrente da dissolução dos feldspatos.

O EDX da fase denominada F, do halo de dissolução, mostra um estágio de formação de fase vítrea por dissolução do feldspato. O EDX da fase G, indica tratar-se de uma provável mistura de esfeno e biotita e uma possível presença de uma fase vítrea, devido as bandas mais alargadas no espectro (Anexo IV). O EDX da fase denominada H, sugere uma mistura de hornblenda e biotita. Para a amostra M8G15 queimada a 1150°C e após atacada com ácido fluorídrico, o EDX da fase I_A indica que se trata de um grão de quartzo e do ponto J_A a provável presença de um plagioclásio com alguma inclusão. Os EDX da fase L_A e M_A sugerem uma matriz aluminosilicosa

A fim de salientar as fases presentes na amostra M8G15 procedeu-se a análise de difração de raios X após a queima a 1100°C e 1150°C. Os resultados são apresentados nas Figuras 5.24 e 5.25. O surgimento da mulita no corpo cerâmico de formulação M8G15 com a temperatura de queima de 1150°C possivelmente tem origem nas transformações da caolinita com o aumento da temperatura.



FIGURA 5.24 - Difratograma da amostra M8G15 após a queima a 1100°C.





6. CONCLUSÕES

A decisão de se adicionar um fundente na formulação de uma massa cerâmica deve cingir-se a critérios técnicos e econômicos. Dito de outro modo, devem ser observados a temperatura em que tem início a formação da fase líquida, a temperatura de início e fim de sinterização, a sensibilidade ao ciclo de queima, o custo de obtenção do fundente, os ganhos econômicos e as melhorias do produto final, em decorrência de sua utilização.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, é possível inferir as seguintes conclusões:

6.1 QUANTO AO PROCESSAMENTO DA ROCHA FELDSPÁTICA

- A rocha apresenta boa moabilidade, podendo ser trabalhada por meio dos equipamentos usuais de britagem, moagem e separação granulométrica;
- Considerando a gênese da rocha, por vezes há grandes concentrações de minerais máficos o que recomendaria uma pré-seleção na pilha;
- O processo de britagem deve incluir no circuito, além do britador de mandíbulas, um britador cônico, para ganhos de escala, e um conjunto de peneiras para alongar a distribuição granulométrica do material destinado ao separador gravimétrico;
- Os resultados da análise química dos produtos resultantes da separação gravimétrica, sobretudo dos Mistos e Leves, mostram que o emprego da espiral concentradora no processamento da rocha feldspática, é uma alternativa técnica e econômica plenamente viável;
- Os resultados da análise química das frações submetidas ao separador eletromagnético a 8.000 Gauss e a 12.000 Gauss, apresentam efetiva redução dos teores de contaminantes, embora nas frações F8G e F12G destinadas a fritas cerâmicas, os teores tenham permanecido acima dos padrões exigidos pela indústria. Quanto às frações M8G e M12G,

destinadas à massa cerâmica, os teores obtidos de contaminantes permitem o seu emprego nas formulações usuais.

6.2 QUANTO À QUEIMA DAS FORMULAÇÕES

- Todos os parâmetros físicos da formulação Padrão responderam de maneira positiva ao aumento da temperatura, isto é, a RL e a RM aumentaram com o crescimento da temperatura, e a PA e AA diminuíram com o crescimento da temperatura;
- A RL das formulações contendo 5% de rocha feldspática cresceu até os 1150°C. Contudo, as formulações contendo 10% e 15% respectivamente de rocha feldspática, apresentaram uma RL crescente até os 1100°C, vindo a diminuir nos 1150°C. Este fenômeno, ressaltado na formulação M8G15, onde atingiu um valor de 10,4%, superior àquele da formulação Padrão aos 1150°C, é significativo, considerando-se um diferencial de 50°C na queima e a aquisição de propriedades físicas e mecânicas já adequadas a um produto BIIb não esmaltado;
- De um modo geral, todas as formulações apresentaram um aumento da RM quer em relação ao crescimento da temperatura quer em relação ao aumento do percentual de rocha feldspática;
- O comportamento da PA e da AA em todas as formulações é extremamente significativo como resposta ao aumento da temperatura e ao aumento do percentual de rocha feldspática;
- Considerando que a formulação Padrão pertence a uma massa cerâmica cujo produto se enquadra no Grupo BIIb, os resultados obtidos com os diferentes percentuais nos diversos produtos, sobretudo os resultantes da separação gravimétrica, permitem concluir-se que o emprego da rocha feldspática na formulação de massas cerâmicas se justifica plenamente.
- Considerando-se que não houve recirculação dos produtos na espiral concentradora, como normalmente ocorre no processo industrial, os

resultados alcançados satisfazem plenamente às exigências de um fundente para massa cerâmica.

- Da análise comparativa, a melhor condição, face aos parâmetros estabelecidos, foi aquela alcançada pela formulação Mi15, embora existam outros aspectos importantes que devem ser levados em consideração na avaliação do desempenho de uma formulação de massa cerâmica. A propósito de uma análise desta natureza, cabe ressaltar que ela reflete uma dada condição de massa, processamento e forno, cujos resultados serão diferentes para outras condições de processamento e forno.
- Embora a mineralogia apontada pelos difratogramas não espelhe a totalidade da composição de cada amostra, cabem algumas considerações.
- i) Observa-se a presença dominante de um aluminosilicato de cálcio e magnésio, possivelmente resultante da perda de íons OH⁻ do talco xisto entre os 200 – 300°C;
- ii) O coríndon (Al₂O₃) está abundantemente presente em todos os resultados e sua origem se deve a:
 - destruição da estrutura cristalina dos argilominerais, sobretudo a caolinita, com liberação abundante de alumínio, e recristalização;
 - presente, como mineral acessório nas argilas/talco, e permanecendo como relicto, uma vez que é um mineral infusível e insolúvel;
- iii) O quartzo (SiO₂) é o mineral predominante em todos os resultados. Sua provável origem está sobretudo nas argilas e calcário das formulações, eis que é um mineral infusível e insolúvel;
- i) O colapso da estrutura cristalina dos argilominerais, do talco, do calcário e minerais componentes da rocha feldspática, em seja o aparecimento de uma suíte de minerais complexos aluminosilicatados à base de Fe e Mg como hercinita (FeAl₂O₄), ringwodita ((Mg, Fe)₂SiO₄), hogbomita ((Mg, Fe)₂(Al,Ti)₅O₁₀) e outros;

- Digno de nota é o surgimento da granada piropo (Mg₃Al₂(SiO₄)₃) na formulação L15 e da mulita na formulação M8G15 queimada a 1150°C.
 Possivelmente, ambos minerais tenham origem nas transformações da caolinita com o aumento da temperatura.
 - Quanto à cor de queima, todas as formulações, inclusive a padrão, apresentaram um comportamento similar nas diferentes temperaturas a que foram queimadas, ou seja, a 1050°C, coloração rosada, a 1100°C, do marrom claro ao marrom escuro, e 1150°C, do cinza claro ao cinza escuro da formulação M15 (Anexo V).

7. SUGESTÕES

Os resultados alcançados no presente trabalho deixaram muitas questões em aberto para serem investigadas em trabalhos futuros, e que abaixo destacamos:

 Ampliar o intervalo granulométrico abaixo de 2,0 mm em diversas faixas a serem submetidas na espiral separadora, objetivando determinar o melhor intervalo de corte.

ii) Estudar a melhor relação água/sólidos para a polpa mais adequada à separação gravimétrica, juntamente com a taxa de alimentação da espiral separadora.

 iii) Estudar o tamanho médio de partícula mais adequado à formulação de massa face as características do produto final desejado.

 iv) Determinar o número de recirculações na espiral separadora para se atingir os teores de contaminantes desejados.

 v) Face aos resultados das curvas de gresificação alcançados pelas diferentes formulações, reestudar o patamar de queima e o gradiente térmico.

vi) Testar a eficiência da separação magnética por via seca.

vii) Executar um teste de uma dada formulação, por exemplo a L15, em escala industrial, a fim de observar o comportamento dos parâmetros frente a outro processo de moagem, conformação e queima.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT "Associação Brasileira de Normas Técnicas. Norma 13818 Classificação de Placas Cerâmicas para Revestimento.- Especificações e Métodos de Ensaios.", abril, 1997.
- BARBA, A.; FELIU, C.; GARCIA, J. [*et alii*] "Matérias-primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas.", Instituto de Tecnología Cerámica, AICE, Castellón, 1997.
- BINDI, R. "El empleo de las rocas feldespáticas en la fabricación de los empastes cerámicos.", Cerámica Información, nº 134, Enero-Febrero, 1987.
- BULL, A C. "Bodies, glazes and colours for fast firing.", Trans. J. Br. Ceram. Soc., nº81(3), p.69-74, 1982.
- BURT, R. O. "Gravity Concentration Technology. Elsevier Science Publishers", p 80-117 e 261-267, 1984.
- CAVALCANTE, G. F. "Análise da Performance da Espiral de Reichert LD 9.", Tese de Mestrado PPGEM-UFRGS, 1994.
- DELBONI, JR., H. "Metodologia para Determinação de Parâmetros Magnéticos. Tecnologia Mineral", ABTM, Vol 1, p. 46-61, 1992.
- 8. DANA, H. " Manual de mineralogia", Editorial Reverté, S.A. Barcelona, 1960.
- GHIANI, M.; PERETTI, R. e ZUCCA, A. "Produzione di materie prime per l'industria ceramica dagli scarti delle cave di granito: il caso del materiale di Sarule.", Ceramica Acta, nº 2-3, 1997.
- HARMS, W. "Some decomposition reactions in single firing with reference to rapid firing.", Interceram, 23(2), p. 101-106, 1974.
- HOLLMANN, J.P. "Experimental Methods for Engineers" 6^a ed, Mc Graw-Hill, pg.49, 1996.
- JOST, H. *et alii* "Geologia Estrutural, Petrografia e Petrologia do Sienito Piquiri (Proterozóico Superior), Rio Grande do Sul", Anais do II Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, Florianópolis, S.C., outubro de 1985.

- K. LITZOW: "History of Ceramic Technology", Ceramic Monographs, Verlag Schmid GmbH Freiburg, 1982.
- MATTHES, W. E. "Vidriados Cerámicos Fundamentos, propriedades, recetas e métodos", Ediciones Omega S.A., Barcelona, 1985.
- MORTEL, H. "Influence of batch composition on the reaction behavior and properties of fast-fired (2h) porcelain.", Science of Ceramics, nº9, p. 84-91, 1977.
- MORTEL, H. "Influence of the processing parameters on the properties of rapid firing porcelain", Proceedings of the 14th University Conference on Ceramic Science, Nov. 7-9, 1977.
- 17. R. GIOVANNINI "La Serigrafia nella Ceramica", Faenza Editrice, 1982.
- RAVAGLIOLI, A.; FIORI, C. e FABRI, B. "Materie Prime Ceramiche", Vol. III, Faenza Editrice S.P.A., 1989.
- REH, H. "Passi Fondamentali nello Sviluppo della tecnoloiga dei processi ceramici", Ceramica Informazione, nº 4, 1988.
- RODRIGUES DA COSTA, L. "Desenvolvimento Sustentável na Indústria Extrativa – Conceito e Prática do Instituto Geológico e Mineiro", Boletim de Minas, V. 36, n. 3, Lisboa, 2001.
- 21. RODRIGUES DA COSTA, L. "Da Indústria Mineira a Geoindústria: uma Alteração Estrutural Profunda", Boletim de Minas, V. 35, n.1, Lisboa, 2001.
- 22. RUBIO, J. "Carvão Mineral: caracterização e beneficiamento.", Nova Linha Artes Gráficas, Porto Alegre, p. 133-140, 1988.
- 23. SACMI Dalla Tecnologia alle Macchine ai Forni per la piastrella. SACMI, Notas Tecnológicas. - 1986.
- 24. SANCHEZ, E.; GARCIA, J., e OCHANDIO, E. "Critérios de selección de materias primas para la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos.", Cerámica Información, nº 157, Julio - Agosto.

1

- 25. SEZZI, G. "Wolrd Production and consumption of ceramic tiles", Ceramic World Review, nº 43, p. 50-68, 2001.
- 26. SITI "La Tecnologia Ceramica Società Impianti Termoeletrici Industriali", Vols. 1 a 7, 1995.
- 27. STEFANOV, S., BATSCHWAROV, S. "Smalti Ceramici.", Faenza Editrice S.P.A, 1991.
- 28. TURNER, J. F. e VERHOOGEN, J. "Petrologia Tgnea y Metamórfica", Ediciones Omega S.A., Barcelona, 1963.
- 29. TOZZI, N. "Smalti Ceramici", Faenza Editrice S.P.A., 1992.
- VENTURI, V. "Tecnologia Ceramica, Le Piastrelle.", 2^a Ed., Faenza Edictrice S.P.A., 1992.
- VERDUCH, A G. "Algunos conceptos básicos de la cocción rapida.", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio., 23(6), 387-392, 1984.

ANEXOS

ANEXO I – REFERENTE AO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

I.1. Composição mineralógica e química da rocha

"Macroscopicamente as rochas do plutonito são holocristalinas de cor castanho avermelhado, tem uma textura equigranular variável de fina a grossa, localmente porfirítica e estrutura preferencialmente laminada, localmente maciça. As variações mesoscópicas mais evidentes são de granulação pois as fácies de bordo são finas, localmente médias, e as zonas mais internas são de granulação média, localmente grossa. Mesoscopicamente, a intrusão aparenta não possuir variações mineralógicas significativas, o que lhe dá um aspecto composicional homogêneo. Uma amostragem regularmente distribuída, permitiu identificar variações mineralógicas, texturais, extruturais e composicionais. Cerca de 60 lâminas delgadas de diferentes pontos foram estudadas, dentre as quais foram selecionadas 35 amostras representativas para análise química.

Ao microscópio, as amostras estudadas possuem uma estrutura ora maciça ora laminada. A estrutura maciça é típica das fácies de granulação fina, em geral situadas no bordo da intrusão, onde a textura é holocristalina equigranular média a fina. A estrutura laminada é característica das fácies internas e resulta de uma textura cumulada, com cristais prismáticos euédricos de ortoclásio, anfibólio e/ou piroxênio, justapostos, em geral separados por um agregado de granulação fina composto por quartzo, albita e microclínio xenomórficos intersticiais. Outras texturas, além da equigranular, compreendem a inequigranular, glomeroporfirítica e poiquilítica.

A composição mineralógica das rochas da intrusão é simples. Os minerais essenciais compreendem, em ordem decrescente de abundância, ortoclásio e anfibólio e/ou piroxênio. O quartzo não é freqüente, mas pode alcançar até 25% da rocha. Microclínio, plagioclásio, biotita, esfeno, ilmenita, apatita, zircão, clorita, epidoto, muscovita e sericita, todos em quantidades variáveis, são acessórios, não necessariamente presentes em todas as amostras.

O feldspato alcalino característico é o ortoclásio, localmente acompanhado de microclínio. O primeiro ocorre em cristais euédricos, ripiformes, pertíticos, com até 2 cm de comprimento, freqüentemente maclados segundo a lei Carlsbad. O microclínio ocorre em cristais xenomórficos maclados, com dimensões menores que 0,1 mm, e ocupa posição essencialmente intersticial, onde forma agregados eutectóides com o quartzo. Não há evidências de reações de K-feldspatos com outros minerais. Inclusões de piroxênio, anfibólio uralítico, esfeno, ilmenita, plagioclásio, biotita, apatita e quartzo globular são comuns no ortoclásio. O microclínio, apesar de mais tardio, não possui inclusões. Tanto o ortoclásio quanto o microclínio estão localmente sericitizados..

Anfibólio e piroxênio são os minerais máficos característicos do plutonito. O anfibólio ocorre em cristais euédricos e subédricos, de dimensões variáveis entre a fração de milímetro até 1 cm de comprimento. Em geral mostra inclusões poiquilíticas de quartzo, sugerindo ser um produto, na maioria das vezes, de uralitização de piroxênio. A biotitização do anfibólio é comum. Quando associado com piroxênio mostra uma tendência ao xenomorfismo, mas é euédrico quando isolado. Um só tipo de anfibólio foi observado nas amostras estudadas o qual é caracterizado por um pleocroísmo dado por x = amarelo, y = verde oliva e z = verde, possui um ângulo de extinção médio de 18°, variável entre 15 e 22°, e é biaxial negativo, com 2v maior que 50°, o que sugere tratar-se de um anfibólio da série de Hastingsita. O esfeno ocorre freqüentemente sob a forma de inclusões em anfibólio, junto com quartzo e biotita.

Dois tipos de piroxênio ocorrem na intrusão, mas nem sempre espécies deste grupo estão presentes, e as duas variedades não foram observados em uma mesma amostra. Os cristais do piroxênio mais comum são prismas curtos, euédricos, incolores, não pleocróicos, ocasionalmente maclados, com birrefringência baixa a moderada, extinção variável entre 35 e 40°, biaxiais negativos, com 2v entre 50 e 60°, o que sugere tratar-se de diopsídio. A outra variedade, mais rara, está representada por prismas também euédricos, alongados, pleocróicos (x = verde, y = verde claro e z = amarelo claro), com ângulo de extinção elevado ($Z \times C - 80^\circ$), biaxiais negativos com 2v superior a 60°, sugerindo-se uma aegirina-augita.

O plagioclásio é raro, não está presente em todas as lâminas e se mostra em três variedades texturais. A primeira ocorre como cristais euédricos, por vezes com inclusões de biotita, e ora está justaposta aos cristais de ortoclásio, ora intercrescido com eles formando agregados glomeroporfiríticos. Esta variedade de plagioclásio possui um índice de refração menor que o do bálsamo e o ângulo de extinção médio dos indivíduos maclados segundo a lei albita é variável entre 8 e 10°, o que sugere um oligoclásio ácido. A outra variedade ocorre como albita, por vezes maclada, das pertitas do ortoclásio. A terceira é uma albita disposta em franjas ao ortoclásio, assumindo, assim, um caráter intersticial.

O quartzo nem sempre presente, ocorre em três variedades texturais. Uma está presente como cristais globulares eutectóides inclusos em ortoclásio. A segunda variedade está representada pelas inclusões poiquilíticas em anfibólio como produto de uralitização. A terceira é um quartzo xenomórfico intersticial, intercrescido com o microclínio, ambos produtos finais da cristalização das rochas onde ocorrem.

A biotita, nem sempre presente, ocorre em duas variedades texturais. A primeira é uma biotita anédrica, ora presente em cristais isolados de até 1 cm de comprimento e contornos não raro ameboides, ora formando agregados. O seu forte pleocroísmo de incolor a marrom escuro, marrom avermelhado ou mesmo vermelho, sua forma em lamelas não raro encurvadas, sua forte extinção ondulante e sua ocorrência preferencial em níveis ricos em xenólitos sugerem que esta variedade é um resíduo de rochas encaixantes. A segunda variedade é uma biotita de granulação fina, com pleocroísmo de amarelo a pardo, euédrica a subédrica, extinção normal, comumente associada com anfibólio e piroxênio, com as quais mostra contatos normalmente difusos e aparenta ser produto de alteração deutérica daqueles minerais. Enquanto a primeira variedade mostra-se mais ou menos cloritizada, a segunda não apresenta alteração.

O esfeno está presente em cristais ora euédricos ora anédricos, de dimensões que variam entre 0,1 e 1,0 mm. Apesar de ocorrer isolado, está preferencialmente associado com anfibólio, piroxênio e biotita. Isto sugere também ser o esfeno um produto da uralitização do piroxênio e da biotitização de ambos.

Ilmenita, apatita e zircão são os acessórios característicos. São euédricos a subédricos, possuem dimensões reduzidas e estão comumente incluídos em ortoclásio, anfibólio, piroxênio e biotita, mas também ocorrem com fases intersticiais independentes.

O epidoto e a muscovita são raros. O epidoto (zoisita) ocorre ora como fase intersticial ora como produto de alteração deutérica do piroxênio. A muscovita apresenta-se como lamelas deformadas, com extinção ondulante, geralmente associadas com a primeira variedade de biotita e mostra evidências de reação magmática, sugerindo ser esta também uma fase refratária de assimilação de rochas encaixantes. A sericita é produto de alteração dos feldspatos, e a clorita, pouco freqüente, resulta da alteração da biotita."

ANEXO II – REFERENTE AO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

II.1. Separação gravimétrica

De cada um dos produtos da separação gravimétrica, foram retirados 1000 gramas e submetidos à análise granulométrica e química e os resultados, em sua íntegra, são mostrados nas Tabelas II.1 e II.2.

Tabela II.1 – Análise granulométrica dos produtos da separação gravimétrica: M, M8G, M12G, F, F8G e F12G.

	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	D ₁₀₀ (μm)
F	7,1	39,7	80,7	140,0
F8G	6,5	37,8	78,0	140,0
F12G	1,8	23,0	93,0	240,0
м	2,2	28,4	100,9	240,0
M8G	2,1	27,2	95,01	240,0
M12G	6,2	36,3	75,6 140,0	

Obs.: D_{10} , D_{50} , D_{90} e D_{100} são percentagens (10, 50, 90 e 100%) às quais as partículas encontram-se abaixo do diâmetro especificado.

	М	M8G	M12G	F	F8G	F12G
SiO ₂	61,98	64,70	63,72	59,08	62,05	62,76
Al ₂ O ₃	14,28	15,45	15,65	12,74	14,24	16,70
Fe ₂ O ₃	5,12	2,16	1,43	7,28	3,32	0,82
CaO	3,04	2,36	2,72	4,28	3,70	1,49
Na ₂ O	3,91	4,01	5,04	3,89	4,30	4,06
K ₂ O	7,45	7,91	8,04	6,61	7,39	8,23
MnO	0,12	0,06	0,05	0,26	0,13	0,02
TiO ₂	0,59	0,46	0,40	0,80	0,68	0,25
MgO	2,49	1,55	0,98	3,39	2,34	0,44
P ₂ O ₅	0,57	0,68	1,34	1,01	1,18	0,74
P.F.	0,46	0,66	0,63	0,64	0,66	0,50
Total	100,01	100,00	100,00	99,98	99,99	96,01

Tabela II.2 - Análise química das frações Massa (M), M8G, M12G, fritas (F), F8G e F12G.

ANEXO III – REFERENTE A RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. Caracterização mecânica e física das propriedades

Os gráficos e discussão dos resultados abordados no item 5 (Resultados e discussão), foram embasados nos resultados dos ensaios de caracterização do produto final, cujos dados consolidados são mostrados nas tabelas a seguir.

1050°C 1100°C TEMPERATURA 1150°C FORMULAÇÃO PADRÃO Ρ $(14, 1 \pm 2, 3)$ $(20, 2 \pm 2, 5)$ $(40, 1 \pm 2, 7)$ M5 $(10,0 \pm 1,7)$ $(20,0\pm 2,7)$ $(31,5 \pm 2,3)$ MASSA M10 $(10,5 \pm 2,4)$ $(21,8\pm 2,0)$ $(31, 1 \pm 2, 8)$ M15 $(16, 8 \pm 2, 0)$ $(33,7\pm 2,2)$ $(34, 3 \pm 0, 9)$ Mi5 $(10,9 \pm 1,2)$ $(21, 4 \pm 1, 0)$ $(30, 2 \pm 2, 8)$ MISTOS Mi10 (23,6 ± 2,8) $(12,0 \pm 1, 5)$ $(32, 1 \pm 2, 3)$ Mi15 $(15,8 \pm 1,3)$ $(28, 6 \pm 2, 9)$ $(32,9 \pm 2,5)$ L5 $(10, 1 \pm 1, 2)$ $(17,0\pm 2,1)$ $(32, 2 \pm 2, 1)$ LEVES L10 $(13, 4 \pm 1, 8)$ $(20,5 \pm 1,2)$ $(31, 6 \pm 2, 9)$ L15 $(20, 1 \pm 2, 7)$ $(39,9 \pm 2,1)$ $(28,7\pm2,3)$ **M8G5** $(15,7 \pm 2,0)$ $(28, 2 \pm 1, 3)$ $(44, 2 \pm 2, 4)$ MASSA 8G M8G10 $(14, 2 \pm 1, 8)$ $(24,9 \pm 1,7)$ $(28,0 \pm 2,4)$ M8G15 $(17,5\pm 2,1)$ $(38,7 \pm 2,9)$ $(35, 1 \pm 2.6)$

1. Resistência mecânica (Mpa)
2. Retração linear (%)

TEMPERATURA		1050°C	1100°C	1150°C
FORMULAÇÃO				
PADRÃO	Ρ	(4,2±0,1)	(7,9 ± 0,4)	(10,1 ± 0,2)
	M5	(3,6±0,1)	(6,6 ± 0,2)	(7,9 ± 0,3)
MASSA	M 10	(3,7 ± 0,1)	(7,1 ± 0,5)	(8,5 ± 0,4)
	M 15	(6,2 ± 0,1)	(9,6 ± 0,2)	(9,4 ± 0,5)
MISTOS	Mi5	(2,9 ± 0,4)	(2,6 ± 0,5)	(7,6 ± 0,3)
	Mi10	(4,5 ± 0,1)	(9,1 ± 0,4)	(8,3 ± 0,7)
	Mi15	(5,3 ± 0,2)	(8,7 ± 0,4)	(6,9±0,4)
LEVES	L5	(3,7 ± 0,0)	(6,7 ± 0,1)	(9,0 ± 0,2)
	L10	$(4,3 \pm 0,2)$	(8,0 ± 0,1)	(8,2 ± 8,2)
	L15	(5,8 ± 0,2)	(9,4 ± 0,4)	(8,8 ± 0,3)
	M8G5	(4,5 ± 0,1)	(8,8 ± 0,1)	(10,1 ± 0,6)
MASSA 8G	M8G10	(4,4 ± 0,1)	(8,3 ± 0,2)	(7,6 ± 0,5)
	M8G15	(6,3 ± 0,2)	(10,4 ± 0,2)	(8,9 ± 0,3)

3. Porosidade aparente (%)

TEMPERATURA		1050°C	1100°C	1150°C
FORMULAÇÃO				
PADRÃO	Ρ	(25,7 ± 1,4)	(17,0 ± 1,9)	(0,8 ± 0,3)
MASSA	M5	(23,7 ± 1,2)	(12,4 ± 0,7)	(2,1 ± 0,3)
	M 10	(22,5 ± 1,9)	(9,4 ± 1,2)	(1,4 ± 0,3)
	M15	(20,0 ± 1,7)	(4,4 ± 0,8)	(1,1 ± 0,2)
MISTOS	Mi5	(23,1 ± 1,6)	(11,3 ± 0,8)	(1,5 ± 0,2)
	Mi10	(23,1 ± 1,2)	(6,3 ± 0,4)	(0,7 ± 0,2)
	Mi15	(17,2 ± 1,0)	(4,5 ± 0,8)	(0,9 ± 0,2)
LEVES	L5	(24,1 ± 0,4)	(16,2 ± 1,2)	(1,8 ± 0,4)
	L10	(22,3 ± 1,3)	(10,4 ± 0,2)	(1,1 ± 0,2)
	L15	(15,0 ± 1,1)	$(2,2 \pm 0,2)$	(1,0 ± 0,2)
MASSA 8G	M8G5	(25,9 ± 1,8)	(12,2 ± 0,4)	(1,0 ± 0,4)
	M8G10	(22,0 ± 1,7)	(9,1 ± 0,6)	(0,7 ± 0,3)
	M8G15	(18,9 ± 1,4)	(2,5 ± 0,7)	(0,5 ± 0,2)

4. Absorção de água (%)

TEMPERATURA		1050°C	1100°C	1150°C
FORMULAÇÃO				
PADRÃO		(13,2 ± 1,0)	(7,8 ± 1,0)	(0,4 ± 0,1)
MASSA	M5	(11,8 ± 0,7)	(5,6 ± 0,3)	(0,9±0,1)
	M 10	(11,1 ± 1,2)	(4,2 ± 0,6)	(0,6 ± 0,1)
	M15	(9,6 ± 1,0)	(1,8 ± 0,4)	(0,5 ± 0,1)
MISTOS	Mi5	(11,5 ± 1,0)	$(5,2 \pm 0,4)$	(0,7 ± 0,1)
	Mi10	(11,5 ± 0,7)	(2,4 ± 0,3)	(0,3 ± 0,1)
	Mi15	(8,0 ± 0,6)	(1,6 ± 0,1)	(0,4 ± 0,1)
LEVES	L5	(12,3 ± 0,2)	(7,5 ± 0,6)	(0,8 ± 0,2)
	L10	(11,2 ± 1,1)	(4,6±0,1)	(0,5 ± 0,1)
	L15	(6,9±0,6)	(0,9 ± 0,5)	(0,4 ± 0,1)
MASSA 8G	M8G5	(13,2 ± 0,9)	(5,4 ± 0,2)	(0,5 ± 0,2)
	M8G10	(10,9 ± 1,0)	(4,0 ± 0,3)	(0,3 ± 0,1)
	M8G15	(9,3 ± 0,67)	(1,0 ± 0,3)	(0,2 ± 0,1)

ANEXO IV – REFERENTE A RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Caracterização microestrutural -

Resultados das microssondas referentes aos MEVs

1.1 Amostra padrão

As Figuras IV.1 a IV.7 referem-se a microssondas por raios X da amostra padrão antes de ser atacada e após a queima nas temperaturas indicadas. Estas figuras referem-se a Figura IV.5.3 do texto e a Tabela 5.7.



FIGURA IV.1 - Microssonda por raios-X da partícula apresentada pela letra A na Figura 5.3 e Tabela 5.7. Amostra padrão queimada a 1050°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.2 - Microssonda por raios-X da fase contínua apresentada pela letra B na Figura 5.3 e Tabela 5.7. Amostra padrão queimada a 1050°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.3 - Microssonda por raios-X da fase mais clara apresentada pela letra C na Figura 5.3 e Tabela 5.7. Amostra padrão queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.4 - Microssonda por raios-X da fase contínua, mais escura apresentada pela letra D na Figura 5.3 e Tabela 5.7. Amostra padrão queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.5 - Microssonda por raios-X das partículas com aparência rugosa apresentada pela letra E na Figura 5.3 e Tabela 5.7. Amostra padrão queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.6 - Microssonda por raios-X de bolhas presentes na matriz contínua escura denominada de F na Figura 5.3 e Tabela 5.7. Amostra padrão queimada a 1150°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.7 - Microssonda por raios-X da matriz contínua escura denominada de G na Figura 5.3 e Tabela 5.7. Amostra padrão queimada a 1150°C antes do ataque ácido.

As Figuras IV.8 a IV.19 referem-se a microssondas por raios X da amostra padrão após ter sido atacada com ácido fluorídrico e após a queima nas temperaturas indicadas. Estas figuras referem-se a Figura 5.3 e a Tabela 5.7 do texto (Resultados e discussão).

1



FIGURA IV.8 - Microssonda por raios-X das partículas escuras apresentadas pela letra A_A na Figura 5.3 e Tabela 5.7. Amostra padrão queimada a 1050°C após ataque ácido.



FIGURA IV.9 - Microssonda por raios-X das partículas com aparência rugosa denominada de B_A na Figura 5.3 e Tabela 5.7. Amostra padrão queimada a 1050°C após ataque ácido.



FIGURA IV.10 - Microssonda por raios-X da matriz denominada de C_A na Figura 5.3 e Tabela 5.7. Amostra padrão queimada a 1050°C após ataque ácido.

-

12



FIGURA IV.11 - Microssonda por raios-X da partícula maior claro, com aparência rugosa denominada de D_A na Figura 5.3 e Tabela 5.7. Amostra padrão queimada a 1100°C após ataque ácido.



FIGURA IV.12 - Microssonda por raios-X da fase alongada e clara no interior da fase escura denominada de E_A na Figura 5.3 e Tabela 5.7. Amostra padrão queimada a 1100°C após ataque ácido.



FIGURA IV.13 - Microssonda por raios-X da partícula escura, com aspecto liso denominada de F_A na Figura 5.3 e Tabela 5.7. Amostra padrão queimada a 1100°C após ataque ácido.



FIGURA IV.14 - Microssonda por raios-X das partículas escuras localizadas na parte superior central da micrografia, denominada de G_A na Figura 5.3 e Tabela 5.7. Amostra padrão queimada a 1100°C após ataque ácido.



FIGURA IV.15 - Microssonda por raios-X da matriz escura denominada de H_A na Figura 5.3 e Tabela 5.7. Amostra padrão queimada a 1050°C após ataque ácido.



FIGURA IV.16 - Microssonda por raios-X da matriz clara denominada de I_A na Figura 5.3 e Tabela 5.7. Amostra padrão queimada a 1050°C após ataque ácido.



FIGURA IV.17 - Microssonda por raios-X da fase matriz contínua denominada de J_A na Figura 5.3 e Tabela 5.7. Amostra padrão queimada a 1150°C após ataque ácido.



FIGURA IV.18 - Microssonda por raios-X da segunda fase mais escura denominada de L_A na Figura 5.3 e Tabela 5.7. Amostra padrão queimada a 1150°C após ataque ácido.



 Δ

FIGURA IV.19 - Microssonda por raios-X da partícula escura denominada de M_A na Figura 5.3 e Tabela 5.7. Amostra padrão queimada a 1150°C após ataque ácido.

1.2 Fração massa 8000 Gauss (M8G15)

As Figuras IV.20 a III 28 referem-se a microssondas por raios X da amostra fração massa 8000 Gauss (M8G15) antes de ser atacada e após a queima nas temperaturas indicadas. Estas figuras referem-se a Figura 5.22 do texto e a Tabela 5.10.



FIGURA IV.20 - Microssonda por raios-X da matriz escura apresentada pela letra A na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.21 - Microssonda por raios-X da fase dispersa clara apresentada pela letra B na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.22 - Microssonda por raios-X da partícula sob a matriz escura apresentada pela letra C na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.23 - Microssonda por raios-X da matriz escura apresentada pela letra D na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1150°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.24 - Microssonda por raios-X X da fase um pouco mais clara que a matriz escura apresentada pela letra E na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1150°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.25 - Microssonda por raios-X da fase mais clara em torno de poros e relictos apresentada pela letra F na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1150°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.26 - Microssonda por raios-X da bolha mais clara denominada pela letra G na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1150°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.27 - Microssonda por raios-X da bolha mais mais escura apresentada pela letra H na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1150°C antes do ataque ácido.

As Figuras IV.28 a III:39 referem-se a microssondas por raios X da amostra padrão após ter sido atacada com ácido fluorídrico e após a queima nas temperaturas indicadas. Estas figuras referem-se a Figura 5.3 e a Tabela 5.7 do texto (Resultados e discussão).



FIGURA IV.28 - Microssonda por raios-X da matriz denominada de A_A na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1100°C após ataque ácido.



FIGURA IV.29 - Microssonda por raios-X da partícula bicolor apresentada pela letra B_A na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.30 - Microssonda por raios-X da partícula rugosa apresentada pela letra C_A na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.31 - Microssonda por raios-X da partícula escura apresentada pela letra D_A na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.32 - Microssonda por raios- X da partícula escura que parecia quartzo, mas apresenta os bordos rugosos, apresentada pela letra E_A na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1150°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.33 - Microssonda por raios- X da partícula clara apresentada pela letra F_A na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.34 - Microssonda por raios- X da textura estranha de cor escura apresentada pela letra G_A na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.35 - Microssonda por raios- X da textura estranha de cor clara apresentada pela letra H_A na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1150°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.36 - Microssonda por raios- X das partículas escuras apresentada pela letra I_A na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1150°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.37 - Microssonda por raios- X das partículas rugosas apresentada pela letra J_A na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1150°C após ataque ácido.



FIGURA IV.38 - Microssonda por raios- X da matriz escura apresentada pela letra L_A na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1150°C após ataque ácido.



FIGURA IV.39 - Microssonda por raios- X da bolha escura apresentada pela letra M_A na Figura 5.22 e Tabela 5.10. Amostra M8G15 queimada a 1150°C após ataque ácido.

1.3 Fração Leves (L15)

As Figuras IV.40 a IV.50 referem-se a microssondas por raios X da amostra fração leves (L15) antes de ser atacada e após a queima nas temperaturas indicadas. Estas figuras referem-se a Figura 5.16 do texto e a Tabela 5.9.



FIGURA IV.40 - Microssonda por raios- X da matriz escura e uniforme apresentada pela letra A na Figura 5.16 e Tabela 5.9. Amostra L15 queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.41 - Microssonda por raios- X da partícula escura sob a matriz apresentada pela letra B na Figura 5.16 e Tabela 5.9. Amostra L15 queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.42 - Microssonda por raios- X da partícula, ou segunda fase clara na matriz escura apresentada pela letra C na Figura 5.16 e Tabela 5.9. Amostra L15 queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.43 - Microssonda por raios-X de uma segunda fase clara dispersa na matriz escura apresentada pela letra D na Figura 5.16 e Tabela 5.9. Amostra L15 queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.44 - Microssonda por raios- X da partícula dentro do apresentada pela letra E na Figura 5.16 e Tabela 5.9. Amostra L15 queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.45 - Microssonda por raios- X da fase mais clara que compõe a matriz cerâmica apresentada pela letra F na Figura 5.16 e Tabela 5.9. Amostra L15 queimada a 1150°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.46 - Microssonda por raios- X da fase mais escura que compõe a matriz cerâmica apresentada pela letra G na Figura 5.16 e Tabela 5.9. Amostra L15 queimada a 1150°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.47 - Microssonda por raios- X da partícula lisa envolta pela matriz cerâmica apresentada pela letra H na Figura 5.16 e Tabela 5.9. Amostra L15 queimada a 1150°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.48 - Microssonda por raios- X da bolha vítrea apresentada pela letra I na Figura 5.16 e Tabela 5.9. Amostra L15 queimada a 1150°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.49 - Microssonda por raios- X da partícula rugosa envolta pela matriz cerâmica apresentada pela letra J na Figura 5.16 e Tabela 5.9. Amostra L15 queimada a 1150°C antes do ataque ácido.

As Figuras IV.50 a IV.58 referem-se a microssondas por raios X da amostra fração leves após ter sido atacada com ácido fluorídrico e após a queima nas temperaturas indicadas. Estas figuras referem-se a Figura 5.16 e a Tabela 5.9 do texto (Resultados e discussão).



FIGURA IV.50 - Microssonda por raios- X da partícula escura apresentada pela letra A_A na Figura 5.16 e Tabela 5.9. Amostra L15 queimada a 1100°C após ataque ácido.



FIGURA IV.51 - Microssonda por raios- X da da fase dispersa clara apresentada pela letra B_A na Figura 5.16 e Tabela 5.9. Amostra L15 queimada a 1100°C após ataque ácido.



FIGURA IV.52 - Microssonda por raios- X da matriz uniforme apresentada pela letra C_A na Figura 5.16 e Tabela 5.9. Amostra L15 queimada a 1100°C após ataque ácido.



FIGURA IV.53 - Microssonda por raios- X da fase rugosa com estrias apresentada pela letra D_A na Figura 5.16 e Tabela 5.9. Amostra L15 queimada a 1100°C após ataque ácido.



10

FIGURA IV.54 - Microssonda por raios- X das partículas rugosas apresentada pela letra E_A na Figura 5.16 e Tabela 5.9. Amostra L15 queimada a 1100°C após ataque ácido.



FIGURA IV.55 - Microssonda por raios- X da partícula lisa e escura envolta pela matriz apresentada pela letra F_A na Figura 5.16 e Tabela 5.9. Amostra L15 queimada a 1150°C após ataque ácido.



FIGURA IV.56 - Microssonda por raios- X da partícula rugosa mais clara envolta pela matriz apresentada pela letra G_A na Figura 5.16 e Tabela 5.9. Amostra L15 queimada a 1150°C após ataque ácido.



FIGURA IV.57 - Microssonda por raios- X da partícula da matriz apresentada pela letra H_A na Figura 5.16 e Tabela 5.9. Amostra L15 queimada a 1150°C após ataque ácido.



FIGURA IV.58 - Microssonda por raios- X da bolha vítrea apresentada pela letra I_A na Figura 5.16 e Tabela 5.9. Amostra L15 queimada a 1150°C após ataque ácido.

1.4 Fração Mistos (Mi15)

As Figuras IV.59 a IV.67 referem-se a microssondas por raios X da amostra fração mistos (Mi15) antes de ser atacada e após a queima nas temperaturas indicadas. Estas figuras referem-se a Figura 5.10 do texto e a Tabela 5.8.



FIGURA IV.59 - Microssonda por raios- X da fase mais clara apresentada pela letra A na Figura 5.10 e Tabela 5.8. Amostra Mi15 queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.60 - Microssonda por raios- X da fase mais escura apresentada pela letra B na Figura 5.10 e Tabela 5.8. Amostra Mi15 queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.61 - Microssonda por raios- X da partícula sob a matriz apresentada pela letra C na Figura 5.10 e Tabela 5.8. Amostra Mi15 queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.62 - Microssonda por raios- X da bolha apresentada pela letra D na Figura 5.10 e Tabela 5.8. Amostra Mi15 queimada a 1100°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.63 - Microssonda por raios- X da fase mais clara formadora da matriz apresentada pela letra E na Figura 5.10 e Tabela 5.8. Amostra Mi15 queimada a 1150°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.64 - Microssonda por raios- X da fase mais escura formadora da matriz apresentada pela letra F na Figura 5.10 e Tabela 5.8. Amostra Mi15 queimada a 1150°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.65 - Microssonda por raios- X da bolha apresentada pela letra G na Figura 5.10 e Tabela 5.8. Amostra Mi15 queimada a 1150°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.66 - Microssonda por raios- X da partícula rugosa apresentada pela letra H na Figura 5.10 e Tabela 5.8. Amostra Mi15 queimada a 1150°C antes do ataque ácido.



FIGURA IV.67 - Microssonda por raios- X de uma espécie de "gosma" apresentada pela letra I na Figura 5.10 e Tabela 5.8. Amostra Mi15 queimada a 1150°C antes do ataque ácido.

As Figuras IV.68 a IV.74 referem-se a microssondas por raios X da amostra fração leves após ter sido atacada com ácido fluorídrico e após a queima nas temperaturas indicadas. Estas figuras referem-se a Figura 5.10 e a Tabela 5.8 do texto (Resultados e discussão).



FIGURA IV.68 - Microssonda por raios- X da partícula escura apresentada pela letra A_A na Figura 5.10 e Tabela 5.8. Amostra Mi15 queimada a 1100°C após ataque ácido.



FIGURA IV.69 - Microssonda por raios- X da fase estriada, com a aparência de uma textura diferenciada apresentada pela letra B_A na Figura 5.10 e Tabela 5.8. Amostra Mi15 queimada a 1100°C após ataque ácido.



FIGURA IV.70 - Microssonda por raios- X da fase mais clara da matriz apresentada pela letra C_A na Figura 5.10 e Tabela 5.8. Amostra Mi15 queimada a 1100°C após ataque ácido.



FIGURA IV.71 - Microssonda por raios- X da fase escura da matriz apresentada pela letra D_A na Figura 5.10 e Tabela 5.8. Amostra Mi15 queimada a 1100°C após ataque ácido.



FIGURA IV.72 - Microssonda por raios- X da partícula rugosa apresentada pela letra E_A na Figura 5.10 e Tabela 5.8. Amostra Mi15 queimada a 1100°C após ataque ácido.



FIGURA IV.73 - Microssonda por raios- X da partícula escura apresentada pela letra F_A na Figura 5.10 e Tabela 5.8. Amostra Mi15 queimada a 1150°C após ataque ácido.





ANEXO V – COR DE QUEIMA DAS FORMULAÇÕES

Segue em anexo as figuras correspondentes a cor de queima das amostras de cada formulação.

















M 3



1050° C























M8G 10

M8G 15





L 15

ANEXO VI – PLANTA DE INDÚSTRIA CERÂMICA DE PISOS

Segue em anexo a planta de uma indústria cerâmica de pisos.

