

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Anderson Laursen

**ESTUDO DE MASSAS CERÂMICAS PARA FABRICAÇÃO DE LOUÇAS
SANITÁRIAS UTILIZANDO DIFERENTES TIPOS DE ARGILAS**

Campina Grande – PB

2019

Anderson Laursen

**ESTUDO DE MASSAS CERÂMICAS PARA FABRICAÇÃO DE LOUÇAS
SANITÁRIAS UTILIZANDO DIFERENTES TIPOS DE ARGILAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de **Doutor em
Ciências e Engenharia de Materiais.**

Orientador – Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Orientadora – Prof^a Dr^a Lisiane Navarro de Lima Santana

Agência Financiadora – CAPES

Campina Grande – PB

2019

L387e

Laursen, Anderson.

Estudo de massas cerâmicas para fabricação de louças sanitárias utilizando diferentes tipos de argilas / Anderson Laursen. - Campina Grande, 2019.

84 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes, Profa. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana.

Referências.

1. Argila Plástica. 2. Barbotina. 3. Colagem - Engenharia de Materiais. 4. Louças Sanitárias. I. Menezes, Romualdo Rodrigues. II. Santana, Lisiane Navarro de Lima. III. Título.

CDU 666.322(043)

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais - UFCG – 2007

Especialista em Gestão da Qualidade – UNISAL – 2010

Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais – UFCG – 2014

ANDERSON LAURSEN

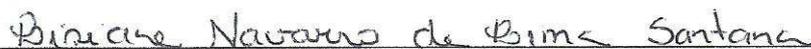
ESTUDO DE MASSAS CERÂMICAS PARA FABRICAÇÃO DE LOUÇAS
SANITÁRIAS UTILIZANDO DIFERENTES TIPOS DE ARGILAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de **Doutor em Ciência
e Engenharia de Materiais**.

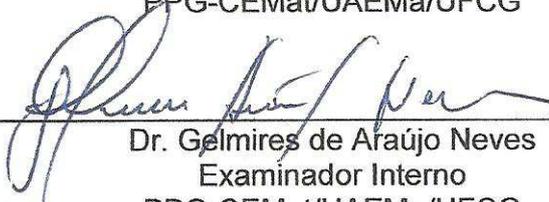
Aprovado em: 30/04/2019



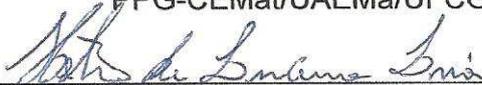
Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.^a Lisiane Navarro de Lima Santana
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Gelmires de Araújo Neves
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Helio de Lucena Lira
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Reginaldo Severo de Macedo
Examinador Externo
UAEMa/UFCG



Dr.^a Juliana de Melo Cartaxo
Examinadora Externa
CCT/UAEMa/UFCG

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por proporcionar força e sabedoria durante a execução dessa tese.

A minha querida esposa Bruna e aos meus três filhos Enzo, Lorenzo e Alícia pela compreensão das ausências em alguns momentos familiares e por entender as minhas oscilações de humores.

Aos meus amados pais, Silvio e Zilda, por terem proporcionado a educação e ensinado os valores essenciais da vida. Aos meus irmãos Ana Paula e Alexandre pelo exemplo de humildade que são.

Ao professor Dr. Romualdo Rodrigues Menezes pela sua orientação, por acreditar no tema proposto, pela paciência, por sua confiança e pelo repasse de seu conhecimento técnico-científico.

A professora Dr.^a Lisiane Navarro de Lima Santana pela valiosa contribuição e pelos ensinamentos durante essa caminhada.

Aos professores do departamento de engenharia de materiais da UFCG Gelmires, Heber, Hélio e Reginaldo pela contribuição técnica dessa pesquisa.

Ao Laboratório de Tecnologia dos Materiais (LTM) e aos alunos que lá estão ou passaram.

As seguintes empresas: DECA, ROCA, Luzarte, Mari, ICASA, ARMIL, Gesso Chaves, ICRA. Obrigado pela parceria e por estarem sempre dispostas a contribuir.

Aos amigos Aureliano Xavier e Jônatas Elim por toda ajuda compartilhada.

ESTUDO DE MASSAS CERÂMICAS PARA FABRICAÇÃO DE LOUÇAS SANITÁRIAS UTILIZANDO DIFERENTES TIPOS DE ARGILAS

RESUMO

Uma das principais matérias-primas utilizadas na indústria de louças sanitárias é a argila “ball clay”. No entanto, o Brasil é escasso em depósitos dessa argila. Assim, este trabalho tem como objetivo investigar a substituição de uma argila de referência por argilas regionais, de maior abundância, em formulação de massas para louças sanitárias. Para atingir este objetivo, a metodologia deste trabalho de Tese foi dividida em duas partes. A primeira parte objetivou a caracterização de argilas plásticas alternativas e a análise de seu potencial para substituição total de uma argila “ball clay” de referência em uma formulação cerâmica comercial de louças sanitárias e a avaliação do comportamento reológico e tecnológico dessas massas cerâmicas desenvolvidas; e a segunda parte buscou analisar a substituição parcial (3, 5 e 7%) de uma argila “ball clay” de referência em uma formulação cerâmica comercial de louças sanitárias por argilas esmectíticas. Determinou-se a composição química e mineralógica, a distribuição granulométrica, a plasticidade e a resistência a verde das argilas analisadas; em seguida produzidas as formulações e conformados corpos de prova por colagem. Esses corpos foram queimados a 1150, 1200 e 1250°C e suas características física e microestruturais analisadas. As argilas plásticas alternativas eram constituídas predominantemente por caulinita e quartzo, com algumas continham argilomineral esmectítico. Algumas argilas apresentaram composição mineralógica e distribuição granulométrica similar à argila “ball clay” de referência. Utilizando-se argilas plásticas alternativas foi possível obter corpos cerâmicos com absorção de água e resistência mecânica similar as obtidas utilizando uma argila de referência na formulação utilizando menores temperaturas de queima. O uso de argilas esmectíticas em substituição parcial a argila de referência provocou aumento na viscosidade das dispersões, mas dentro da faixa utilizada comercialmente pelas indústrias de cerâmicas sanitárias e evidenciou que é possível a substituição parcial da argila de referência por pequenos teores de argilas esmectíticas, obtendo-se corpos com resistência e absorção similar as da massa de referência.

Palavras-chave: argila plástica; barbotina; colagem; louças sanitárias.

STUDY OF CERAMIC MASSES FOR THE MANUFACTURE OF SANITARY WARE USING DIFFERENT TYPES OF CLAYS

ABSTRACT

One of the main raw materials used in sanitary ware industry is the ball clay. However, Brazil is scarce in this clay deposits. Thus, this work aims to investigate the substitution of reference ball clay in a formulation for sanitary ware for regional clays of greater abundance. To achieve this objective, the methodology of this thesis was divided in two parts. The first aimed to characterize alternative plastic clays and analyze their potential for total substitution of a reference ball clay in a commercial ceramic sanitary ware formulation and technological behavior of these developed ceramic masses; and the second part, analyze the partial substitution (3, 5 and 7%) of a reference ball clay in a commercial ceramic formulation of sanitary ware by smectitic clays. Chemical and mineralogical composition, particle size distribution, plasticity and green resistance of the analyzed clays were determined; formulations are then produced and bodies were produced by slip casting. These bodies were burned at 1150, 1200 and 1250 ° C and their physical and microstructural characteristics analyzed. Alternative plastic clays consisted predominantly of kaolinite and quartz, with some containing smectitic clay. Some clays presented mineralogical composition and particle size distribution similar to the reference ball clay. Using alternative plastic clays it was possible to obtain ceramic bodies with water absorption and mechanical resistance similar to those obtained using reference clay in the formulation using lower firing temperatures. Use of smectitic clays in partial substitution of reference clay promoted an increase in dispersion viscosity, but within the range commercially used by the sanitary ceramics industries and showed that it is possible to partially replace the reference clay with small smectitic clay contents. Bodies with strength and absorption similar to those of the reference mass.

Keywords: ball clay; slip; casting; sanitary ware.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma de produção de produtos de grés sanitários.	16
Figura 2. Curva de consistência para quatro modelos de fluxo (Luckham e Rossi, 1999).	25
Figura 3. Fluxograma metodológico da primeira parte da tese.	31
Figura 4. Moagem das matérias primas: (a) barbotina no jarro cerâmico antes da moagem em moinho periquito; (b) barbotina sendo vertida no recipiente.	33
Figura 5. Processo de fabricação dos moldes de gesso (a) matriz aberta; (b) matrizes preenchidas pelo gesso antes do fim da pega final; (c) moldes de repouso antes de serem utilizados; (d) molde aberto após algumas fundições.	34
Figura 6. (a) etapa de colagem da barbotina nos moldes de gesso; (a) molde de gesso aberto após o tempo de 24 horas.	34
Figura 7. (a) Equipamento de dilatometria. (b) interior do tubo com detalhe para o termopar e o corpo de prova sinterizado.	35
Figura 8. Difratomogramas de raios-X das argilas.	41
Figura 9. Análises térmicas das argilas: a) ATD; b) TG.	43
Figura 10. Distribuição do tamanho das partículas das argilas.	44
Figura 11. Módulo de ruptura à flexão à verde.	47
Figura 12. Coloração dos corpos de provas das argilas após queima.	48
Figura 13. Viscosidade em função do teor de defloculante.	52
Figura 14. Difratomogramas das massas cerâmicas após sinterização.	53
Figura 15. Curvas de dilatometria.	54
Figura 16. Micrografias obtidas por MEV: (a) M-SS 1150°C; (b) M-LB 1150°C; (c) M-SR 1150°C; (d) M-SS 1250°C; (e) M-LB 1250°C; (f) M-SR 1250°C.	56
Figura 17. Retração linear de queima (%).	57
Figura 18. Absorção de água (%).	58
Figura 19. Porosidade aparente pós-sinterização (%).	59
Figura 20. Módulo de Ruptura à Flexão (MPa).	60

Figura 21. Curvas de viscosidade versus teor de defloculante para: (a) M-BVD e (b) M-BRA.....	61
Figura 22. Curvas de fluxo para as massas M-SS, M-BVD7 e M-BRA7.	62
Figura 23. Diagrama de Pareto dos efeitos para a variável retração linear de queima (%): (a) M-BVD; (b) M-BRA.	66
Figura 24. Superfícies de resposta para a retração linear: em função do patamar e teor de argila (a) BVD e (b) BRA; em função da temperatura e teor de argila (c) BVD e (d) BRA; em função do patamar e temperatura (e) BVD e (f) BRA.	67
Figura 25. Diagrama de Pareto dos efeitos para a variável absorção de água (%): (a) M-BVD; (b) M-BRA.	69
Figura 26. Superfícies de resposta para a absorção de água: em função do patamar e teor de argila (a) BVD e (b) BRA; em função da temperatura e teor de argila (c) BVD e (d) BRA; em função do patamar e temperatura (e) BVD e (f) BRA.	70
Figura 27. Diagrama de Pareto dos efeitos para a variável porosidade aparente (%): (a) M-BVD; (b) M-BRA.	72
Figura 28. Superfícies de resposta para a porosidade aparente: em função do patamar e teor de argila (a) BVD e (b) BRA; em função da temperatura e teor de argila (c) BVD e (d) BRA; em função do patamar e temperatura (e) BVD e (f) BRA.	73
Figura 29. Diagrama de Pareto dos efeitos para o módulo de ruptura à flexão (MPa): (a) M-BVD; (b) M-BRA.	75
Figura 30. Superfícies de resposta para o módulo de ruptura à flexão: em função do patamar e teor de argila (a) BVD e (b) BRA; em função da temperatura e teor de argila (c) BVD e (d) BRA; em função do patamar e temperatura (e) BVD e (f) BRA.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição das empresas no território Brasileiro	17
Tabela 2. Composição química de algumas “ball clays” estudadas.....	20
Tabela 3 - Identificação das massas cerâmicas.....	32
Tabela 4. Parâmetros utilizados no planejamento experimental.....	36
Tabela 5. Matriz do planejamento experimental com as três variáveis de entradas. 37	
Tabela 6. Formulações das barbotinas e suas identificações	38
Tabela 7. Composição química das argilas.....	40
Tabela 8. Eventos de perdas de massa das argilas.....	42
Tabela 9. Limite de Liquidez (LL), Limite de Plasticidade (LP) e Índice de Plasticidade (IP) para as argilas estudadas.	45
Tabela 10. Valores de retração linear de queima para as argilas.	49
Tabela 11. Valores de absorção de água para as argilas sinterizadas.	49
Tabela 12. Valores da porosidade aparente para as argilas sinterizadas.....	50
Tabela 13. Valores do módulo de ruptura de flexão das argilas após sinterização...50	
Tabela 14. Composição química das argilas BVD e BRA.	60
Tabela 15. Matriz de planejamento fatorial 2^3 e resultados obtidos para adição de argila BVD.	63
Tabela 16. Matriz de planejamento fatorial 2^3 e resultados obtidos para adição de argila BRA.	64
Tabela 17. Resultados das propriedades tecnológicas para a massa padrão após o ciclo térmico de queima.....	64
Tabela 18. Resultados da ANOVA para a Retração Linear (%) – M-BVD.	65
Tabela 19. Resultados da ANOVA para a Retração Linear (%) – MBRA.....	65
Tabela 20. Resultados da ANOVA para absorção de água M-BVD.....	68
Tabela 21. Resultados da ANOVA para absorção de água M-BRA.....	68
Tabela 22. Resultados da ANOVA para porosidade aparente M-BVD.....	71
Tabela 23. Resultados da ANOVA para porosidade aparente M-BRA.....	71
Tabela 24. Resultados da ANOVA para MRF – M-BVD.....	74

Tabela 25. Resultados da ANOVA para MRF – M-BRA.....	74
--	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1 Louças sanitárias	15
2.1.1. Mercado nacional de louças sanitárias	16
2.2. Matérias primas para louças sanitárias.....	18
2.2.1. Argilas plásticas – “ball clays”	19
2.2.2. Caulim	22
2.2.3. Matérias primas não plásticas	22
2.3. Reologia.....	24
2.3.1. Reologia das barbotinas.....	25
2.4. Propriedades das massas cerâmicas	27
2.5. Utilização de argilas esmectíticas	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1. Materiais	30
3.2. Metodologia	30
3.2.1. Primeira parte.....	30
3.2.2. Segunda parte.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1. Avaliação do potencial de argilas plásticas alternativas	39
4.1.1 Caracterização das argilas plásticas	47
4.1.2 Formulações das barbotinas	51
4.2. Uso de argilas esmectíticas	60
4.2.1 Planejamento experimental.....	63
5. CONCLUSÕES	77
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
-------------------------------------	----

1. INTRODUÇÃO

O segmento de louças sanitárias é um importante setor industrial de cerâmica branca que produz produtos como bacias, caixas, lavatórios, mictórios, bidês, cubas, pias, colunas, porta sabonetes e outros acessórios. Em sua etapa produtiva de fundição por colagem, utilizam-se materiais plásticos e não plásticos para formação de uma suspensão aquosa denominada de barbotina que deve apresentar fluidez adequada para preencher o molde poroso e favorecer a obtenção de peças com propriedades satisfatórias.

A qualidade desses produtos cerâmicos depende das condições de processo, mas também, e como muita intensidade, das matérias primas que são utilizadas. Estudos têm enfatizado a influência das matérias primas na microestrutura de porcelanas cerâmicas (Staneva. *et al.*, 1995; Dondi *et al.*, 2008; Eygi e Ateşok, 2008; Bernasconi *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2019). No entanto o desenvolvimento de formulações para essas cerâmicas usando matérias primas naturais ainda é um desafio devido a complexidade das características das argilas (Dondi *et al.*, 2008), principalmente as argilas plásticas usadas em tecnologia de porcelanas, conhecidas como “ball clays”.

O termo “ball clays” é usado para descrever grãos finos, alta plasticidade e argilas caulínicas sedimentares (Murray, 2007). Essas argilas também podem ser definidas como uma argila caulínica com menor abundância de matéria orgânica que proporciona alta resistência mecânica à verde na peça moldada, contribui para a resistência pós sinterização e geralmente queima na coloração branco ou quase branco (Burst e Hughes, 1994; Andreola *et al.*, 2009; Galos, 2011b; Zanelli *et al.*, 2015; Lin *et al.*, 2016).

As “ball clays” apresentam uma significativa influência nas propriedades reológicas das dispersões usadas na produção de peças de porcelanas sanitárias (Staneva. *et al.*, 1995). Produtos sanitários são moldados pelo processo de colagem e a viscosidade deve ser adequada para que a dispersão seja facilmente vazada no molde poroso. As características químicas e mineralógicas das “ball clays” usadas determinam de forma significativa o comportamento reológico da suspensão (Dondi *et al.*, 2008).

No entanto, o Brasil não dispõe de um abundante jazimento deste material com ocorrência de argilas que satisfaçam totalmente os fatores acima citados. A argila “ball clays” mais usada no Brasil provém de depósitos no estado de São Paulo, denominada de argila São Simão, porém as reservas desse mineral estão em estado de escassez ou de severa diminuição, o que vem causando grande preocupação da cadeia produtiva. Nesse cenário e diante da dificuldade em se encontrar matérias primas que satisfaçam as propriedades desejadas, vários estudos têm sido desenvolvidos buscando a descoberta de novos depósitos ou argilas plásticas alternativas (Andreola *et al.*, 2009; Galos, 2011a; Cruz *et al.*, 2012; Zanelli *et al.*, 2015; Tarhan *et al.*, 2016; Becker *et al.*, 2017; Martini *et al.*, 2017; Nwachukwu e Lawal, 2018; Ronald e D, 2018).

Por outro lado, materiais alternativos precisam passar por um detalhado estudo visando sua aplicação, pois a incorporação em barbotinas sem o conhecimento técnico poderá alterar as propriedades tecnológicas e principalmente reológicas das suspensões aquosas, tornando o processo inviável. Ademais, pode ocorrer o comprometimento do comportamento mecânico do material, além de severas dificuldades no processo de queima e consolidação do corpo cerâmico.

Dessa forma, o presente trabalho apresenta como objetivo avaliar o uso de argilas alternativas em substituição parcial e total à uma argila “ball clay” de referência na produção de massas cerâmicas visando sua aplicação na produção de porcelanas sanitárias. Para tal, o estudo é dividido em duas etapas: a primeira parte objetiva a caracterização de argilas plásticas alternativas e a análise de seu potencial para substituição total de uma argila “ball clay” de referência em uma formulação cerâmica comercial de louças sanitárias e a avaliação do comportamento reológico e tecnológico das massas cerâmicas desenvolvidas; e a segunda parte buscou analisar a substituição parcial de uma argila “ball clay” de referência em uma formulação cerâmica comercial de louças sanitárias por argilas esmectíticas.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Os materiais cerâmicos correspondem a uma classificação dos materiais sólidos que compreendem produtos que tem como origem elementos metálicos e não metálicos, principalmente constituídos por argilominerais, que adquirem propriedades adequadas ao uso após submetidos ao processo de queima. Uma das classificações dos materiais cerâmicos está relacionada com a coloração dos produtos após o ciclo térmico, sendo: vermelha que compreendem as telhas, tijolos e blocos de vedação; e branca compreendendo as louças sanitárias, porcelanas, porcelanatos, revestimentos e refratários, principalmente.

2.1 Louças sanitárias

Louças sanitárias ou grés-sanitários formam um segmento das cerâmicas brancas utilizado na construção civil que precisam cumprir as especificações de normas técnicas nacionais (ABNT NBR 15097) e internacionais (ASTM C1505, ASTM C373 e ISSO 10545). São produzidos produtos como bacias, caixas, lavatórios, mictórios, bidês, cubas, pias, colunas, porta sabonetes e outros acessórios. Faz parte do grupo de cerâmica branca que utiliza materiais plásticos como argilas plásticas (“ball clays”) e caulim e matérias-primas não plásticas como quartzo e fundentes, principalmente.

O Brasil tem grande destaque na produção desses produtos devido principalmente a disponibilidade e qualidade das matérias-primas. As etapas de processo de uma indústria de louças sanitárias são descritas no fluxograma da Figura 01.

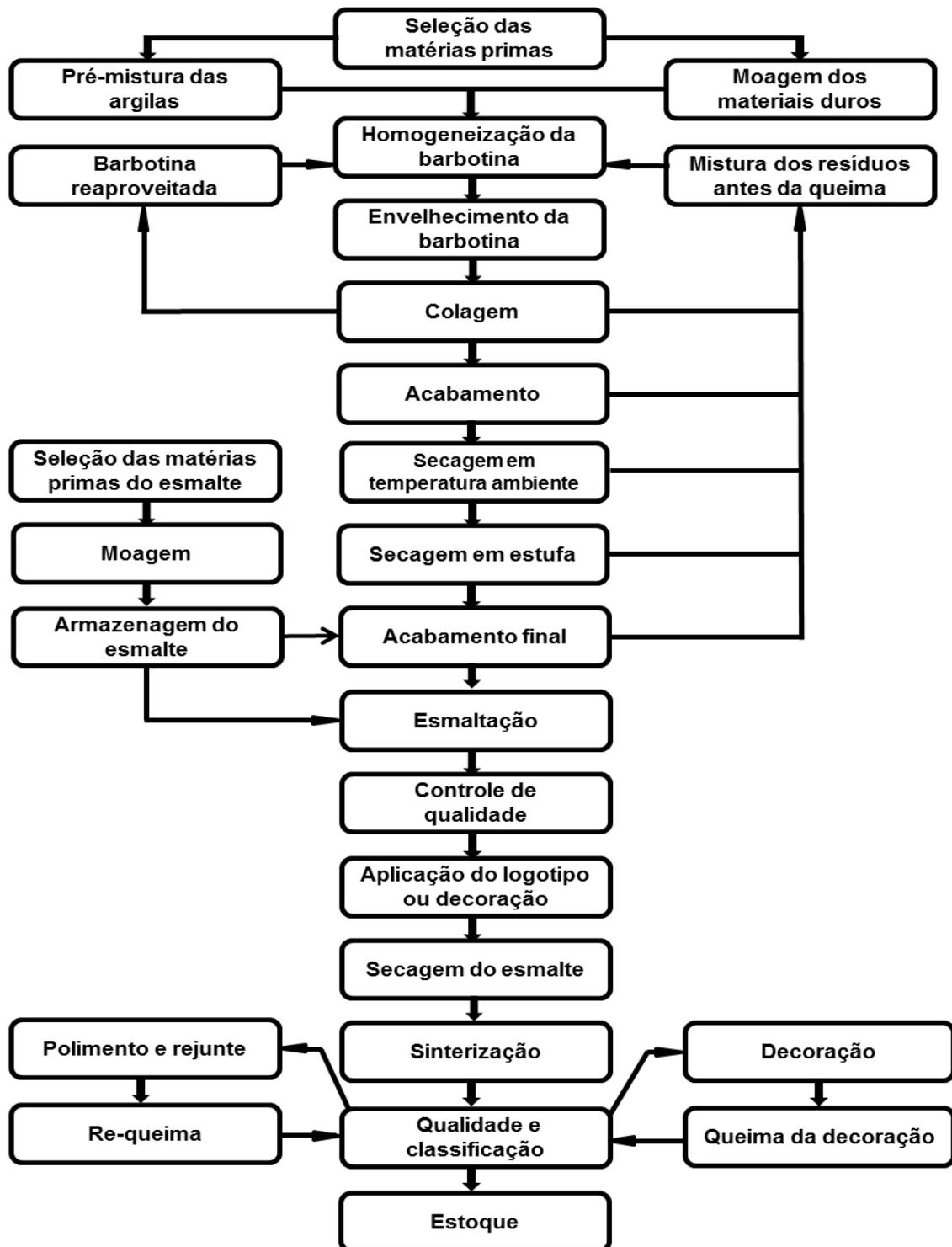


Figura 1. Fluxograma de produção de produtos de grés sanitários.

2.1.1. Mercado nacional de louças sanitárias

Diferentemente de outros segmentos cerâmicos como a indústria de cimento, vidro e cerâmica vermelha, que através de seus sindicatos e associações fornecem relatórios periódicos sobre o mercado e produção de seus produtos, o segmento de louças sanitárias não publica informações relevantes sobre sua cadeia, por

entenderem que são estratégias competitivas do mercado. Há um relatório anual do ministério de minas e energia denominado de Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não Metálicos, que fornece poucas informações sobre o setor.

Atualmente há no Brasil 26 plantas industriais para fabricação de grês-sanitário sendo que 21 estão em operação conforme apresentado na Tabela 1. O Sudeste concentra a maior quantidade dessas unidades, em torno de 60%, sendo a cidade de Jundiá-SP e o sul do estado de Minas Gerais polos estratégicos do setor, no entanto, nos últimos anos ocorreu uma descentralização para outras regiões, em especial, a região Nordeste com 8 unidades de produção, sendo que 6 em operação.

Tabela 1. Distribuição das empresas no território Brasileiro

Estado	Empresas	Cidade	Operando
Ceará	CSCSA	Pecém	Não
	Premier	Maracanaú	Sim
Pernambuco	DECA	Cabo de Santo Agostinho	Sim
	ROCA	Recife	Sim
	Vila do Sol	Cabo de Santo Agostinho	Não
	Luzarte	Caruaru	Sim
Paraíba	Mari	São Caitano	Sim
	DECA	João Pessoa	Sim
Minas Gerais	ROCA	Santa Luzia	Sim
	Lorenzetti	Poços de Caldas	Sim
	Kohler	Andradas	Sim
	Icasa	Andradas	Sim
	Santa Clara	Araxá	Sim
	Santamarina	Perdizes	Sim
	Onix	Uberaba	Sim
São Paulo	DECA	Jundiá	Sim
	DECA (IDEAL)	Jundiá	Não
	ROCA	Jundiá	Sim
	ZETA	Jundiá	Não
	CITAB	Taubaté	Não
	MGA	Itupeva	Sim
	Ideia e Detalhes	Itupeva	Sim
Rio de Janeiro	Mundiale	Santa Bárbara do Oeste	Sim
Rio de Janeiro	DECA	Queimados	Sim
Rio Grande do Sul	DECA	São Leopoldo	Sim
Espírito Santo	ROCA	Serra	Sim

Fonte: elaborado pelo autor a partir do conhecimento próprio e por informações fornecidas por profissionais dessas empresas.

O aquecimento da economia que ocorreu entre 2005 e 2011 motivou a origem de novas empresas, a aquisição e fusão entre grupos e também a entrada de investidores estrangeiros. Atualmente dois grupos detêm mais de 50% da fabricação total de louças sanitárias: grupo Duratex (DECA) e grupo ROCA. O grupo DECA adquiriu as unidades da Ideal Standard (SP e RJ), a Monte Carlo (PE) e a Elizabeth (PB) ficando com 6 plantas industriais e o grupo ROCA comprou a Celite e Logasa além das marcas próprias apresentando 4 plantas no Brasil.

Foi verificado nos últimos anos, após a estabilização desses dois grandes grupos produtores, o surgimento de pequenas empresas voltadas para a fabricação de peças sanitárias de baixo custo, linha popular resultando em uma fatia de mercado menor que 10% (Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não Metálicos, 2018).

O meio competitivo desse segmento é muito acirrado, então a importância de conhecer e buscar o desenvolvimento de novas formulações de massas cerâmicas utilizando matérias-primas regionais é extremamente válido, pois poderá diminuir o custo, uma vez que o valor do frete para transportar as matérias primas até os centros indústrias representa peso significativo no custo final de produção.

2.2. Matérias primas para louças sanitárias

Para fabricação de louças sanitárias são necessárias várias matérias primas, onde cada uma delas irá contribuir com alguma propriedade durante o processo de fabricação ou no produto final, como por exemplo: plasticidade, características reológicas, densidade, resistência, brilho, rugosidade, cor de queima, comportamento térmico, entre outras. Dessa forma o uso de matérias primas plásticas e não plásticas é indispensável.

Pela definição a massa cerâmica para fabricação de louça sanitária é composta geralmente por uma mistura de argila plástica, caulim, feldspato e quartzo a uma proporção em torno de 25% para cada componente, podendo variar de acordo com a composição química, (Santos, 1992; Sacmi, 2011). Atualmente algumas variações ocorrem para atender o mercado e o processo produtivo de modo a melhorar a trabalhabilidade e qualidade dos produtos produzidos como a adição de chamotes, filitos e resíduos do próprio processo produtivo. De acordo com o relatório do ministério (Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não Metálicos, 2018),

no polo de Jundiaí-SP está ocorrendo à substituição dos fundentes originalmente compostos por feldspatos por outros de menor custo como, por exemplo, o pedrisco de granito que atualmente é o principal material fundente das formulações dessa região.

2.2.1. Argilas plásticas – “ball clays”

A expressão “Ball Clay” ou “argila do bola” se deve ao processo de extração das argilas que ocorreram no início do século XX na Inglaterra. As argilas eram extraídas em forma de cubos e durante a manipulação e transporte desses cubos as arestas começaram a ficar arredondadas devido ao atrito com a superfície e então adquiriram a forma de “bolas”, facilitando o seu transporte (Sacmi, 2011).

Argilas plásticas para cerâmica branca são geralmente sedimentares que queimam em cores branca ou clara a 1250°C, que apresentam grande plasticidade, elevada resistência mecânica a verde, baixa granulometria, alto teor de matéria orgânica e mineralogicamente são constituídas por caulinita, mica e quartzo (Santos, 1992; Barba *et al.*, 1997).

No Brasil a ocorrência mais significativa, seja pela quantidade prospectada quanto por suas qualidades, é à margem do rio Tamandúá no município de São Simão-SP daí a denominação de argila “São Simão”. Seu uso iniciou desde a metade do século passado (Motta *et al.*, 1993; Morelli e Baldo, 2003; Desenna, 2008; Baucia Jr *et al.*, 2010; Hoffmann *et al.*, 2012) e continua até os dias atuais. No estado do Piauí há algumas ocorrências (Motta *et al.*, 1993) e acredita-se que alguns fornecedores de matérias primas para as indústrias da região Nordeste utilizam um “blend” dessas argilas para abastecer o mercado regional. Ainda na região nordeste no litoral do estado de Pernambuco é extraída uma argila de cor creme, denominada de Paiva/Gaibu que atualmente vem sendo utilizada pelas empresas localizadas principalmente nos estados de Pernambuco e da Paraíba.

A busca por novas ocorrências de argilas que apresentem características tecnológicas para uso em grés sanitários e porcelânicos tem motivado pesquisas, principalmente no âmbito industrial. Isso porque no meio técnico há a indicação da exaustão da argila de São Simão (Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não Metálicos, 2018) fato esse que vem preocupando em muito o setor tecnológico de cerâmica branca como um todo.

O principal constituinte das argilas “ball Clays” é a caulinita, no entanto outros argilominerais e impurezas também podem ser encontrados, incluindo a haloisita, illita, esmectita, quartzo, feldspato e, ocasionalmente calcita e gibsita (Santos, 1992; Murray, 2007) .

As argilas plásticas resultam do intemperismo químico no período cretáceo e terciário, conseqüentemente sua mineralogia e suas aplicações cerâmicas são dependentes das características do material alterado originalmente, o que explica as variações e particularidades químico mineralógicas observadas nas “ball clays” em todo mundo (Menezes *et al.*, 2014).

A Tabela 2 apresenta a composição química de algumas argilas plásticas estudadas, onde é possível verificar, de uma forma geral, as seguintes variações de óxidos: SiO₂ entre 45 e 60%; Al₂O₃ entre 23 e 33%; Fe₂O₃ até 3,0% e óxidos fundentes (Mg, Na, K) abaixo de 4,0%. A perda ao fogo (PF) apresentou valores variando entre 6,7 a 16,6%.

Tabela 2. Composição química de algumas “ball clays” estudadas.

Autor(es)	Identificação		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PF
Menezes et. al 2014	PB	2	53,1	31,4	3,1	-	0,4	-	0,1	11,9
		3	51,8	32,1	1,3	-	0,7	-	-	13,9
		4	56,9	28,2	1,2	-	-	-	-	13,6
Motta et. al 1993	São Simão-SP		45,3	33,5	1,5	0,2	0,4	0-	0,7	16,6
	Oeiras-PI		43,8	29,2	2,8	0,4	4,0	0,1	4,1	15,8
Morelli e Baldo	São Simão		51,7	32,9	0,9	-	0,2	-	0,3	13,0
	São. B Abade		58,2	27	1,3	-	-	0,3	0,3	11,0
Rao et. al 2012	Índia	1	53,7	31,3	2,0	0,4	-	0,4	-	10,0
Galos, 2011.	Europa	U4	50,1	29,3	0,7	0,3	0,6	0,6	2,6	14,3
		U6	53,4	27,1	1,1	0,2	0,6	0,7	2,5	11,5
		U8	52,0	28,8	0,9	0,3	0,6	0,6	2,8	12,6
		U11	55,3	25,0	1,1	0,4	0,7	0,4	2,4	13,7
Zanelli et. al, 2015	Ucrânia	UA	58,2	26,9	0,8	0,3	1,3	0,2	2,0	8,9
		UB	60,0	26,0	1,0	0,4	0,6	0,5	2,6	7,2
		UD	54,5	29,8	1,0	0,4	0,5	0,5	1,7	10,1
		UK	65,0	22,0	1,2	0,3	0,5	0,5	2,1	6,7
		US	60,9	25,3	1,0	0,4	0,6	0,4	2,3	7,9
Baïoumy & Ismael, 2014	Egito	A2	56,1	24,4	3,5	0,1	0,6	0,6	1,0	1,2
		A3	57,9	24,5	3,4	0,1	0,4	0,5	0,7	10,1
		A4	66,0	19,4	2,3	0,1	0,4	0,7	0,7	7,6
		A5	58,8	21,7	3,7	0,1	0,6	0,7	1,0	10,6
Hoffmann et. al 2012	São Simão	SP	54,4	30,0	1,1	0,4	0,1	-	0,5	12,4

Uma das principais funções das “ball clays” na massa cerâmica é conferir plasticidade e resistência após a conformação de modo que o corpo cerâmico consiga suportar o seu próprio peso no transporte dentro das instalações fabris. Plasticidade então pode ser definida como a capacidade de um material ser deformado sem romper quando sobre ação de uma força externa e reter a deformação alcançada após a retirada da força. Essa propriedade é de suma importância no processamento cerâmico que envolva argilominerais, sendo fundamental para que as partículas se desloquem e empacotem de maneira estável, conferindo resistência mecânica (Menezes *et al.*, 2014).

Essas funções estão intimamente relacionadas à matéria orgânica presente nas argilas. O teor de matéria orgânica presente nas argilas plásticas (de queima branca) pode chegar até 16%. A matéria orgânica afeta não somente a cor da argila, mas também a plasticidade e sua resistência a seco. O módulo de ruptura é diretamente proporcional à quantidade de matéria orgânica presente na argila (Wilson, 1998). Em contra partida é quase impossível uma excelente “ball Clay” sem níveis expressivos de matéria orgânica.

Ademais, em louças sanitárias a “ball clay” influencia na reologia da dispersão e ajuda a estabilizar a barbotina (Menezes *et al.*, 2014). Assim, a presença do material orgânico (MO) nas argilas plásticas deve ser levado em consideração quanto a sua utilização nas formulações cerâmicas.

Por outro lado, impurezas ou minerais acessórios também podem provocar alterações nas funções que as “ball clays” desempenham no processamento cerâmico, notadamente quando do processamento via úmida, utilizando dispersões/barbotinas. Dentre esses materiais têm-se os argilominerais esmectíticos.

A montmorilonita pode estar presente nas “ball clays” e influencia significativamente o seu comportamento durante o processamento cerâmico. Ela aumenta a resistência à verde e a plasticidade, mas também a retração na secagem e queima. No entanto, a principal influência é no comportamento reológico das argilas, desestabilizando o comportamento de defloculação e aumentando sua viscosidade (Menezes *et al.*, 2014).

(Menezes *et al.*, 2003) analisaram argilas do tipo ball clays do litoral paraibano realizando sua caracterização para fins cerâmicos, as quais apresentaram constituição mineralógica contendo: caulinita, 27 a 81%; quartzo 13 a 25%; mica 0 a

25%; e outros acessórios 5 a 22%. Também foi observado material esmectito possivelmente relacionado aos acessórios. Nesse estudo os autores apresentaram as seguintes faixas de parâmetros de plasticidade: LP-14,99 a 46,84%; LL-26,5 a 82%; e IP-9,94 a 35,16%. O elevado limite de liquidez pode estar relacionado com a presença de esmectita que ainda influenciou na resistência mecânica a verde, resultando em valores significativamente maiores.

2.2.2. Caulim

Caulim é uma argila constituída principalmente por caulinita e/ou haloisita que queima em cores claras a 1250°C. Dois tipos costumam ser considerados tecnologicamente: a) caulins residuais que são encontrados no local que se formaram pela ação do intemperismo ou hidrotermal sobre as rochas que por isso geralmente é constituído por quartzo, mica moscovita e por caulinita bem cristalizada de baixa plasticidade e baixa resistência mecânica; e b) caulins sedimentares quando resultam do transporte, deposição ou purificação dos caulins primários e que geralmente conferem razoável plasticidade e boa resistência mecânica (Santos, 1992).

Os caulins devem estar presentes em qualquer massa cerâmica para grês-sanitário, pois aumentam a velocidade de colagem, completam a distribuição granulométrica da massa, aumenta a brancura pós queima e a resistência a deformação das peças em altas temperaturas (Morelli e Baldo, 2003; Sacmi, 2011). Os estados da Paraíba e Rio Grande do Norte, principalmente na região de divisa compreendendo as cidades de Juazeirinho, Junco, Equador e Parelhas, encontra-se grande ocorrência desta matéria prima para fins cerâmicos.

2.2.3. Matérias primas não plásticas

Quartzo é uma das matérias primas não plásticas que são adicionadas as massas para sanitários. É encontrado na maioria das rochas metamórficas, compreendendo a maior parte dos arenitos e ocorrendo em menor quantidade em argilas e folhelhos. As principais fontes para a indústria cerâmica são os arenitos e os quartzitos (Norton, 1973). Fornece a sílica (SiO_2) que irá atuar diretamente no

controle dimensional das peças cerâmicas. A incorporação da sílica poderá também influenciar as seguintes propriedades (Barba *et al.*, 1997):

- Redução da plasticidade.
- Aumento da permeabilidade e da compactação (sempre que não há carência de partículas finas).
- Diminuição do tempo de secagem.
- Normalmente diminui a resistência na secagem e na queima.
- E uma quantidade excessiva aumenta o coeficiente de dilatação térmica podendo gerar trincas durante o resfriamento.

Minerais feldspatos é a outra matéria prima não plástica que é utilizada nas formulações constituindo principalmente de potássio, sódio ou cálcio. Atuam como fundentes ao criar pontos eutéticos com outros componentes da massa, reduzindo portanto o ponto de fusão conseqüentemente podendo aumentar a resistência mecânica devido a formação da fase líquida em temperaturas mais baixas, reduzindo a porosidade (Barba *et al.*, 1997; Sacmi, 2011). Sendo assim, pode proporcionar ciclos térmicos de queima mais rápido em temperaturas mais baixas proporcionando boa vitrificação.

Os feldspatos possuem três classificações principais de acordo com terminação da sua formulação química, como segue: albita ou sódico ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), anortita ou cálcico ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e Ortoclásio ou potássico (KAlSi_3O_8). Na fabricação de louças sanitárias usam-se feldspatos sódicos, potássicos e sódico-potássicos com baixo teor de impurezas para evitar o surgimento de bolhas e porosidades internas e teor ideal de óxido de ferro menor que 0,25% para evitar a coloração escura, ambos após a sua queima (Norton, 1973; Barba *et al.*, 1997).

Uma das maiores reservas e também de produção de minerais feldspatos está localizada na região que compreende o seridó do Rio Grande do Norte sendo encontrada matéria prima de excelente qualidade.

Com exceção das argilas do tipo “ball clay” de boa qualidade, as outras matérias primas para fabricação de grês-sanitários possuem grandes reservas no interior da região nordeste, conforme foi relatado anteriormente. Do ponto de vista econômico é válida a possibilidade da utilização de novas matérias primas de forma a desenvolver ainda mais a região citada, buscando fortalecer o polo cerâmico frente as outras regiões.

2.3. Reologia

A reologia é o estudo dos comportamentos viscosos dos fluídos, suspensões e pastas formadas que ocorrem sob condições de cisalhamento. Todos os fenômenos relacionados à deformação e fluxo dos materiais se incluem nesta ciência chamada reologia (Dinger, 2010).

O comportamento reológico dos materiais é usualmente descrito através de relações matemáticas entre a tensão aplicada de cisalhamento (τ) e sua respectiva deformação ou fluxo, taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), além de suas variações em relação ao tempo. A plotagem da curva de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento é chamada de curva de consistência. Equações, conhecidas como as do estado reológico, tornam-se cada vez mais abrangente e complexas a medida que os comportamentos se desviam da realidade (Ortega *et al.*, 1997; Luckham e Rossi, 1999; Pandolfelli *et al.*, 2000).

A principal propriedade reológica de uma dispersão é a viscosidade, pois indica a facilidade de escoar continuamente sob a ação de uma tensão cisalhante externa. Quanto menor a viscosidade, menor a tensão necessária para submeter a dispersão a uma determinada taxa de cisalhamento constante (Pandolfelli *et al.*, 2000). Associa-se a viscosidade baixa com dispersões que fluem rapidamente, e viscosidade alta com as dispersões que fluem mais lentamente.

Quatro tipos diferentes de fluxos podem ser obtidos ao se analisar o comportamento da tensão de cisalhamento em função da variação da taxa de cisalhamento: Newtoniano, pseudoplástico, plástico de Bingham e dilatante como ilustrado na Figura 2. Quando a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento, o fluído é newtoniano e exibe uma viscosidade constante. Quando a viscosidade varia com a taxa de deformação tem-se os fluídos não-Newtonianos, pseudoplástico, plástico de Bingham e dilatante (Luckham e Rossi, 1999). Deve-se destacar que a tensão de cisalhamento também pode variar com a variação do tempo, quando da aplicação de uma taxa de cisalhamento constante. Nesses casos pode-se ter os fluídos reopéxicos ou tixotrópicos (anti-reopéxicos), onde a tensão aumenta e diminuiu, respectivamente com o tempo de cisalhamento.

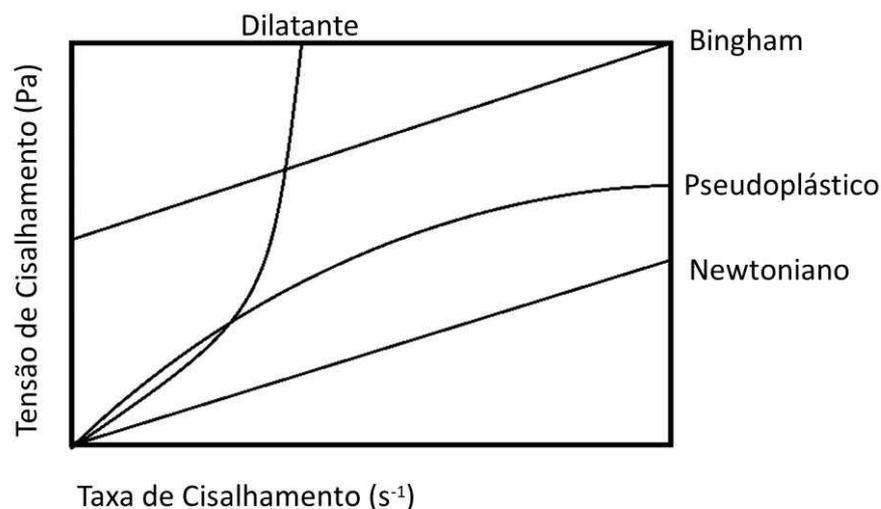


Figura 2. Curva de consistência para quatro modelos de fluxo (Luckham e Rossi, 1999).

Suspensões aquosas de argilas que possuem relativamente uma alta concentração de partículas têm sido descritas tradicionalmente de acordo com o modelo de Bingham do plástico ideal. No modelo de Bingham é necessário que haja uma aplicação de um valor de tensão cisalhante mínima aplicada à suspensão para dar início ao escoamento e então o fluido se comportar como Newtoniano e, portanto exibir uma viscosidade constante de acordo com a Figura 2 (Luckham e Rossi, 1999; Menezes *et al.*, 2009). A resistência da suspensão ao fluxo pode então ser considerada em duas partes: a parte newtoniana onde a tensão de cisalhamento é proporcional à taxa de cisalhamento exibindo um comportamento linear e a parte não-Newtoniana a qual a tensão de cisalhamento é constante independente da taxa de cisalhamento.

2.3.1. Reologia das barbotinas

As barbotinas cerâmicas são suspensões aquosas contendo as matérias primas plásticas e não plásticas que serão vertidas em moldes porosos de gesso ou de resina, através do processo denominado de fundição por colagem. Quando se desenvolve uma barbotina para grés-sanitários, as propriedades principais a serem avaliadas estão no comportamento reológico. A suspensão deve ser fluída e estável, não flocular e ser a mais densa possível. Sendo assim, qualquer nova matéria prima adicionada deverá passar por testes reológicos.

Nesse sentido, é essencial preparar uma suspensão fluída que facilite o enchimento dos moldes, e sobre tudo, que contribua na drenagem do excesso da dispersão quando são fabricadas peças ocas. A barbotina para sanitários é preparada, atualmente na indústria, para que seja ligeiramente tixotrópica. Isto porque, por um lado a tixotropia tende a estabilizar a suspensão no sentido de prevenir a sedimentação e por outro aumentar o coeficiente de formação da espessura da massa nas paredes dos moldes. Não é recomendado o uso de barbotinas excessivamente tixotrópicas, pois níveis altos de tixotropia podem levar a formação de uma peça mais fraca com uma maior retenção de água após o desmolde. Como resultado poderia ocorrer trincas com mais facilidade durante o processo de secagem alinhado com a não uniformidade das diversas partes da massa (Sacmi, 2011).

Vários fatores afetam o comportamento reológico de dispersões argilosas. Dentre esses se tem a concentração de partículas. Maiores percentagem de sólidos levarão a um aumento da viscosidade. Portanto é importante que as matérias primas se dispersem na água com facilidade, pois assim permitirá a formação de uma barbotina com maior densidade.

Nesse sentido, a utilização de produtos químicos objetivando a estabilidade das dispersões com altos teores de sólidos e a manutenção das propriedades reológicas é extremamente necessária.

Dispersantes químicos ou defloculantes são produtos a base de polímeros que quando adicionados a uma dispersão aquosa provocam uma maior fluidez, diminuindo a viscosidade aparente, garantindo a dispersão através de um mecanismo que provoca a repulsão entre as partículas (Dinger, 2010). Vários são os tipos de dispersantes disponíveis, porém o silicato de sódio é o aditivo mais empregado no setor, devido ao custo benefício.

Não há uma faixa bem definida de valores de viscosidades encontradas para um bom processo de colagem para fabricação de louças sanitárias, pois cada empresa apresenta um processo produtivo particular com uso de diferentes matérias primas. No entanto através de estudos realizados e o acompanhamento “in loco” nas empresas é possível afirmar que valores entre 300 e 800 mPa.s são observados.

(Guler e Balci, 1998) avaliaram a influência da adição de alguns sais no comportamento reológico para barbotinas com viscosidade inicial de 400 mPa.s. Com exceção do Na_2SO_4 , todos os outros sais promoveram o acréscimo da

viscosidade conforme o aumento do percentual adicionado, sendo os cloretos sendo mais prejudiciais que os sulfatos.

O efeito da adição de hidróxido de cálcio no comportamento da colagem de barbotinas usadas em louças sanitárias foi avaliado por (Şakar-Deliormanlı e Yayla, 2004) e os autores encontraram valores de viscosidade variando entre 300 e 350 mPa.s promovendo propriedades tecnológicas semelhantes quando usado o silicato de sódio.

Valores de viscosidades entre 500 mPa.s e 1000 mPa.s foram observados em estudo (Link *et al.*, 2013) que avaliou a influência da razão entre SiO_2 e Na_2O , materiais constituintes do defloculante silicato de sódio, na conformação por colagem de barbotinas usadas na fabricação de louças sanitárias. O aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ promoveu uma redução da viscosidade mínima.

Em estudo recente utilizando o uso de diopsídio em massas cerâmicas para grés sanitário, foi observado que o valor da viscosidade mínima variou entre 400 mPa.s a 1100 mPa.s, sendo que a formulação de referência, essa com formulação industrial, apresentou viscosidade de aproximadamente 500 mPa.s (Silva *et al.*, 2019).

2.4. Propriedades das massas cerâmicas

Além do comportamento reológico das barbotinas, outras propriedades do corpo cerâmico à verde e após o processo de queima são importantes e destacam-se: resistência ao próprio peso (verde); retração de queima (%); absorção de água (%); módulo de ruptura à flexão (MRF). Essas propriedades são influenciadas pelas matérias primas e condições de processamento utilizadas. A temperatura máxima de sinterização apresenta grande influência nas propriedades do produto final. É por isso que as dispersões podem apresentar grande variação de suas propriedades com apenas a substituição de uma matéria prima por uma similar, podendo produzir produtos significativamente diferentes.

De acordo com a ABNT NBR 15097, os aparelhos sanitários devem ser fabricados em louça sanitária e receber na sua superfície visível uma camada de esmalte cerâmico, que após o processo de queima, fique impermeável, uniforme e contínua. A espessura mínima da parede de qualquer peça de louça sanitária deve ser de no mínimo 6 mm e o valor máximo de absorção deve ser de 0,5%. A

resistência medida através do MRF deve ser de no mínimo 25 MPa pelas normas internacionais.

Quanto maior a densidade da barbotina menor será a retenção de água após a abertura dos moldes e como consequência menor será a possibilidade de contração na secagem. Se a retração/contração é reduzida durante a secagem (causada pela perda de água residual na massa cerâmica após a colagem) se desenvolvem menos tensões nas partículas e com isso poderá diminuir a ocorrência de trincas e rachaduras (Reed, 1995).

O tempo de formação da espessura da peça durante o processo de colagem em moldes porosos é um parâmetro muito importante do processo produtivo, pois relaciona a eficiência com a produção diária. Quanto mais fundições ocorrerem maior será a produção de peças, porém na prática o tempo de formação da espessura, ou “tempo de massa”, dependerá das características reológicas da barbotina, da eficiência dos moldes e da permeabilidade da massa que vai se formando quando em contato com a superfície porosa.

2.5. Utilização de argilas esmectíticas

Em formulações cerâmicas, especificamente dispersões para colagem para fabricação de louças sanitárias, a utilização de argilas esmectíticas é praticamente inédito, uma vez que pelo seu comportamento reológico ocorre o inchamento da estrutura podendo provocar sérios problemas ao escoamento dificultando o processo de fabricação de peças.

Para outras aplicações cerâmicas, como na fabricação de revestimentos cerâmicos e porcelanas, apenas dois trabalhos (Andreola *et al.*, 2009; Boussak *et al.*, 2015) são encontrados.

Em trabalho realizado por (Andreola *et al.*, 2009), os autores avaliaram a substituição de argilas plásticas tradicionais alemãs e ucranianas por uma argila da região de Sardenha na Itália com adição de 10% em peso de algumas argilas bentonitas italiana, objetivando a redução de custos operacionais através da queima à 1200°C. Das 14 bentonitas caracterizadas, seis foram escolhidas por apresentarem melhores propriedades mecânicas alinhada com as características mineralógicas. A adição de bentonita nas misturas alterou o comportamento reológico, aumentando a viscosidade e o comportamento tixotrópico devido à

formação da histerese na curva de fluxo. No entanto algumas formulações se apresentaram dentro da faixa de trabalho, sugerindo que poderão ser utilizadas em formulações comerciais. Além disso, foram encontrados valores de resistência mecânica, retração linear de queima e coloração pós queima semelhantes à formulação padrão, possibilitando que algumas bentonitas poderiam ser usadas na fabricação de massas comerciais para fabricação porcelanas.

Também utilizando a adição de bentonitas na fabricação de peças de porcelana de mesa, os autores (Boussak *et al.*, 2015), avaliaram a adição de até 15% na formulação das massas cerâmica queimadas entre 1250 e 1400°C. Verificou-se que a bentonita aumenta a resistência térmica, densificação e melhora o ciclo de queima da louça de porcelana. A densificação foi perfeita e o ciclo de queima foi curto em comparação a porcelana sem adição de bentonita. O percentual ótimo é de 10% em peso.

As propriedades reológicas das esmectitas são fortemente influenciadas pela sua natureza (mineralogia, composição química, espaçamento interlamelar, granulometria, natureza dos cátions trocáveis, etc), meio de preparação da suspensão, concentração de sólidos, pH, tensão iônica, etc (Paumier, 2008).

Apesar do conhecimento, a comparação do comportamento reológico de materiais que contém bentonita sódica evidenciado por diversos autores é dificultada pela metodologia experimental e também porque a troca catiônica não é simples. As condições experimentais são diferentes dificultando ainda mais o entendimento e comparação de resultados de vários autores (Paumier, 2008).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizadas as seguintes matérias primas: argilas, denominadas EC, LB, MC, SR e ST cedidas pela empresa Armil Mineração do Nordeste que está localizada no interior do Rio Grande do Norte; “ball-clay” (argila de referência), identificada por SS, fornecida pela empresa ICRA produtos para Cerâmica; quartzo, caulim e feldspato, doados por uma empresa de louças sanitárias e duas argilas esmectíticas (BVD e BRA) da cidade de Boa Vista, interior da Paraíba e o defloculante silicato de sódio, com densidade de $1,40\text{g/cm}^3$ e com razão de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 2:1, da empresa Pernambuco Química S/A.

Para confecção dos moldes porosos de gesso, para conformação dos corpos de provas, foi utilizado o gesso cerâmico identificado como Spagless 2 da empresa Chaves Mineração e Indústria.

3.2. Metodologia

Na primeira etapa da pesquisa foi realizada a caracterização das argilas, preparação das massas, conformação e queima dos corpos de prova e determinação das propriedades tecnológicas. Com as argilas que apresentaram propriedades adequadas para uso em formulações de louça sanitária foram preparadas suspensões, avaliadas as propriedades reológicas destas, corpos de prova foram conformados, queimados e submetidos a avaliações física, térmica, microestrutural e mecânica. Na segunda etapa foi realizado um planejamento experimental fatorial, para analisar a possibilidade da substituição parcial da “ball clay” de referência por argilas bentoníticas, buscando alcançar uma suspensão adequada para ser utilizada no processo de fabricação de louças sanitárias.

3.2.1. Primeira parte

A Figura 3 ilustra o fluxograma da primeira parte. Inicialmente, as argilas foram submetidas às seguintes caracterizações: análise química por fluorescência de raios-X (Shimadzu, modelo EDX-720); difração por raios-X (Shimadzu, modelo XRD-6000)

com radiação CuK α (40kV / 30mA), tempo de leitura de 0,6s, passo de 0,02°, varredura de 5° a 60°; análise térmica diferencial e termogravimétrica, ATD e TG (Shimadzu, 60H); distribuição do tamanho de partícula por difração a laser (Cilas, 1064LD); determinação dos limites de Atterberg (ABNT NBR6459 e NBR 7180).

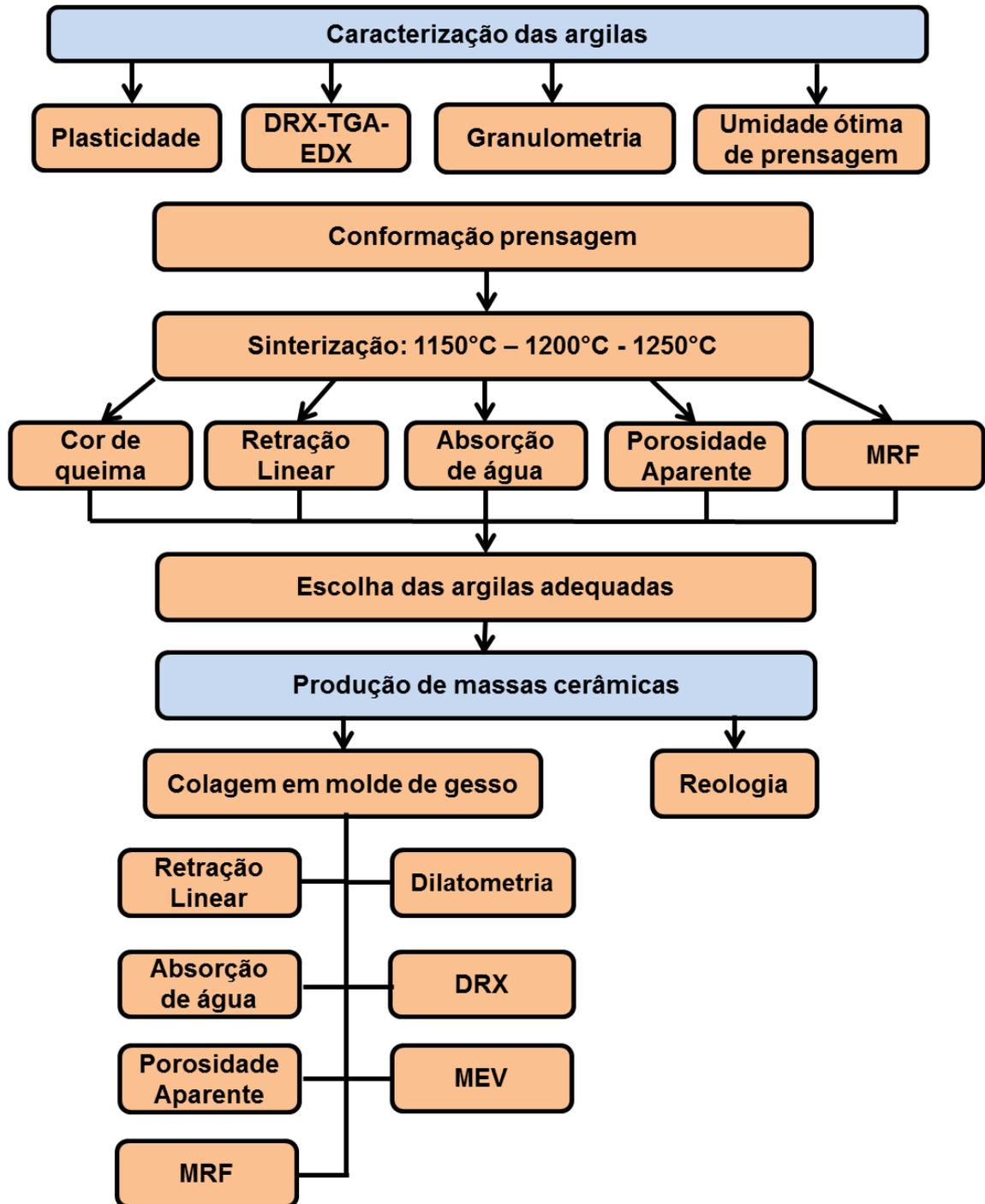


Figura 3. Fluxograma metodológico da primeira parte da tese.

Após a caracterização, corpos de provas (60mm x 20mm x 5mm) foram conformados, através do método de prensagem uniaxial, utilizando uma prensa semi-automática (Servitech CT-335). Posteriormente, foi determinada a resistência à verde.

Para o tratamento térmico foram usadas as temperaturas de 1150°C, 1200°C e 1250°C com taxa de aquecimento de 5°C/min, tempo de permanência na máxima temperatura de 120min com resfriamento lento até a temperatura ambiente. Em seguida, foram avaliados: cor de queima, retração linear, absorção de água, porosidade aparente e módulo de ruptura à flexão.

Após a avaliação das características das argilas, três foram selecionadas para fazerem parte da composição das suspensões (barbotinas). Foram formuladas três barbotinas para sequência do estudo, sendo um barbotina de referência denominada de M-SS que utilizou a argila plástica SS (argila de referência), uma segunda formulação identificada por M-LB a qual foi utilizada a argila LB e a terceira identificada por M-SR que utilizou a argila SR. As argilas LB e SR substituíram na totalidade a argila de SS.

A Tabela 3 apresenta os percentuais em massa das matérias primas que foram usadas em cada formulação: argila 14,20%, caulim 27,2%, quartzo 10,6% e feldspato 48%. A formulação teve como referência a utilizada em uma indústria de louças sanitárias regional.

Tabela 3 - Identificação das massas cerâmicas.

	Percentual em massa (%)					
	Argila plástica			Caulim	Quartzo	Feldspato
	SS	LB	SR			
M-SS	14,20	-	-	27,2	10,6	48,0
M-LB	-	14,20	-	27,2	10,6	48,0
M-SR	-	-	14,20	27,2	10,6	48,0

Para obtenção das barbotinas, as matérias primas (argilas, caulim, quartzo e feldspato) foram dispersas em água usando um moinho de bolas do tipo periquito, Figura 4, com 71% em massa de materiais secos e 29% em massa de água por um período de 15 minutos. Foi utilizado o defloculante silicato de sódio como dispersante.



Figura 4. Moagem das matérias primas: (a) barbotina no jarro cerâmico antes da moagem em moinho periquito; (b) barbotina sendo vertida no recipiente.

Após a preparação das barbotinas, suas viscosidades foram determinadas em função da quantidade de dispersante, usando um viscosímetro Brookfield modelo DVt 3 digital, Spindel (agulha) LV-62, rotação de 20 rpm e um tempo de 15s foram usados no ensaio. Para cada leitura do torque e da viscosidade foi realizado uma média durante os últimos 15 segundos. Este tempo é necessário para que ocorra uma estabilização do gradiente de velocidade da barbotina que está em contato com o spindle.

Curvas de viscosidade versus quantidade de dispersante foram obtidas, e o percentual de defloculante que produziu a menor viscosidade da barbotina foi usado no processo de produção dos corpos de provas por colagem em moldes de gesso.

Os moldes para esse estudo foram confeccionados a partir de uma matriz de resina, Figura 5, utilizando uma relação água/gesso de 0,75, 2 minutos pulverizando, 1 minuto em descanso e mais 2 minutos de agitação a 650 rpm.



Figura 5. Processo de fabricação dos moldes de gesso (a) matriz aberta; (b) matrizes preenchidas pelo gesso antes do fim da pega final; (c) moldes de repouso antes de serem utilizados; (d) molde aberto após algumas fundições.

Corpos de provas, 60 mm x 20 mm x 5 mm, foram produzidos através do processo de colagem de barbotinas nos moldes de gesso, conforme ilustra a Figura 6 a seguir. Após 24 horas da colagem ocorreu a desmoldagem, para posterior secagem e acabamento.

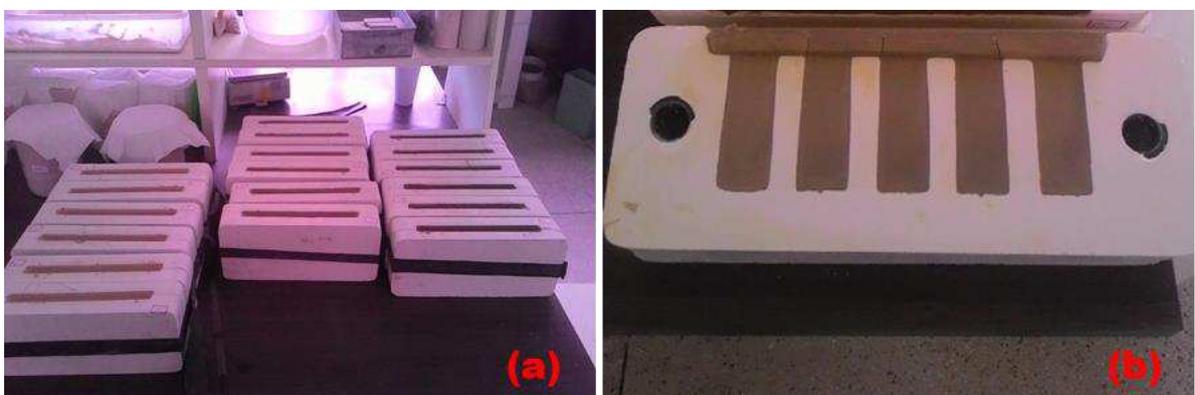


Figura 6. (a) etapa de colagem da barbotina nos moldes de gesso; (a) molde de gesso aberto após o tempo de 24 horas.

O comportamento térmico das amostras foi analisado por dilatometria (aparelho Netzsch modelo DIL 402), Figura 7 utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 1250°C.

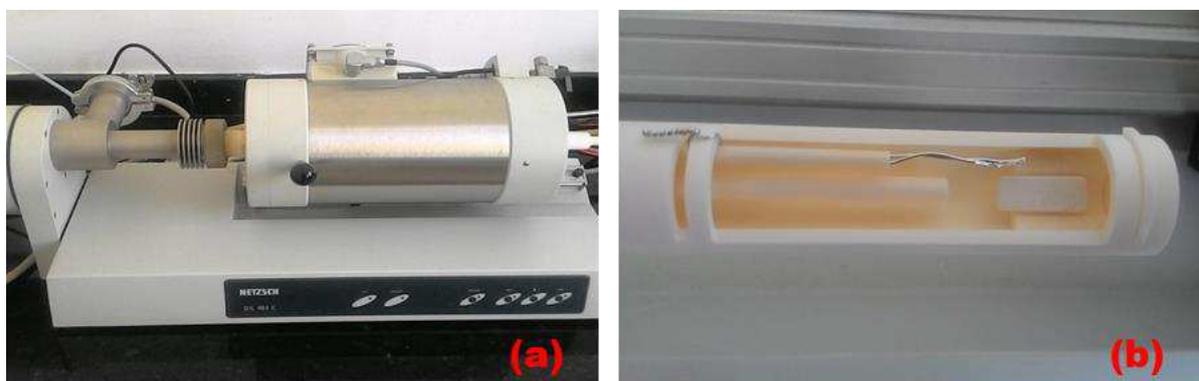


Figura 7. (a) Equipamento de dilatometria. (b) interior do tubo com detalhe para o termopar e o corpo de prova sinterizado.

Os corpos de provas foram sinterizados a 1150°C, 1200°C e 1250°C (INTI FL-1300), com taxa de aquecimento de 10°C/min, tempo de permanência na temperatura máxima de 60 minutos e taxa de resfriamento de 10°C/min até a temperatura ambiente.

Após o tratamento térmico, foram determinadas as seguintes propriedades: retração linear, absorção de água, porosidade aparente e módulo de ruptura à flexão (MRF).

Para a determinação da retração de queima, utilizou-se a equação 1.

$$RQ (\%) = [(L_s - L_q) / L_s] \times 100 \quad (1)$$

onde: L_q = Comprimento do corpo de prova após queima (mm)

L_s = Comprimento do corpo de prova após secagem (mm)

O ensaio de porosidade aparente foi realizado de acordo com a norma ABNT/NBR 15097-1 (2011). Para a determinação da porosidade aparente utilizou-se a seguinte equação 2.

$$PA (\%) = [(P_u - P_s) / (P_u - P_i)] \times 100 \quad (2)$$

onde: P_u = peso do corpo de prova úmido (g);

P_s = peso do corpo de prova seco (g);

P_i = peso do corpo de prova imerso (g).

O ensaio da absorção de água foi realizado de acordo com a norma ABNT/NBR 15097-1 (2011), posteriormente, utilizou-se a equação 3.

$$AA (\%) = [(Pu - Ps)/Ps] \times 100 \quad (3)$$

Onde: Pu = peso do corpo de prova úmido (g)

Ps = peso do corpo de prova seco (g)

O MRF foi determinado através do ensaio de flexão de três pontos com velocidade de aplicação da carga de 0,5mm/min (aparelho Shimadzu, Autograph AG-X). Para as formulações M-SS, M-LB e M-SR foi utilizado análise estatística através do *test t* para a média dos valores e o *test F* para análise da variância.

As fases formadas e os aspectos microestruturais, após queima, também foram avaliados, através de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (aparelho Shimadzu, SSX-550). Para a caracterização por MEV, a superfície de fratura dos corpos de provas passou por um tratamento com ácido fluorídrico na concentração de 10% por um período de 3 minutos.

3.2.2. Segunda parte

Na segunda parte do estudo buscou-se analisar a substituição parcial de uma argila “ball clay” de referência em uma formulação cerâmica comercial de louças sanitárias por argilas esmectíticas. Para tanto, foi realizado um planejamento fatorial experimental através da substituição parcial da argila de referência SS por argilas esmectíticas denominadas de BVD e BRA. Foram realizados dois planejamentos experimentais fatoriais, um para cada tipo de argila (BVD e BRA), em dois níveis com 3 repetições no ponto central. Os valores dos parâmetros utilizados no planejamento experimental estão apresentados na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4. Parâmetros utilizados no planejamento experimental.

Variáveis de Entrada	Níveis		
	-1	0	+1
Esmectita (%)	3	5	7
Temperatura de Queima (°C)	1150	1200	1250
Patamar de Queima (min)	30	60	90

As variáveis de entrada foram:

- O percentual de esmectita em substituição a argila plástica SS, em massa. Sendo 3% o nível mínimo, 7% o nível máximo e 5% o ponto central.
- Temperatura Máxima de Queima. 1150°C o nível mínimo, 1250°C o nível máximo e 1200°C o ponto central.
- Tempo de permanência na temperatura máxima ou o patamar. 30 minutos para o nível mínimo, 90 minutos para o máximo e 60 minutos para o ponto central.

As variáveis de saída foram: retração linear de queima (%); absorção aparente (%); porosidade aparente (%); massa específica (g/cm³), módulo de ruptura à flexão-MRF (MPa). E a taxa de aquecimento e resfriamento nos fornos foram constantes a 10°C/min.

Na matriz de planejamento experimental mostrada na Tabela 5 está a sequência dos 11 experimentos de acordo com as regras da ferramenta estatística, sendo nove combinações possíveis onde o ponto central foi realizado três vezes permitindo o cálculo do erro experimental e a significância dos efeitos.

Tabela 5. Matriz do planejamento experimental com as três variáveis de entradas.

EXPERIMENTO	(%)	(°C)	(min)
1	3 (-1)	1150 (-1)	30 (-1)
2	7 (+1)	1150 (-1)	30 (-1)
3	3 (-1)	1250 (+1)	30 (-1)
4	7 (+1)	1250 (+1)	30 (-1)
5	3 (-1)	1150 (-1)	90 (+1)
6	7 (+1)	1150 (-1)	90 (+1)
7	3 (-1)	1250 (+1)	90 (+1)
8	7 (+1)	1250 (+1)	90 (+1)
9	5 (0)	1200 (0)	60 (0)
10	5 (0)	1200 (0)	60 (0)
11	5 (0)	1200 (0)	60 (0)

O comportamento reológico através dos ensaios de obtenção da curva de defloculação foi realizado. A Tabela 6 apresenta as identificações das formulações utilizando as argilas BVD e BRA. O percentual total de argila foi fixo em 14,2%.

BVD3 representa a formulação contendo 3% de substituição pela argila BVD, que equivale a um percentual total em massa de 0,43. 5% e 7% equivalem, respectivamente, a um percentual total de 0,71% e 0,99%.

Tabela 6. Formulações das barbotinas e suas identificações

Percentual em massa (%)						
	Argilas			Caulim	Quartzo	Feldspato
	SS	BVD	BRA			
BVD3	13,77	0,43	-	27,2	10,6	48,0
BVD5	13,49	0,71	-	27,2	10,6	48,0
BVD7	13,21	0,99	-	27,2	10,6	48,0
BRA3	13,77	-	0,43	27,2	10,6	48,0
BRA5	13,49	-	0,71	27,2	10,6	48,0
BRA7	13,21	-	0,99	27,2	10,6	48,0

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação do potencial de argilas plásticas alternativas

A composição química das argilas estudadas é mostrada da Tabela 7. A perda ao fogo variou entre 7,25% a 14,73% que está relacionado com a perda de massa na sinterização devido à desidroxilação dos minerais argilosos e eliminação da matéria orgânica. As “ball clays” geralmente tem alto percentual de matéria orgânica que pode ser coloidal, não coloidal ou ambos (Wilson, 1998; Dondi *et al.*, 2014; Virta, 2014). A matéria orgânica favorece a estabilização da barbotina (Menezes *et al.*, 2014) e é importante para promover a resistência à verde do corpo cerâmico. A argila SR apresentou valores de PF próximos à argila SS, enquanto que as outras argilas mostraram percentuais menores. As argilas que apresentaram menores percentuais de PF que a argila de referência, pode estar associada a um menor teor de matéria orgânica presente.

Em produtos de porcelana cerâmica é importante avaliar o teor de óxido de ferro (Fe_2O_3), pois quantidades superiores a 3% podem causar: uma tonalidade escura pós queima e promover uma queda na temperatura de sinterização. A queda da temperatura está associada com uma grande quantidade de fase líquida que é formada durante a queima e isso é detrimento para o desenvolvimento de uma maior fração de cristais de mullita. Em contrapartida, quando maiores percentuais de óxido de ferro estão presentes nas formulações cerâmicas uma maior quantidade de esmalte é requerida. A argila MC apresentou quantidade de F_2O_3 acima de 3%, enquanto as argilas EC e SR percentuais no limite indicado.

A argila SR contém teores de sílica e alumina similares à argila de referência. Comparando a composição química das argilas estudadas com as argilas “ball clay” ucranianas (Zanelli *et al.*, 2015), é observado que apesar de um menor percentual de Al_2O_3 em relação a SS, a argila LB apresenta composição química semelhantes à argilas “ball clays” ucranianas.

Todas as amostras apresentam teores de CaO e K_2O maior que a de referência, indicando a contribuição de óxidos fundentes ao sistema alinhado com a presença de contaminantes ou minerais acessórios nas argilas plásticas.

Tabela 7. Composição química das argilas

Argilas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PF	Outros
EC	50,7	27,2	3,2	0,6	2,6	0,0	4,6	8,7	2,0
LB	60,5	25,5	1,4	0,0	1,1	0,0	2,1	8,1	1,0
MC	50,4	28,5	6,1	0,0	1,3	0,0	3,4	8,5	1,5
SR	48,8	32,7	2,9	0,2	1,1	0,0	0,6	11,6	1,8
SS	48,0	35,2	0,7	0,0	0,3	0,0	0,0	14,7	0,9
ST	64,6	23,7	1,1	0,1	0,8	0,0	1,4	7,2	0,8

A Figura 8 – mostra os difratogramas de raios-X para as argilas. As amostras contêm caulinita (JCPDS: 78-2110), quartzo (JCPDS: 46-1045), pequenos percentuais de mica ou ilita (JCPDS 83-1808), com exceção das argilas EC e SR que também apresentam esmectita (JCPDS 13-0135).

SR é uma argila caulínica com um pequeno percentual de material esmectítico, mas EC contém grande quantidade de esmectita. O teor de minerais esmectíticos exerce grande influência no comportamento reológico da suspensão, pois o tamanho das suas partículas é menor que as argilas caulínicas, e quando estão presentes nas dispersões promovem um aumento na área específica dos materiais sólidos. No entanto, as pequenas partículas do material esmectítico apresentam uma tendência de aglomeração e conseqüentemente a formação de poros intragranulares. A alta área superficial e a presença de pequenos poros aumentam a quantidade de água requerida na dispersão e sendo assim, a presença de materiais argilosos de esmectita aumenta significativamente a viscosidade e a relação entre água e materiais sólidos necessários para que ocorra a dispersão.

Os minerais esmectíticos também podem produzir o comportamento tixotrópico da dispersão, o que não é desejável no processo produtivo tanto pelas possíveis complicações no bombeamento da barbotina tanto pelas alterações durante a colagem, como defeitos de preenchimento. Entretanto, pequenos teores de esmectita podem contribuir para estabilizar o sistema com a formação de estruturas conhecidas como face-a-face, aumentando a viscosidade e diminuindo a taxa de sedimentação do material, que na ausência de uma “ball clay” de boa qualidade, mas não pode ser muito alto para não comprometer o processo produtivo.

Resultados da difração de raios X estão de acordo com a composição química (Tabela 7), e isso pode ser em razão que a presença de MgO e Fe₂O₃ nas argilas estão associados com a mica e esmectita presente nas amostras.

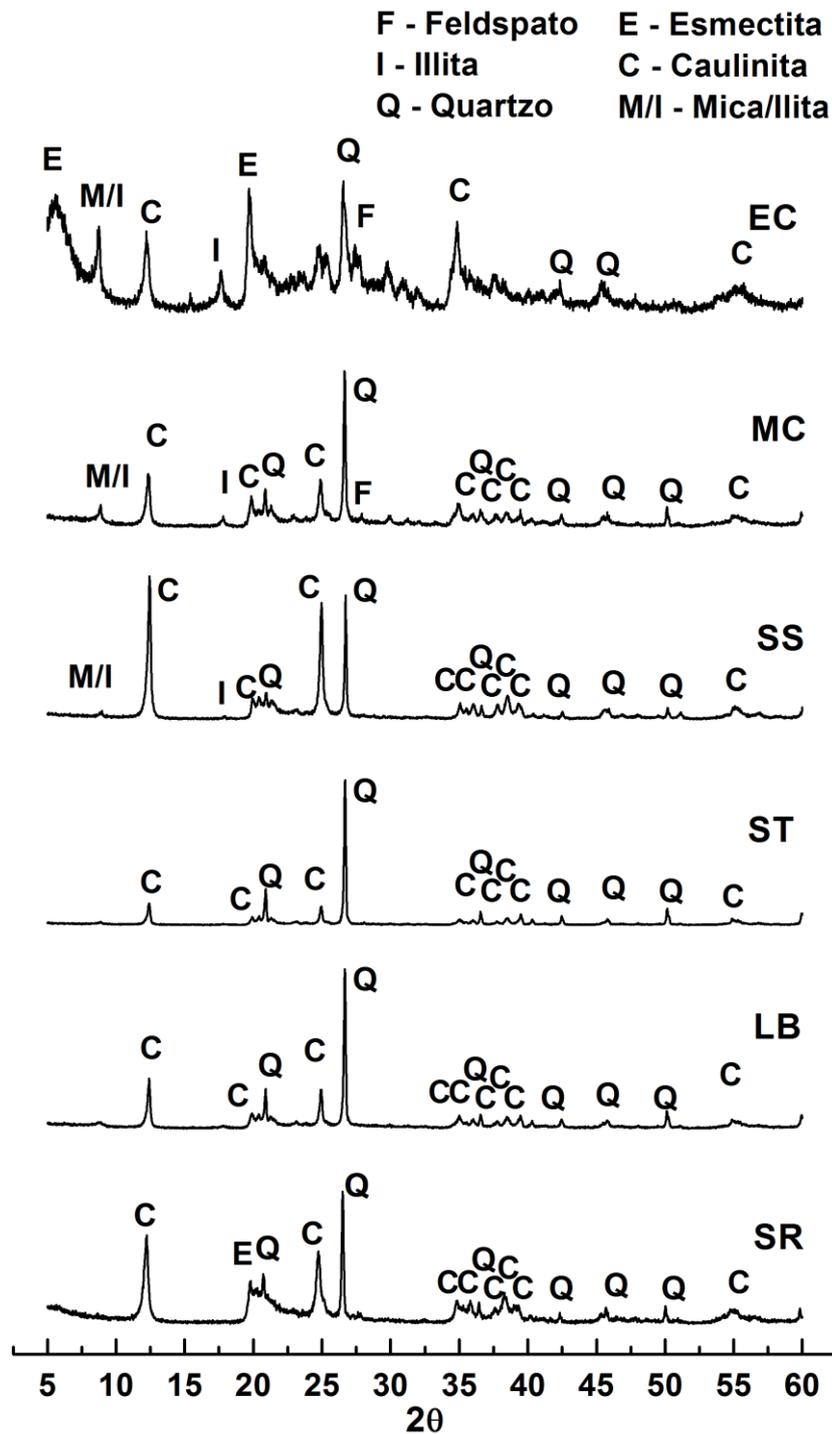


Figura 8. Difratoigramas de raios-X das argilas.

Curvas de ATD e TG das argilas estão ilustradas na Figura 9. A Tabela 8 sumariza os eventos de perda de massa. Os seguintes picos são observados no gráfico de DTA das amostras: pico endotérmico a aproximadamente 110°C associado a evaporação da água livre; endotérmico a aproximadamente 580°C, relacionado a desidroxilação do argilomineral e a formação da metacaulinita (Cruz *et al.*, 2012); exotérmico em torno de 980°C, associado a formação da mulita. A argila SS apresenta uma banda exotérmica que inicia-se a aproximadamente 230°C, que está relacionada com a queima da matéria orgânica. Matéria orgânica na forma de folhas e materiais ligníticos disseminados são comuns na maioria das “ball clays”. Material orgânico presente nas argilas afetam a coloração e outras propriedades, e isso é uma vantagem nas “ball clays” (Murray, 2007), porque podem melhorar a resistência a verde/seco e as propriedades reológicas se apresentarem partículas muito finas ou na forma coloidal. No entanto, nenhuma outra amostra exibe uma banda exotérmica similar.

A perda de massa total das amostras (Figura 9b) variou de 7,0% (ST) até 14,6% (SS), relacionado com a perda de água, hidroxilas e matéria orgânica. Esses valores estão em concordância com a literatura para argilas plásticas (Kamseu *et al.*, 2007; Galos, 2011a; Cruz *et al.*, 2012). Amostra SS tem maior perda de massa entre 200 e 400°C, seguida pela amostra SR, que indica que essas amostras contém uma maior quantidade de matéria orgânica. As argilas MC e EC apresentam valores intermediários de perda de massa entre 200 e 400°C, no entanto, MC tem um maior teor de ferro em sua composição e o DRx da argila EC mostra uma maior quantidade de argilomineral esmectítico.

Tabela 8. Eventos de perdas de massa das argilas.

Argila	Perda de massa (% em peso)			Perda total
	0 a 200°C	200 a 400°C	400 a 1000°C	
EC	3,7	0,7	6,8	11,2
LB	0,9	0,4	8,7	10,0
MC	0,7	0,8	8,7	10,2
SR	0,0	1,2	13,0	14,2
SS	2,3	1,4	10,9	14,6
ST	0,0	0,1	6,9	7,0

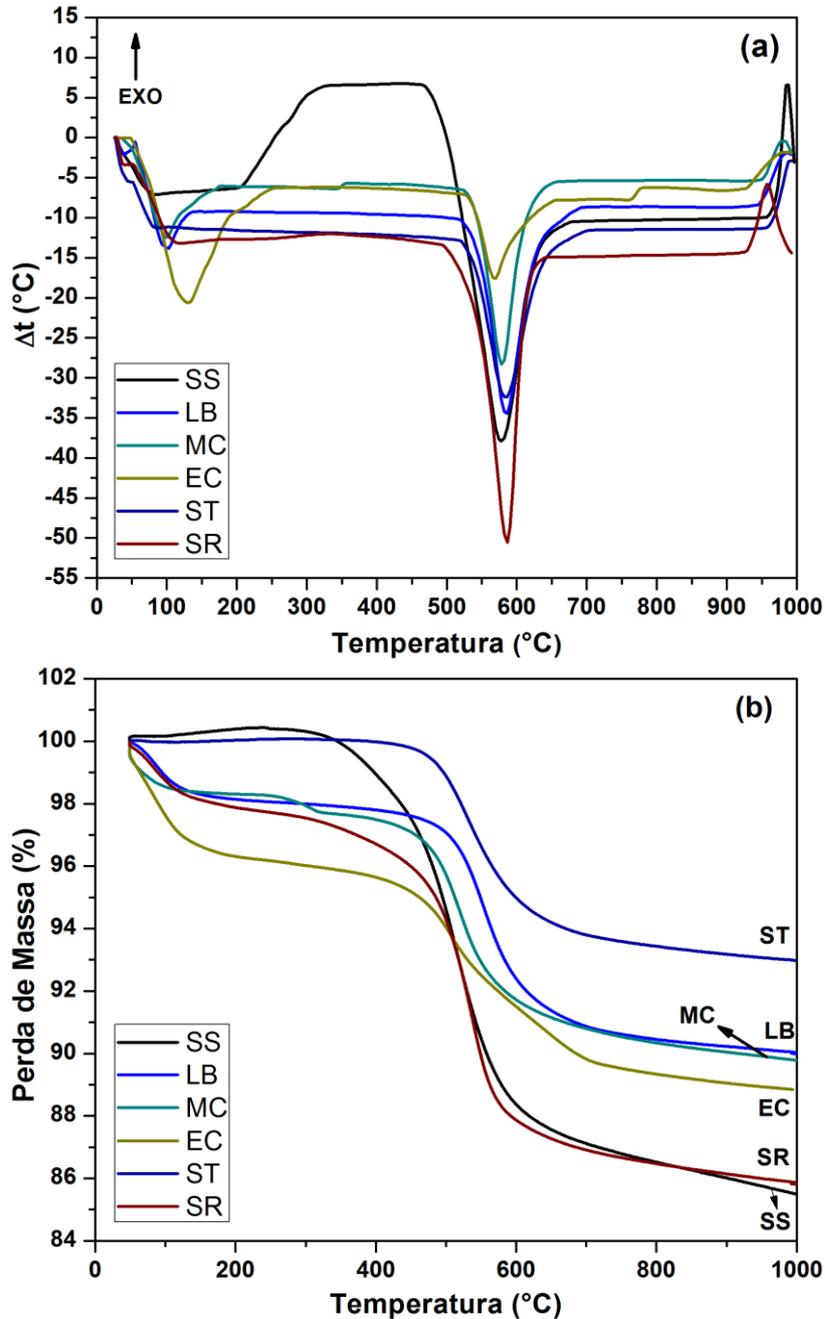


Figura 9. Análises térmicas das argilas: a) ATD; b) TG.

A Figura 10 representa a distribuição do tamanho de partículas das argilas. Os maiores percentuais de partículas com diâmetro equivalente menor que 2 μm foram observados em LB e ST, com 57,8% e 40,5% respectivamente. Argila SS apresentou 38,8%. Materiais plásticos usados na fabricação de produtos de cerâmica branca precisam ter uma maior quantidade de partículas finas, pois elas são responsáveis por um bom acabamento, favorecem a cinética do processo de queima e o desenvolvimento de cristais de mulita (Cartaxo *et al.*, 2016). No entanto,

a resistência a verde/seco das argilas “ball clays” é fortemente influenciada pelo tamanho de partícula. Argilas com partículas mais finas tendem, geralmente, a apresentar uma maior resistência à verde.

As amostras de argilas apresentaram diâmetro médio equivalente variando entre 2,3 μm a 5,8 μm , enquanto a argila de referência apresentou 5,7 μm . Estudo (Link *et al.*, 2013) de desenvolvimento de massas para produção de porcelanas sanitárias encontrou diâmetro médio de 5,8 μm para uma argila brasileira, que indica que os valores encontrados são consistentes com os dados da literatura.

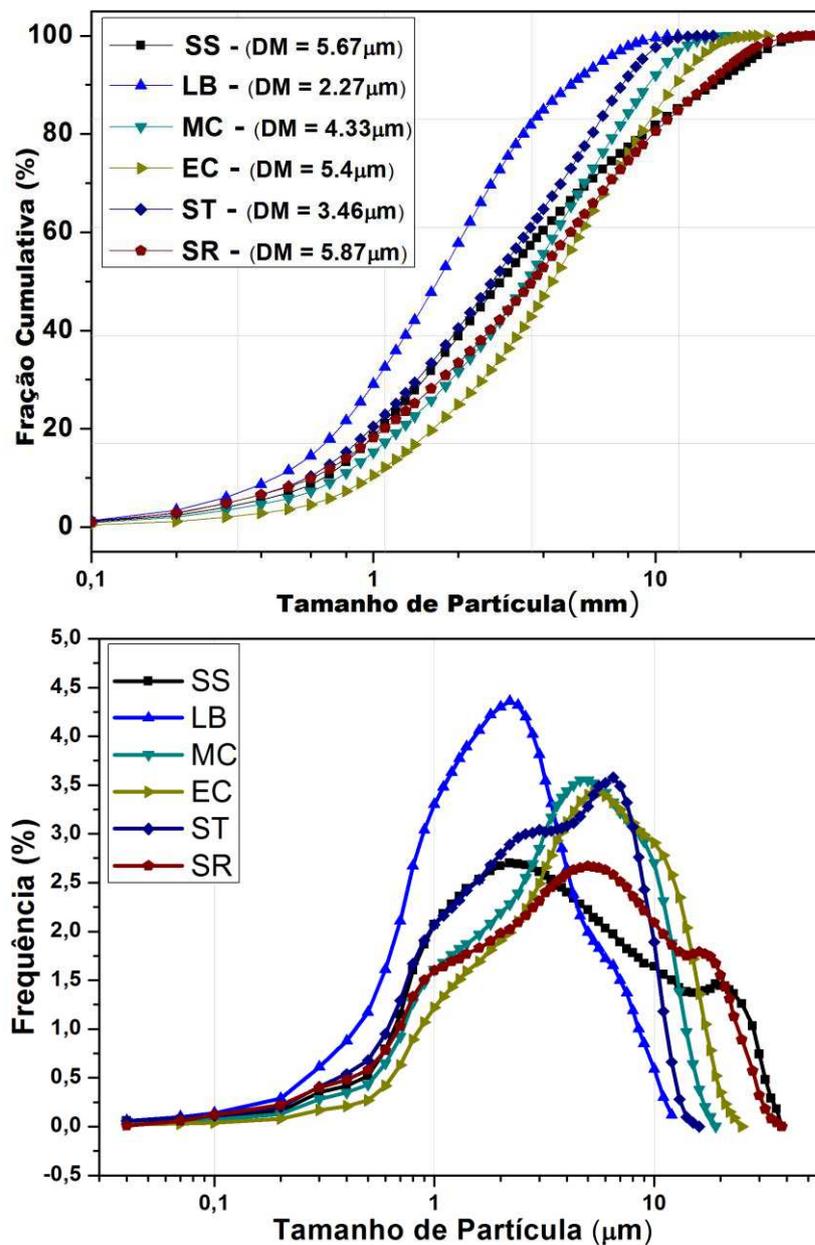


Figura 10. Distribuição do tamanho das partículas das argilas.

As características de plasticidade das argilas estão descritas na Tabela 9. A plasticidade é definida como a propriedade do material que permita que ele seja deformado sob tensão sem que ocorra a ruptura e que mantenha a sua forma produzida após a tensão ser removida (Grim, 1962). Entretanto, é difícil de determinar quantitativamente a plasticidade. Um meio de medir a plasticidade das argilas é pela determinação da quantidade ou da faixa de água que é requerida para desenvolver plasticidade. O menor valor desse intervalo é chamado de limite de plasticidade e o maior valor denominado de limite de liquidez, e a quantidade de água requerida no intervalo é o índice de plasticidade. A amostra de referência mostra limite plástico que é característico de argilas com alta plasticidade, e alto limite de liquidez, que indica a presença de um alto teor de partículas finas e/ou material orgânico. As amostras SR, LB e MC apresentam limites plásticos similares aos mostrados para a SS. Isto está de acordo com os valores observados de perda de massa entre 200 e 400°C e com a finura das argilas. O índice de plasticidade das argilas SR e LB são similares a SS, enquanto que o valor da MC é maior.

Pesquisadores (Fitzjohn e Worrall, 1980; Ginés *et al.*, 1997; Raimondoa *et al.*, 2003) apontam que a plasticidade das argilas depende da área específica e distribuição do tamanho das partículas além da composição mineralógica. Sendo assim, o baixo valor apresentado pela amostra ST pode estar associado ao alto teor de quartzo, enquanto que o maior valor apresentado pela amostra EC pode ser devido a presença de uma alta quantidade de argilomineral esmectítico. O limite de liquidez, que também é importante para o processo de colagem das barbotinas, mostra que as argilas LB, MC, SR e SS apresentam valores similares, enquanto que EC apresenta valor maior, possivelmente pela maior quantidade de argilomineral esmectítico.

Tabela 9. Limite de Liquidez (LL), Limite de Plasticidade (LP) e Índice de Plasticidade (IP) para as argilas estudadas.

Argila	Limite de Liquidez (%)	Limite de Plasticidade (%)	Índice de Plasticidade (%)
EC	48,0	31,8	16,2
LB	31,2	17,7	13,6
MC	31,3	21,5	9,9
SR	32,9	19,1	13,8
SS	35,3	22,8	12,5
ST	21,8	10,3	11,5

Com o intuito de avaliar a resistência das argilas estudadas e, conseqüentemente, suas contribuições para a resistência mecânica do corpo cerâmico a seco, foi determinada a resistência à verde em função da quantidade de água de prensagem. A Figura 11 mostra os valores do módulo de ruptura à flexão (MRF) em função da quantidade de água que foi utilizada na prensagem dos corpos de provas. A argila de referência apresentou MRF máximo de 2,5 MPa, enquanto que as argilas LB, SR e MC obtiveram maiores valores. Isto é devido a uma combinação de empacotamento, quantidade de argilominerais e matéria orgânica nessas amostras que possibilitou que apresentassem valores de MRF superiores, o que é muito interessante do ponto de vista comercial, pois pode indicar que sua utilização não comprometeria a resistência final à verde das peças produzidas.

As argilas LB, SR, SS e MC apresentaram valores de resistência mecânica próximos as “ball clays” ucranianas (Zanelli *et al.*, 2015), contendo 8% de água, com valores variando de 1,5 a 2,5 MPa. A literatura (Murray, 2007) mostra valores de resistência à seco de “ball clays” variando de 0,2 MPa até 5 MPa de acordo com o tamanho de partículas das argilas. A resistência a seco das “ball clays” é maior que a resistência a verde, mas pode ser observado que a faixa de valores encontrados está de acordo com a literatura para “ball clays”.

As amostras ST e EC apresentam comportamento de resistência diferente das outras argilas, desde o que foi observado no teste de plasticidade. ST apresenta menores valores que as outras e EC maiores valores após 14% de quantidade de água. Estes comportamentos estão associados com a quantidade de quartzo presente em ST e pela presença de alto teor de argilomineral esmectítico na amostra EC.

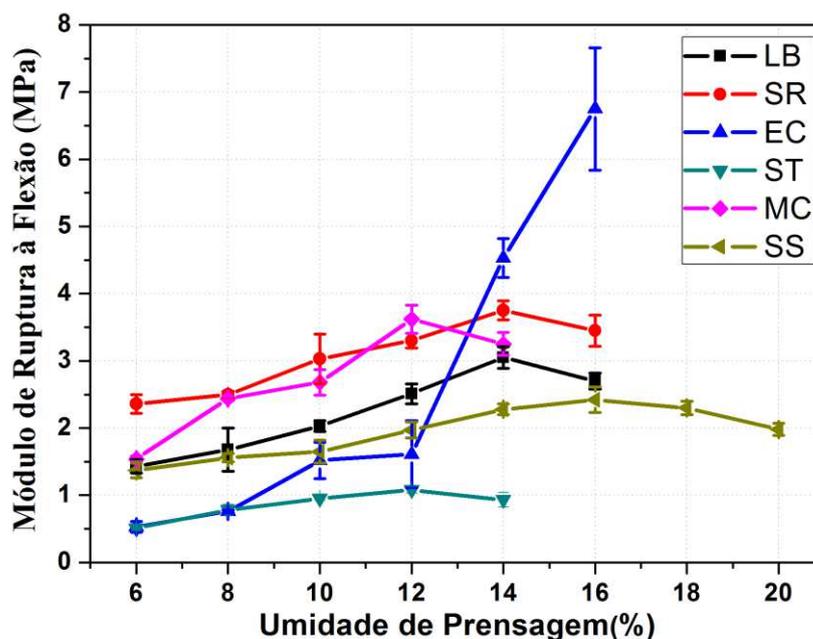


Figura 11. Módulo de ruptura à flexão à verde.

Amostras que apresentam uma quantidade de Fe_2O_3 superior que 3% não são indicadas para a produção de produtos cerâmicos brancos ou quase brancos (tonalidade clara), enquanto a presença de uma grande quantidade de argilomineral esmectítico pode prejudicar a comportamento da viscosidade da dispersão no processo de colagem de barbotinas. No entanto, argilas com baixa capacidade de plasticidade não são apropriadas para serem usadas como “ball clay” na produção de grês sanitários. Resultados indicam que as amostras EC e ST não poderiam ser utilizadas como “ball clays” alternativas porque apresentam alto teor de esmectita e quartzo, respectivamente. MC apresenta características interessantes para ser usada como argila plástica, porém o alto percentual de óxido de ferro irá comprometer o ciclo térmico de queima na produção de porcelanas sanitárias. As amostras LB e SR apresentam menor quantidade de matéria orgânica que a argila de referência SS, mas algumas características são similares, conferindo grande potencial para serem usadas como uma “ball clay” alternativa na produção de produtos de porcelana.

4.1.1 Caracterização das argilas plásticas

As amostras estudadas foram submetidas a ciclos térmicos de queima, em temperaturas de 1150, 1200 e 1250°C sendo possível avaliar a coloração dos

corpos de provas, retração linear, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente (MEA) e módulo de ruptura à flexão (MRF).

A Figura 12 ilustra a coloração dos corpos de provas submetidos ao processo de queima. A quantidade de óxido de ferro presente nas argilas é o que mais contribui para a variação da cor de queima das amostras. Tonalidade mais escura foi observada para a argila MC seguido da argila EC. SR, LB e ST apresentaram colorações claras, indicando que poderiam ser usadas para fabricação de produtos de porcelanas sanitárias. A argila de referência, SS, apresentou cor de queima quase branco, associado ao menor teor de Fe_2O_3 em sua composição química.

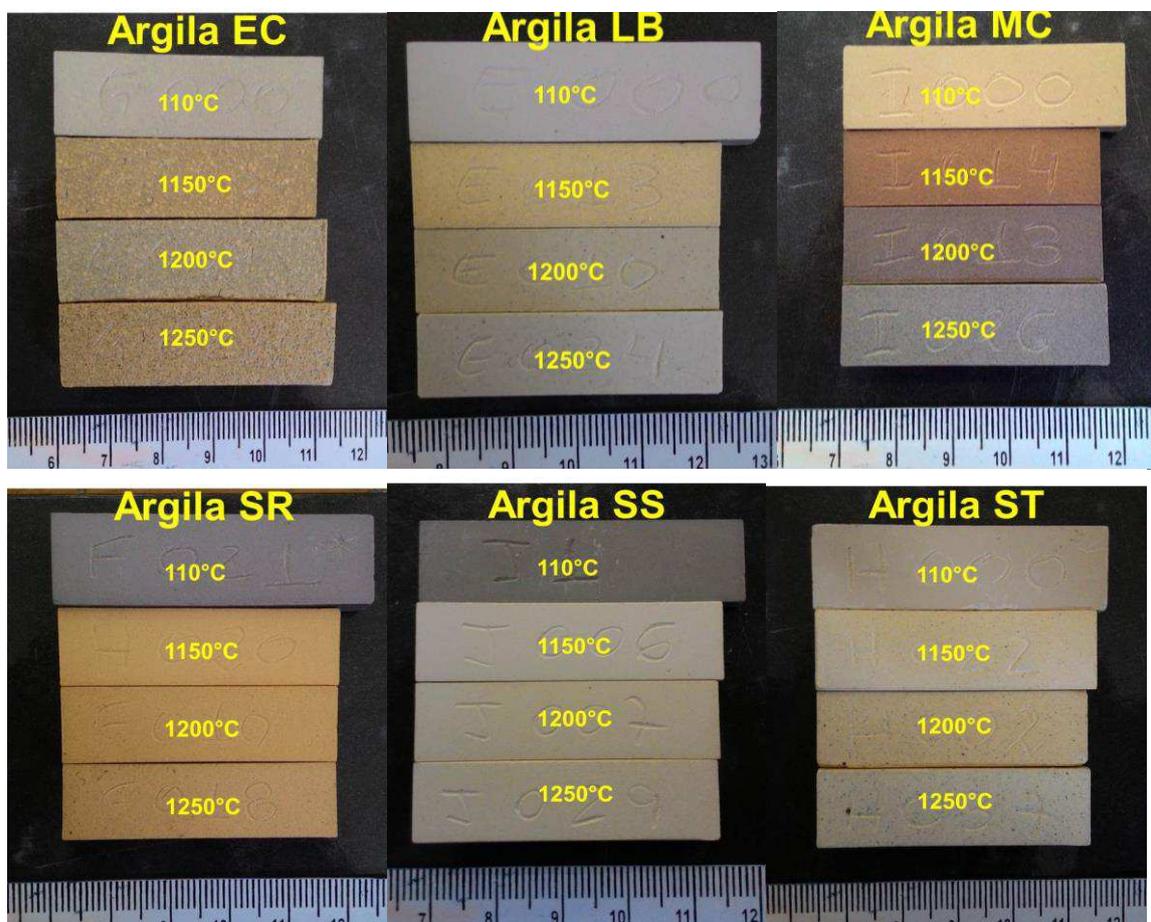


Figura 12. Coloração dos corpos de provas das argilas após queima.

A Tabela 10 mostra os valores do percentual de retração após os ciclos térmicos de queima. Com exceção da amostra EC, que apresentou uma expansão nas temperaturas de 1200 e 1250°C (Figura 12), todas as outras argilas apresentaram retração linear com o aumento da temperatura. A expansão ocasionada pela argila EC se deve a liberação de gases após 1150°C que ocorre

devido a grande quantidade de argilomineral de esmectita que essa amostra possui. As amostras que mais se aproximaram dos valores da argila SS foram LB e SR.

Tabela 10. Valores de retração linear de queima para as argilas.

Argila	Retração após sinterização (%)		
	1150°C	1200°C	1250°C
EC	5,58 ± 0,38	-2,94 ± 0,37	-3,83 ± 0,23
LB	10,97 ± 0,16	11,47 ± 0,08	11,34 ± 0,12
MC	9,18 ± 0,15	9,25 ± 0,12	8,2 ± 0,55
SR	9,90 ± 0,19	10,82 ± 0,18	11,2 ± 0,08
SS	6,61 ± 0,24	8,69 ± 0,22	9,98 ± 0,11
ST	4,83 ± 0,15	6,78 ± 0,12	6,7 ± 0,09

Os valores de absorção de água das argilas estudadas são mostrados na Tabela 11. Verifica-se que devido a menor quantidade de óxidos fundentes e minerais acessórios, alinhado com um maior valor de diâmetro médio equivalente, a argila de referência apresentou os maiores valores de absorção de água, seguido das amostras SR e ST. Favorecidos pela maior densificação e pela possível formação de uma maior quantidade de fase líquida durante a queima, as amostras EC, LB e MC, apresentaram absorção abaixo de 0,5%.

Tabela 11. Valores de absorção de água para as argilas sinterizadas.

Argila	Absorção de água após sinterização (%)		
	1150°C	1200°C	1250°C
EC	0,4 ± 0,3	0,75 ± 1,03	0,49 ± 0,08
LB	1,3 ± 0,18	0,26 ± 0,08	0,22 ± 0,14
MC	0,13 ± 0,08	0,0 ± 0,0	0,25 ± 0,21
SR	7,58 ± 0,4	5,24 ± 0,3	5,06 ± 0,19
SS	18,19 ± 0,37	12,89 ± 0,79	11,66 ± 0,37
ST	10,87 ± 0,33	5,71 ± 0,38	3,86 ± 0,38

A porosidade das peças cerâmicas é diretamente influenciada pela quantidade dos poros que não se fecharam durante a densificação e pela formação da fase líquida durante o aquecimento. Sendo assim, é uma propriedade que influencia diretamente a absorção de água discutida no tópico anterior. As amostras EC, LB e MC apresentaram valores de porosidade abaixo de 3% para todas as temperaturas avaliadas, influenciadas pela quantidade de materiais fundentes que compõe essas argilas, conforme é visto na Tabela 12.

Tabela 12. Valores da porosidade aparente para as argilas sinterizadas.

Argila	Porosidade aparente após sinterização (%)		
	1150°C	1200°C	1250°C
EC	0,73 ± 0,54	1,21 ± 1,65	0,75 ± 0,12
LB	3,14 ± 0,44	0,64 ± 0,2	0,54 ± 0,35
MC	0,33 ± 0,21	0,0 ± 0,0	0,59 ± 0,49
SR	16,77 ± 0,77	12,11 ± 0,66	11,83 ± 0,42
SS	32,98 ± 0,49	25,27 ± 1,22	23,82 ± 0,63
ST	22,38 ± 0,56	12,7 ± 0,77	8,4 ± 0,8

A Tabela 13 ilustra os valores obtidos para o MRF das amostras. Com exceção da argila EC, todas apresentaram valores de resistência superior a 25 MPa à 1200 e 35 MPa à 1250°C. A “ball clay” de referência obteve valor médio de 31,78 MPa à 1250°C enquanto que a amostra que mais ficou próxima foi a SR com 35,46 MPa de média. Devido a expansão e aos gases que foram formados durante a sinterização, os valores de MRF não passaram de 10 MPa para a amostra EC. Valores expressivos foram observados para as argilas LB, MC e SR sinterizadas a 1200 e 1250°C. Sabendo que no processo produtivo de grês sanitários, temperaturas máximas entre 1220 e 1250°C são observadas, é interessante que os produtos consigam obter as propriedades desejáveis em menores temperaturas, por exemplo. Essa diminuição da temperatura poderia trazer um alívio no custo de produção devido ao menor consumo de combustível dos fornos.

Tabela 13. Valores do módulo de ruptura de flexão das argilas após sinterização.

Argila	MRF (MPa) após sinterização		
	1150°C	1200°C	1250°C
EC	9,38 ± 1,97	8,65 ± 9,46	4,04 ± 2,26
LB	67,81 ± 0,93	66,26 ± 5,94	58,94 ± 3,35
MC	68,84 ± 2,45	63,62 ± 4,28	50,34 ± 2,14
SR	25 ± 1,25	32,34 ± 2,25	35,46 ± 1,21
SS	18,68 ± 1,26	25,81 ± 1,42	31,78 ± 1,54
ST	28,83 ± 2,55	56,27 ± 3,87	47,79 ± 2,04

Em adição ao que foi discutido na caracterização das amostras, a amostra EC devido aos problemas gerados na sinterização obteve MRF abaixo do padrão em decorrência do alto teor de esmectita e a amostra MC embora com as propriedades tecnológicas interessantes apresentou coloração de queima escura devido ao alto teor de ferro. A argila SR foi a que mais obteve valores das propriedades próximos à “ball clay” de referência e a amostra LB apresentou valores de MRF superiores à

todas as outras além de uma baixa porosidade ocasionado principalmente pelo teor de óxidos fundentes e pela finura de suas partículas. Dessa forma, as argilas que foram selecionadas para a segunda parte da pesquisa foram a Lambedor-LB e Santa Rita-SR.

4.1.2 Formulações das barbotinas

Na Figura 13 constam os valores de viscosidade das dispersões produzidas com as argilas LB (M-LB), SR (M-SR) e de referência (M-SS) em função da quantidade de defloculante que foi utilizado. Os valores das densidades dessas massas não apresentaram diferenças estatísticas ficando entre $1,77 \text{ g/cm}^3$ a $1,78 \text{ g/cm}^3$. A literatura preconiza valores de densidades entre $1,74$ e $1,80 \text{ g/cm}^3$ (Santos, 1992; Barba *et al.*, 1997; De Medeiros *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2019), o que depende particularmente das características das matérias primas e dos processos produtivos de cada indústria de louças sanitárias. Como a quantidade de materiais secos em função da massa total, é constante para todas as massas estudadas, espera-se que não haja uma grande variação da densidade (Sacmi, 2011).

Para M-SS, o menor valor encontrado para a viscosidade foi de 162 mPa.s usando um percentual de defloculante de 0,20%. Para as formulações M-LB e M-SR foram observados, respectivamente, 333 mPa.s e 495 mPa.s, e para ambos os casos, foi preciso uma quantidade aproximada de defloculante, também de 0,2%. Essas duas formulações apresentam valores de viscosidades maiores que a de referência, no entanto, elas poderiam ser utilizadas em processos de colagem para fabricação de peças sanitárias, pois a literatura mostra valores acadêmicos e industriais acima de 500 mPa.s (Guler e Balci, 1998; Şakar-Deliormanlı e Yayla, 2004; Rocha *et al.*, 2008; Sacmi, 2011; Link *et al.*, 2013; De Medeiros *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2019).

Os maiores valores de viscosidades encontrados em M-LB e M-SR, provavelmente estão associados com a presença do argilomineral esmectítico que atua como agente viscosificante na suspensão. E os maiores valores apresentados pela M-SR podem estar relacionado com um maior teor de cálcio na argila SR que age como agente de floculação.

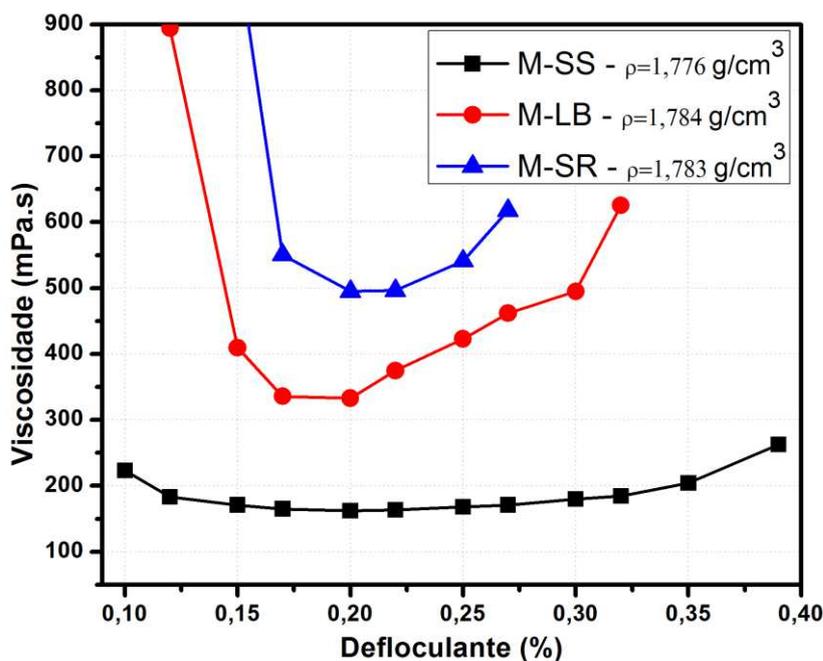


Figura 13. Viscosidade em função do teor de defloculante.

A Figura 14 mostra os difratogramas das massas cerâmicas que foram submetidas a tratamentos térmicos de 1150°C, 1200°C e 1250°C. Foram observados a presença de mulita (JCPDS 79-1276) e quartzo (JCPDS 46-1045) como fases cristalinas, que está em concordância com a literatura (Menezes *et al.*, 2007; Martín-Márquez *et al.*, 2008; Tunçel e Özel, 2012; Ke *et al.*, 2013; Bhattacharyya e Snehes, 2015; Silva *et al.*, 2019) para produção de porcelanas cerâmicas usando formulações ternárias, como as massas usadas nesses estudo. Os difratogramas são típicos de materiais de porcelanas, mas comparando com dados da literatura (Kamseu *et al.*, 2007; Martín-Márquez *et al.*, 2008; Marinoni *et al.*, 2011; Pérez e Romero, 2014; Tarhan *et al.*, 2017) em maiores temperaturas existe o desenvolvimento de menores quantidades de mulita. Este comportamento é provavelmente devido a uma maior quantidade de fundentes (feldspato) e a uma menor quantidade de argilominerais nas massas desenvolvidas nas indústrias.

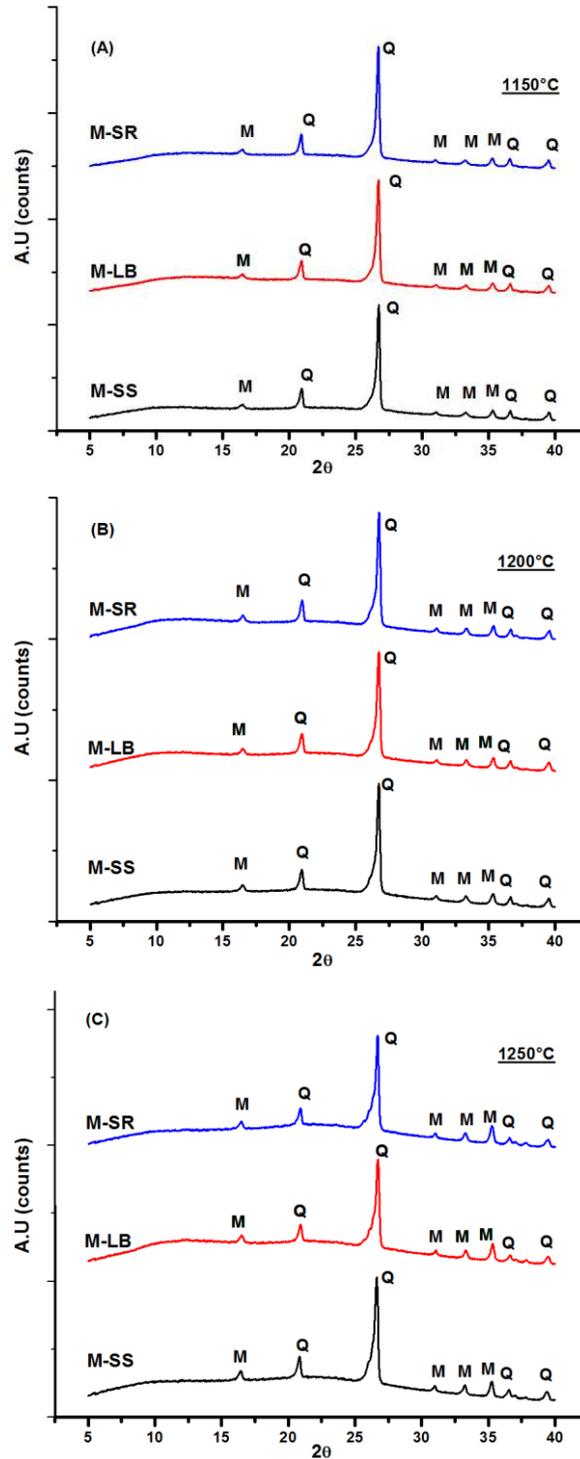


Figura 14. Difratoogramas das massas cerâmicas após sinterização.

Curvas da primeira derivada dos dados de dilatometria são mostradas na Figura 16. As três composições apresentam expansão similar e eventos de perdas de massa com picos semelhantes. Existem três eventos identificados nas curvas dilatométricas de acordo com a Figura 15. O primeiro é um duplo pico de retração e expansão próximo a 580°C relacionado com a retração ocasionada pela

desidroxilação dos argilominerais e a expansão ocasionada pelo polimorfismo da transformação do quartzo ($\alpha \leftrightarrow \beta$) (Karamanov *et al.*, 2006). O segundo evento é associado à retração em torno de 950°C, associado à cristalização de parte dos materiais amorfos, com a nucleação da mulita entre 999°C e 1005°C. O terceiro evento está relacionado com o processo de densificação, e as temperaturas que apresentam as maiores retrações variam de 1188°C a 1198°C, de acordo com o detalhe apresentado dentro da Figura 15. O processo de densificação está associado com o desenvolvimento de uma grande quantidade de fase líquida (Salem *et al.*, 2009) e o aumento da formação de cristais de mulita nesses corpos de provas.

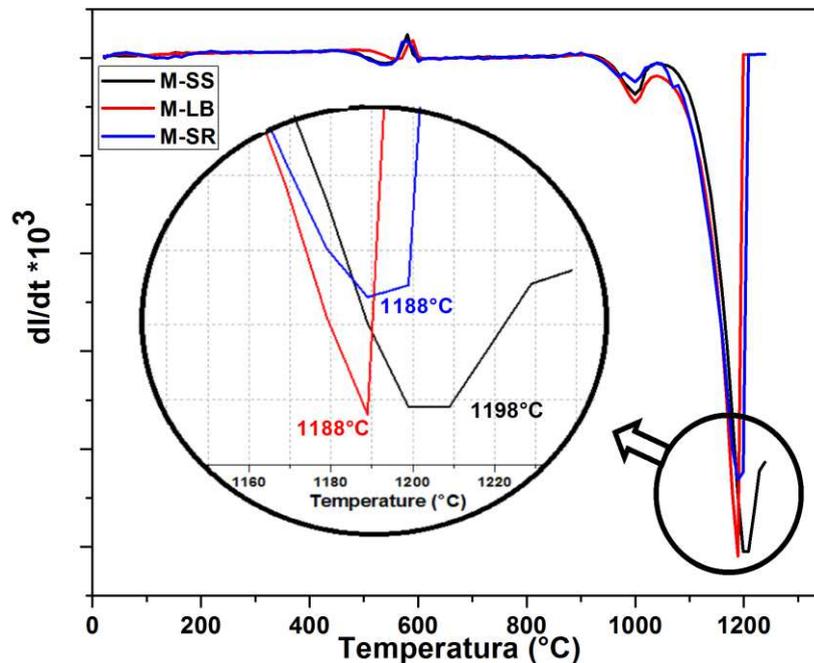


Figura 15. Curvas de dilatométrica.

O uso de argilas plásticas alternativas promoveu uma queda de 10°C na máxima temperatura de taxa de retração (densificação) e isto pode estar relacionado com uma maior quantidade de óxidos fundentes presentes nas argilas SR e LB. A taxa de máxima retração não foi alterada significativamente na formulação M-LB e houve uma pequena diminuição quando usado M-SR. Estes resultados indicam que a substituição da “ball clay” de referência por uma das duas argilas pode não significar mudanças no comportamento de retração/densificação das formulações, o que é de fato importante para os parâmetros de processos nas indústrias de louças sanitárias.

Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) após a queima são mostradas na Figura 16. É possível visualizar microestruturas típicas de cerâmica branca (grês) constituídas de grãos de quartzo (Q) interconectados com uma fase vítrea (material residual após o tratamento ácido na superfície das amostras), cristais de mulita primária (M') e mulita secundária (M''), como é descrito na literatura de produtos de porcelanas (Lee e Rainforth, 1994). Há presença de cristais de mulita primária que tem como origem as partículas puras de argilas e cristais alongados em forma de agulhas caracterizando a mulita secundária de origem entre as reações que acontecem entre os argilominerais e os óxidos fundentes (Lee e Iqbal, 2001; Martín-Márquez *et al.*, 2008). As massas M-LB e M-SR apresentam microestruturas semelhantes à massa de referência, M-SS e essas micrografias são observadas em estudos de grês-cerâmico (Martín-Márquez *et al.*, 2008; Marinoni *et al.*, 2011; Tunçel e Özel, 2012; Turkmen *et al.*, 2015; Tarhan *et al.*, 2016) retratando que os corpos de provas das formulações alternativas apresentam microestruturas similares aos de cerâmicas de louças sanitárias.

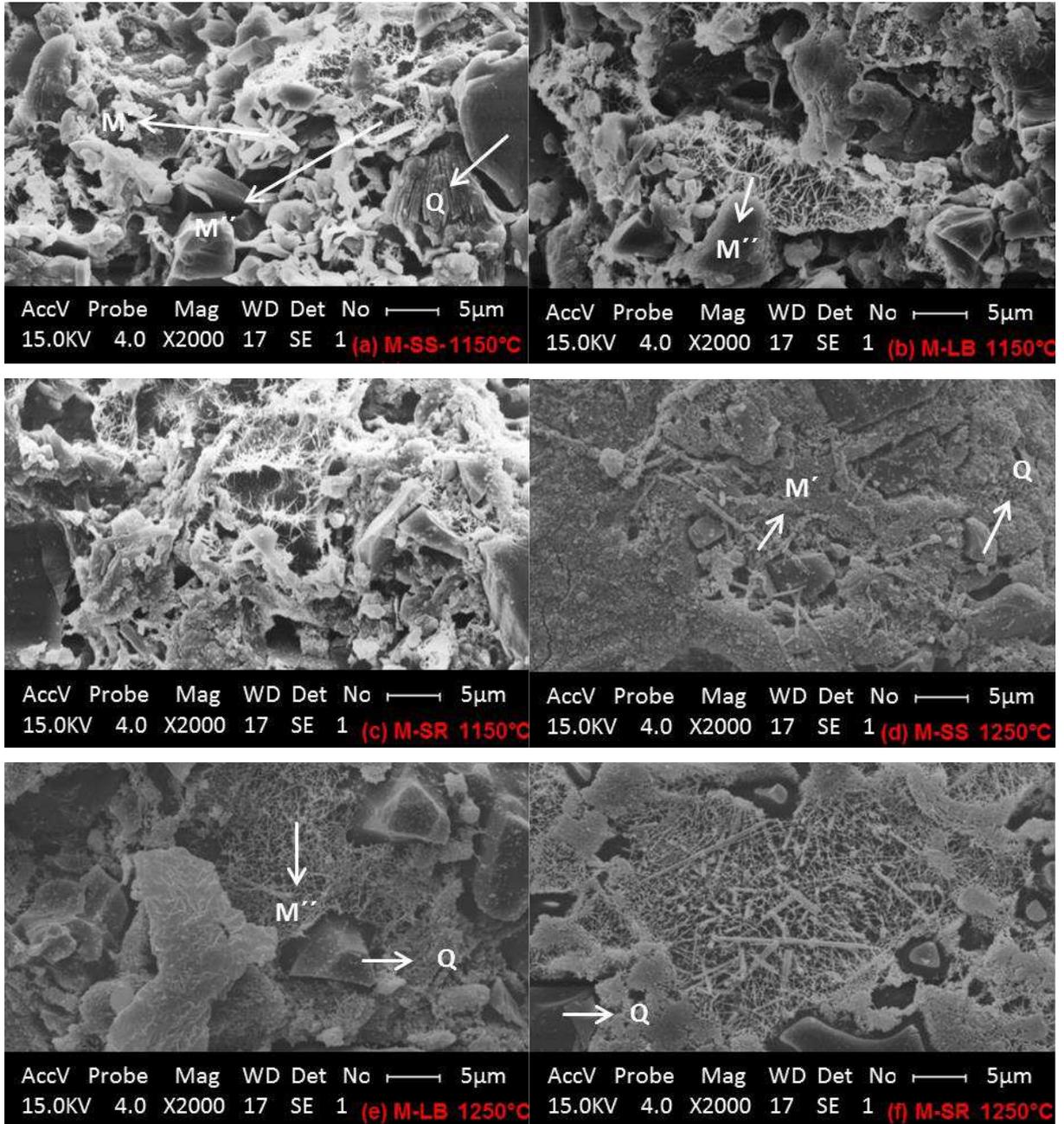


Figura 16. Micrografias obtidas por MEV: (a) M-SS 1150°C; (b) M-LB 1150°C; (c) M-SR 1150°C; (d) M-SS 1250°C; (e) M-LB 1250°C; (f) M-SR 1250°C.

A Figura 17 representa os valores encontrados para a retração linear (%). A 1200 e 1250°C todas as amostras apresentaram valores de retração entre 10,5 e 11,5%. A medida que houve o aumento da temperatura de queima, as amostras M-SS e M-SR apresentaram aumento da retração linear (teste t , valor $p < 0,05$), porém houve uma redução da retração de 1200 para 1250°C para a amostra M-LB (teste t , valor $p < 0,05$). Na mesma temperatura de queima não há diferença estatisticamente significativa (teste t , valor $p > 0,05$), para a retração das formulações M-SS e M-SR. A grande quantidade de fase líquida formada devido ao maior teor de K_2O pode

explicar uma maior retração da massa M-LB a 1200°C. Esse comportamento é interessante, pois poderá possibilitar que ocorra uma redução na temperatura de queima de 50°C mantendo essa propriedade de acordo com o valor obtido para a massa de referência, o que pode reduzir o gasto energético do processo de fabricação.

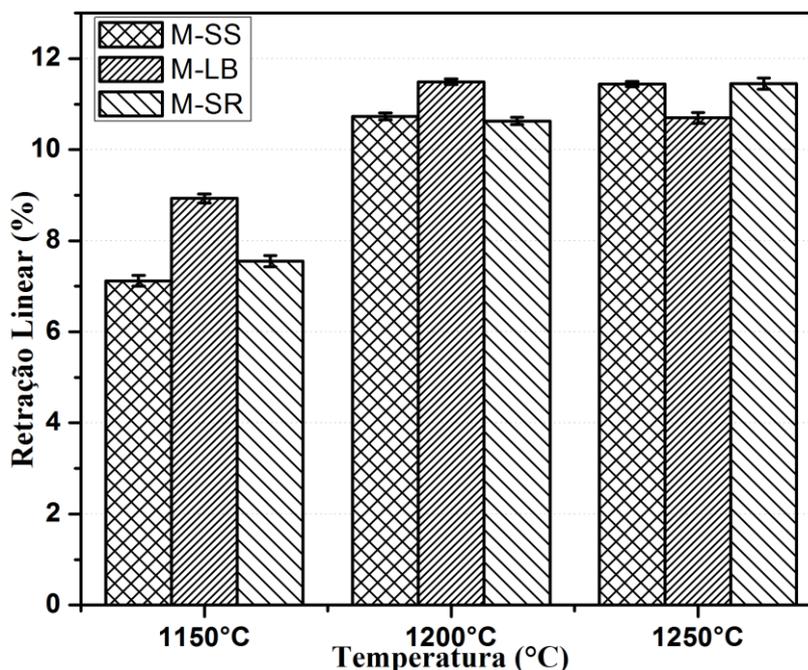


Figura 17. Retração linear de queima (%).

Valores de absorção de água para os corpos de provas queimados são apresentados na Figura 18. A normatização nacional (ABNT NBR 15097) e as internacionais (Astm, 2018; Iso, 2018) definem que o valor máximo para absorção de água para produtos de porcelanas sanitárias é 0,50%. Esse limite é encontrado para todas as formulações que foram submetidas a temperatura de queima máxima de 1250°C. Em 1200°C, apenas M-LB, com 0,12%, atende o limite proposto pelas normas.

Em 1150°C a absorção ficou entre 4,8 e 8,3%, muito aquém do especificado. O valor da absorção caiu conforme se aumentou a temperatura de queima. Para as massas M-0 e M-SR houve um decréscimo gradual até 1250°C (teste t , valor $p < 0,05$), no entanto, para a M-LB os valores encontrados em 1200 e 1250°C foram iguais (teste t , valor $p > 0,05$). Também não são significativamente diferentes os valores encontrados a 1250°C (teste t , valor $p > 0,05$) para as três amostras. Assim, tal como ocorreu com a retração linear, a amostra M-LB se torna interessante para uso na fabricação de louças sanitárias em temperaturas mais baixas que a massa

padrão, em virtude de uma maior densificação através da formação da fase líquida e da nucleação de novas fases.

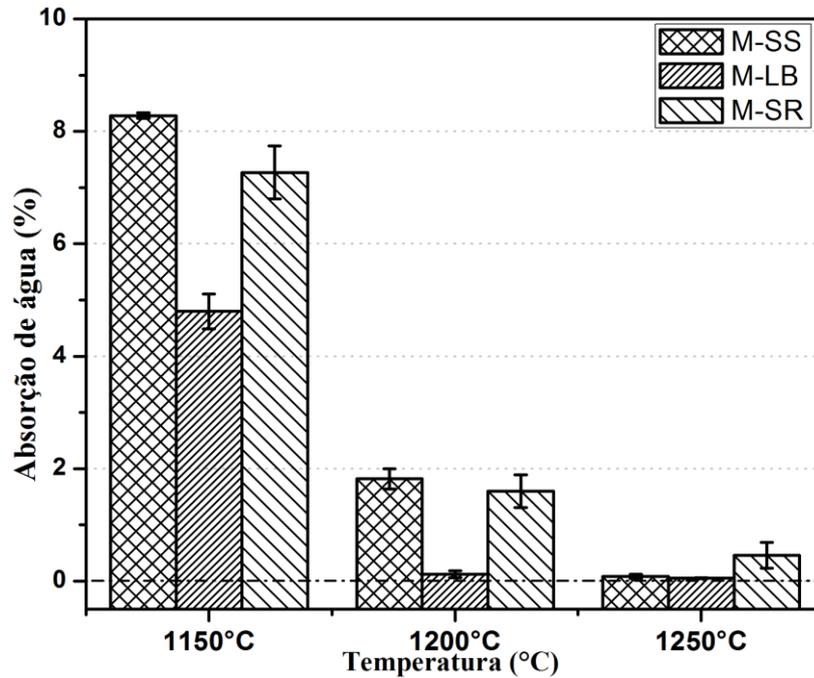


Figura 18. Absorção de água (%).

A porosidade aparente dos corpos de provas sinterizados é mostrada no gráfico da Figura 19. Existe uma relação direta entre os dados de porosidade e absorção de água. A formação de uma pequena quantidade de fase líquida leva a formação de corpos de provas com poros abertos, acarretando uma baixa densificação com a formação de uma grande quantidade de poros e conseqüentemente um maior valor de absorção de água. A 1250°C não há diferença estatística significativa (teste t , valor $p > 0,05$) dos valores encontrados para as três formulações estudadas. O valor da porosidade aparente de M-LB a 1200°C é estatisticamente igual ao valor encontrado a 1250°C (teste t , valor $p > 0,05$), e todos eles ficaram abaixo de 1%.

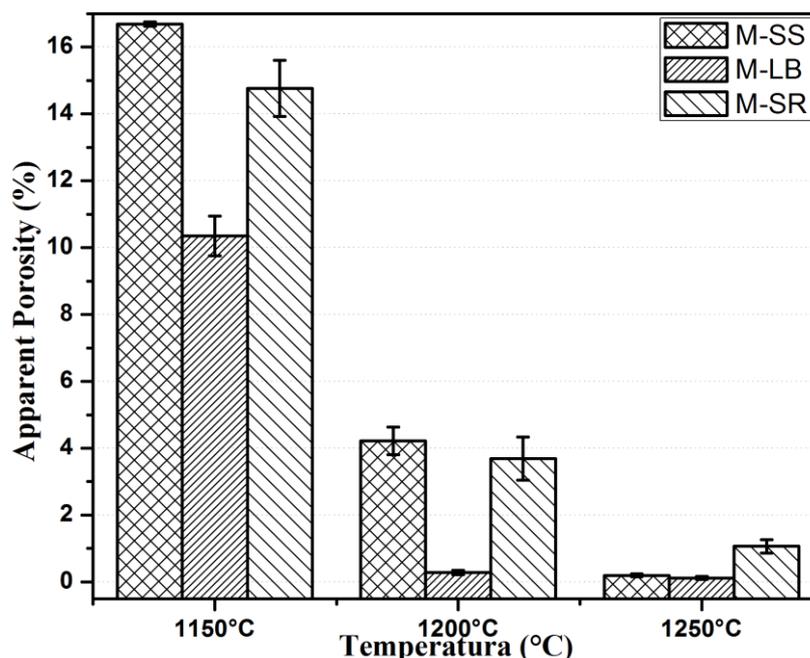


Figura 19. Porosidade aparente pós-sinterização (%).

Figura 20 apresenta os valores do módulo de ruptura à flexão (MRF) para as amostras. Todas as formulações apresentaram resistência superior a 25 MPa após sinterizadas a 1150°C, e valores acima de 40 MPa após queimas a 1200 e 1250°C. Após sinterização a 1200°C, M-LB apresentou o maior valor de MRF com 55 MPa, estatisticamente superior aos valores encontrados para M-SS e M-SR na mesma temperatura (teste t , valor $p < 0,05$). Entretanto, não ocorre mudança estatística entre os valores de MRF das formulações M-SS e M-SR (teste t , valor $p > 0,05$), após queima a 1200°C

Também não há diferença estatisticamente significativa (teste t , valor $p > 0,05$) entre a resistência de M-LB (54MPa) e M-SS (52MPa) após queima a 1250°C, mas ocorre diferença (teste t , valor $p < 0,05$) entre esses valores para M-SR (42,8MPa), na mesma temperatura.

Estes resultados indicam que a argila LB (Lambedor) poderá ser utilizada como alternativa a “ball clay” de referência. A argila LB possui uma menor quantidade de matéria orgânica, mas uma menor quantidade de ferro, não há a presença de grandes quantidades de argilomineral esmectítico, e possui uma quantidade pequena de óxidos fundentes que ajudam no comportamento de queima e densificação melhorando a resistência dos corpos de provas após tratamento térmico. Sendo assim, o comportamento da formulação M-LB apresenta

características similares a formulação de referência M-SS. A argila SR apresenta uma maior quantidade de matéria orgânica, quando comparada com a LB, mas apresenta um maior percentual de óxidos fundentes que tende a diminuir o comportamento de densificação e a formação de mulita, comprometendo a resistência mecânica das peças queimadas. O uso da argila SR em substituição à SS é possível, porém necessitará de maiores ajustes no ciclo térmico de queima ou nos percentuais das matérias primas para formulação das barbotinas.

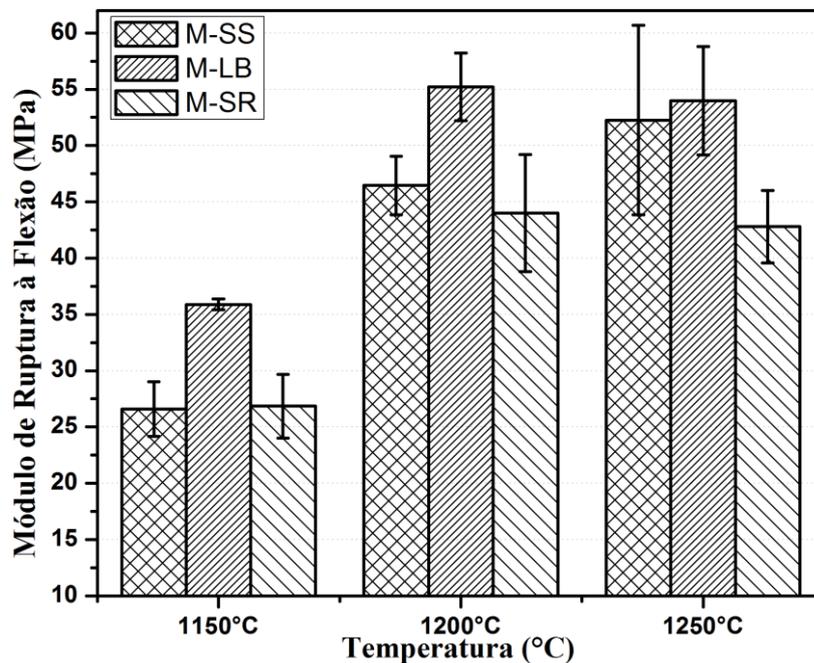


Figura 20. Módulo de Ruptura à Flexão (MPa).

4.2. Uso de argilas esmectíticas

As argilas esmectíticas utilizadas, denominadas de BVD e BRA, apresentam composição química descritas na Tabela 14. BVD apresenta teor de Fe_2O_3 de 6,82% e quantidade significativa de CaO (11,21%) e MgO (6,21%), enquanto que BRA 2,94% de óxido de ferro e 3,74% de MgO . Essas argilas já foram utilizadas em estudos recentes (Gonçalves *et al.*, 2014; Duarte Neto *et al.*, 2018; Pereira *et al.*, 2018) objetivando o uso em diversas aplicações cerâmicas.

Tabela 14. Composição química das argilas BVD e BRA.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	PF	Outros
BVD	37,4	16,6	6,8	11,2	6,2	0,0	1,5	18,8	1,4
BRA	54,4	23,3	2,9	3,4	3,7	0,0	0,5	10,8	0,9

O comportamento da viscosidade das formulações está representado na Figura 21. Observa-se que a incorporação das argilas bentonitas provoca um acréscimo no valor da viscosidade para todos os percentuais estudados e que quanto maior o percentual de substituição maior são os valores. O ponto de mínima viscosidade variou entre percentuais de 0,22 a 0,27 de defloculante para as massas M-BVD e M-BRA, enquanto que para M-SS ficou em 0,20%.

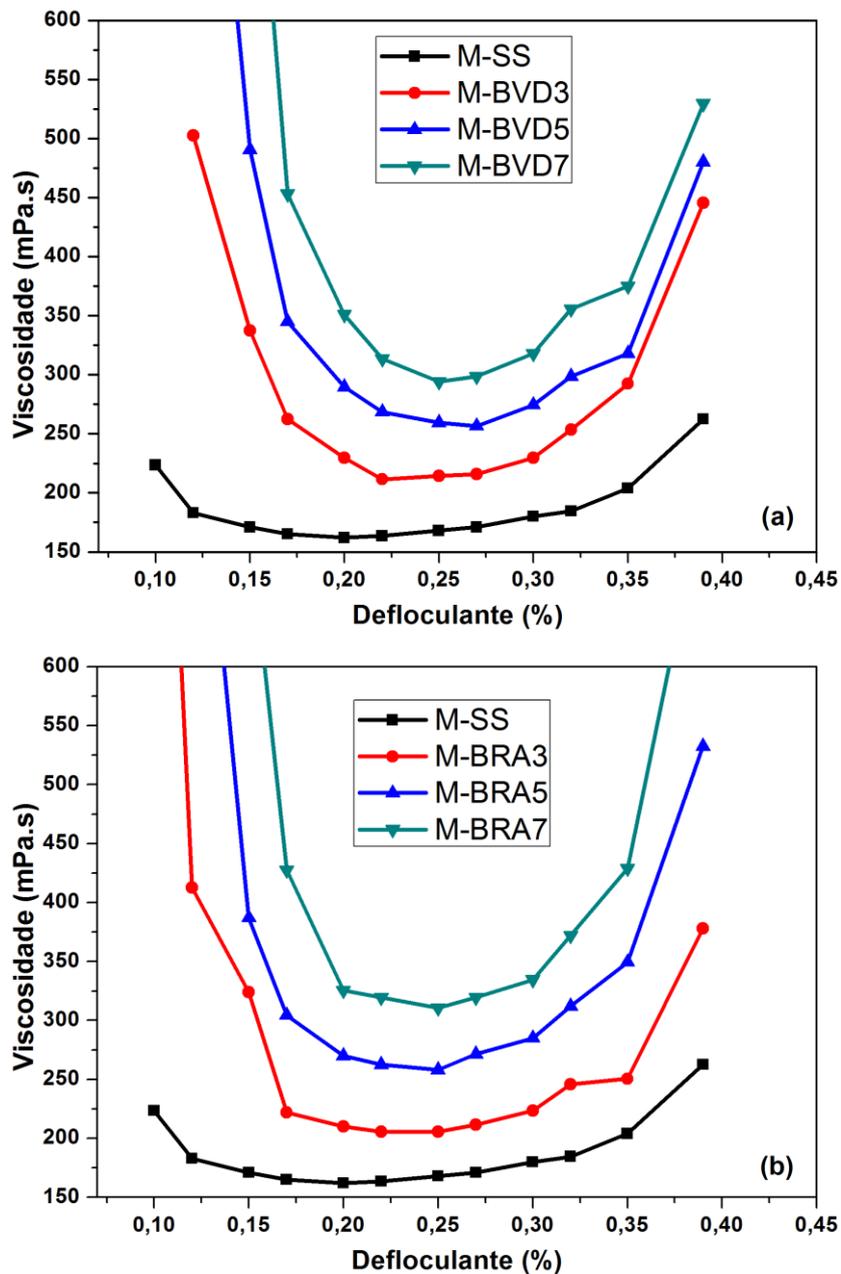


Figura 21. Curvas de viscosidade versus teor de defloculante para: (a) M-BVD e (b) M-BRA.

Menores valores de viscosidade foram observados para: BVD3, 211,5 mPa.s, BVD5, 256,5 mPa.s, BVD7, 294 mPa.s, BRA3, 205,5 mPa.s, BRA5, 258 mPa.s, BRA7, 310,5 mPa.s e M-SS apresentando no seu ponto mínimo de viscosidade um valor de 162 mPa.s. O acréscimo dos valores de viscosidade se deve à presença do argilomineral esmectítico que exerce a função de viscosificante. De acordo com a literatura (Guler e Balci, 1998; Şakar-Deliormanlı e Yayla, 2004; Rocha *et al.*, 2008; Sacmi, 2011; Link *et al.*, 2013; De Medeiros *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2019), esses valores de viscosidades estão dentro de uma faixa de uso de massas cerâmicas para fabricação de louças sanitárias.

Curvas de tensão de cisalhamento (Pa) versus a taxa de cisalhamento (s^{-1}), ou seja, curvas de fluxo, das formulações M-SS, BVD7 e BRA7 são apresentadas no gráfico da Figura 22. Devido a limitação dos acessórios do viscosímetro, não foi possível verificar a curva de fluxo para tensões de cisalhamento acima de 3,5 Pa, pois ultrapassa o limite de viscosidade e torque do dispositivo. No entanto, é possível verificar que as formulações apresentam o comportamento de histerese e que devido a maior viscosidade das amostras com argilas bentoníticas, essas apresentaram maiores tensões de cisalhamento quando comparado com a formulação de referência para as mesmas taxas de cisalhamento e que BVD7 apresentou os maiores valores.

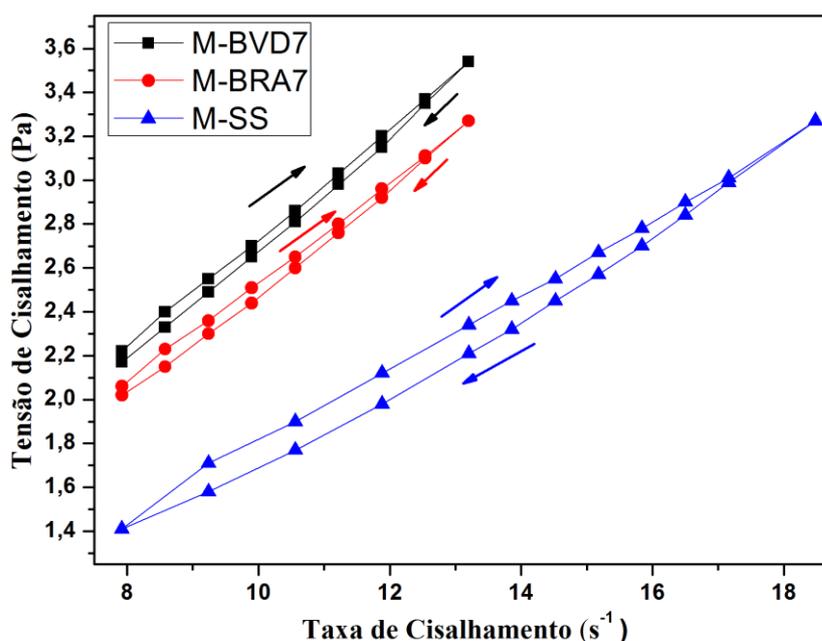


Figura 22. Curvas de fluxo para as massas M-SS, M-BVD7 e M-BRA7.

Com os resultados apresentados, verifica-se que é possível a utilização de argilas bentoníticas em formulações de dispersões para colagem em moldes porosos desde que ajustado parâmetros de processos, como já foi apresentado na literatura (Andreola *et al.*, 2009). Para a apresentação das propriedades obtidas após o processo de queima dos corpos de provas foi realizado um planejamento experimental fatorial.

4.2.1 Planejamento experimental

A ferramenta estatística levou em consideração três variáveis independentes (percentual de argila (%), temperatura máxima de queima (°C) e tempo de permanência (min)) resultando em cinco variáveis dependentes (perda ao fogo, retração linear de queima, absorção de água, porosidade aparente e módulo de ruptura à flexão).

As Tabelas 15 e 16 mostram a matriz de planejamento fatorial 2^3 , respectivamente, para as adições das argilas BVD e BRA, com os resultados obtidos após o ciclo térmico de queima dessas massas cerâmicas.

Tabela 15. Matriz de planejamento fatorial 2^3 e resultados obtidos para adição de argila BVD.

EXP	Variáveis Independentes			Variáveis Dependentes					
	Argila (%)	Temp (°C)	Tempo (min)	Perda Fogo (%)	Retração Queima (%)	Abso. Apar. (%)	Porosi Apar. (%)	MEA (g/cm ³)	MRF (MPa)
1	3	1150	30	6,60	7,75	7,67	15,59	2,04	27,78
2	7	1150	30	6,05	8,27	7,44	15,22	2,05	34,07
3	3	1250	30	6,13	11,69	0,09	0,20	2,40	61,11
4	7	1250	30	6,07	12,00	0,03	0,07	2,40	54,51
5	3	1150	90	5,52	9,63	3,51	7,72	2,21	35,10
6	7	1150	90	5,76	10,11	3,25	7,21	2,22	36,92
7	3	1250	90	6,17	11,84	0,00	0,00	2,40	49,03
8	7	1250	90	6,30	12,12	0,96	2,16	2,34	52,19
9	5	1200	60	6,12	11,55	1,39	3,24	2,33	36,69
10	5	1200	60	5,84	11,51	1,40	3,27	2,34	36,47
11	5	1200	60	5,98	11,55	1,43	3,24	2,34	36,21

Tabela 16. Matriz de planejamento fatorial 2³ e resultados obtidos para adição de argila BRA.

EXP	Variáveis Independentes			Variáveis Dependentes					
	Argila (%)	Temp (°C)	Tempo (min)	Perda Fogo (%)	Retração Queima (%)	Abso. Apar. (%)	Porosi Apar. (%)	MEA (g/cm ³)	MRF (MPa)
1	3	1150	30	5,86	7,58	8,17	16,44	2,01	31,04
2	7	1150	30	5,92	7,99	8,14	16,29	2,00	28,83
3	3	1250	30	6,11	11,54	0,46	1,08	2,38	47,02
4	7	1250	30	6,07	12,40	0,28	0,66	2,38	48,41
5	3	1150	90	5,74	9,42	4,27	9,28	2,17	37,47
6	7	1150	90	5,66	10,13	3,89	8,50	2,19	38,83
7	3	1250	90	6,24	9,37	0,17	0,40	2,39	50,02
8	7	1250	90	6,48	12,33	0,08	0,20	2,39	56,98
9	5	1200	60	6,22	11,54	1,55	3,61	2,32	36,92
10	5	1200	60	6,16	11,68	1,63	3,79	2,33	40,62
11	5	1200	60	6,03	11,67	1,40	3,26	2,33	37,62

Com base nos resultados obtidos, foi possível plotar os gráficos de efeito estimado de cada variável independente bem como as superfícies de respostas e comparar com os resultados obtidos para a massa padrão (M-SS). A Tabela 17 mostra os dados encontrados para a formulação M-SS de acordo com as variáveis de processo estabelecidas no planejamento experimental.

Tabela 17. Resultados das propriedades tecnológicas para a massa padrão após o ciclo térmico de queima.

Massa cerâmica	Temp (°C)	Tempo (min)	Perda Fogo (%)	Retração Queima (%)	Abso. Apar. (%)	Porosi Apar. (%)	MEA (g/cm ³)	MRF (MPa)
M-SS	1150	30	5,81	7,12	8,28	16,69	2,02	26,58
M-SS	1150	90	5,71	9,12	4,33	9,43	2,18	29,33
M-SS	1200	60	6,15	10,73	1,82	4,22	2,32	46,46
M-SS	1250	30	6,07	11,29	0,46	1,10	2,38	41,14
M-SS	1250	90	6,14	11,44	0,08	0,20	2,41	52,27

Sendo assim, a apresentação desses gráficos para cada variável dependente se inicia com a inserção da análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos, seguido dos efeitos estimados padronizados (diagrama de pareto) avaliando a influência de uma variável ou a interação com mais de uma nos resultados esperados e em sequência estarão plotadas as superfícies de respostas. A apresentação das tabelas e dos gráficos se dará sempre em comparação entre as argilas BVD e BRA.

As Tabelas 18 e 19 apresentam os resultados da análise de variância (ANOVA) para a retração linear (%) para as formulações M-BVD e M-BRA, respectivamente. O coeficiente de regressão (R^2) para M-BVD é de 88,8% e para M-BRA é de 81,0%. O valor de $F_{\text{calculado}}$ foi muito maior que o valor de F_{tabelado} a um nível de confiança de 95%. Há significância estatística devido ao valor de $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ ser maior que 1,0 e que por ser maior que 4,0 (14,10 para M-BVD e 10,23 para M-BRA) pode ser utilizado para fins preditivos.

Tabela 18. Resultados da ANOVA para a Retração Linear (%) – M-BVD.

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	p
(1)	0,31601	1	0,31601	0,46900	0,531072
(2)	17,65665	1	17,65665	26,20431	0,006891
(3)	1,98005	1	1,98005	2,93860	0,161637
(1) com (2)	0,01950	1	0,01950	0,02894	0,873165
(1) com (3)	0,00061	1	0,00061	0,00091	0,977392
(2) com (3)	1,49213	1	1,49213	2,21447	0,210943
Erro Residual	2,69523	4	0,67381		
Total	24,16019	10			
Coeficiente de regressão (R^2) = 88,8%		$F_{\text{calculado}}$ 72,1	F_{tabelado} 5,12	$F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ 14,10	

(1) – Teor de Argila (%); (2) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$); (3) Patamar de queima (min).

Tabela 19. Resultados da ANOVA para a Retração Linear (%) – MBRA.

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	p
(1)	3,03212	1	3,03212	2,177757	0,214054
(2)	13,82934	1	13,82934	9,932639	0,034461
(3)	0,37627	1	0,37627	0,270251	0,630607
(1) com (2)	0,90795	1	0,90795	0,652116	0,464639
(1) com (3)	0,71992	1	0,71992	0,517067	0,511864
(2) com (3)	4,84119	1	4,84119	3,477084	0,135661
Erro Residual	5,56925	4	1,39231		
Total	29,27604	10			
Coeficiente de regressão (R_2) = 81,0%		$F_{\text{calculado}}$ 52,4	F_{tabelado} 5,12	$F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ 10,23	

(1) – Teor de Argila (%); (2) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$); (3) Patamar de queima (min).

A Figura 23 mostra o diagrama de Pareto da retração linear para as formulações M-BVD (a) e M-BRA (b). De acordo com o gráfico é possível visualizar que a temperatura é a única variável que exerce influência estatisticamente significativa ($p > 0,5$) nos valores de retração linear para as duas formulações e que é mais significativo para a M-BVD ($p = 5,12$).

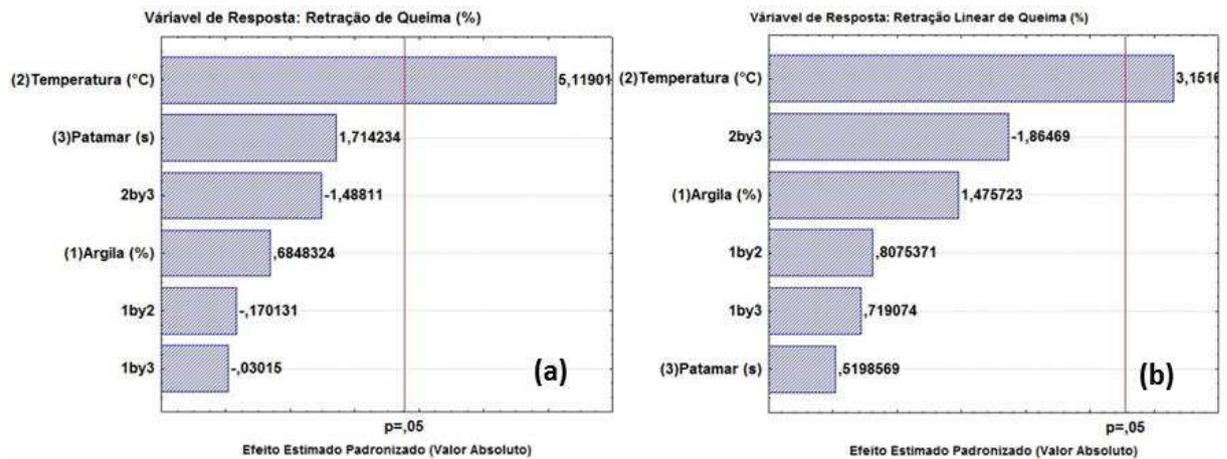


Figura 23. Diagrama de Pareto dos efeitos para a variável retração linear de queima (%): (a) M-BVD; (b) M-BRA.

As superfícies de resposta para a retração linear de queima são apresentadas na Figura 24. Os valores de retração variaram de 7,75% a 12,12% para M-BVD e de 7,58% a 12,40% para M-BRA. Quanto maiores o percentual de argila, o tempo de permanência na temperatura máxima e a temperatura, maior o percentual de retração, Figura 25 (a), (b), (c) e (d) para ambas as formulações sendo mais significativo para as formulações M-BRA. Em 1250°C não há influência de forma significativa do tempo de permanência, porém na temperatura de 1150°C quanto maior o tempo de permanência, mais significativo é o acréscimo dos valores de retração, de acordo com a Figura 25 (e) e (f).

A massa de referência, M-SS, apresentou valores variando de 7,12% (1150°C e 30 min) até 11,44% (1250°C e 90 min).

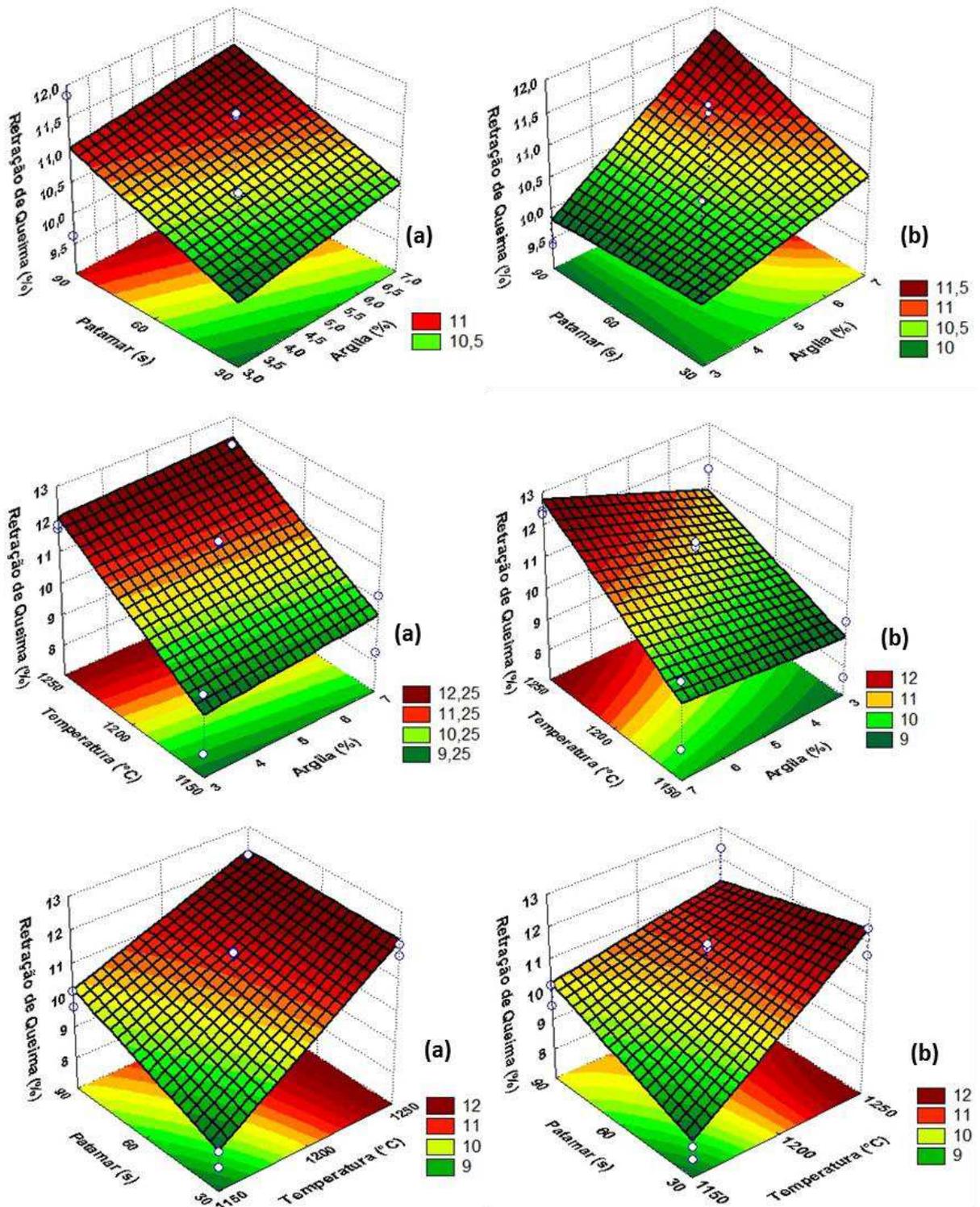


Figura 24. Superfícies de resposta para a retração linear: em função do patamar e teor de argila (a) BVD e (b) BRA; em função da temperatura e teor de argila (c) BVD e (d) BRA; em função do patamar e temperatura (e) BVD e (f) BRA.

As Tabelas 20 e 21 apresentam os resultados da análise de variância (ANOVA) para a absorção de água (%) dos corpos de prova após queima para as formulações M-BVD e M-BRA, respectivamente. O coeficiente de regressão (R^2) para M-BVD é de 93,8% e para M-BRA é de 93,4%. O valor de $F_{\text{calculado}}$ foi muito maior que o valor de F_{tabelado} a um nível de confiança de 95%. Ocorre significância estatística devido ao valor de $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ ser maior que 1,0 e que por ser maior que 4,0 (18,92 para M-BVD e 16,31 para M-BRA) pode ser utilizado para fins preditivos.

Tabela 20. Resultados da ANOVA para absorção de água M-BVD.

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	p
(1)	0,02179	1	0,02179	0,01822	0,899141
(2)	53,96306	1	53,96306	45,13059	0,002556
(3)	7,03594	1	7,03594	5,88432	0,072311
(1) com (2)	0,24238	1	0,24238	0,20271	0,675866
(1) com (3)	0,12189	1	0,12189	0,10194	0,765489
(2) com (3)	10,56276	1	10,56276	8,83388	0,041055
Erro Residual	4,78284	4	1,19571		
Total	76,73066	10			
Coeficiente de regressão (R_2) = 93,8%		$F_{\text{calculado}}$ 84,4	F_{tabelado} 4,46	$F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ 18,92	

(1) – Teor de Argila (%); (2) Temperatura (°C); (3) Patamar de queima (min).

Tabela 21. Resultados da ANOVA para absorção de água M-BRA.

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	p
(1)	0,05760	1	0,05760	0,03816	0,854640
(2)	68,94489	1	68,94489	45,67768	0,002500
(3)	9,31057	1	9,31057	6,16848	0,067945
(1) com (2)	0,00302	1	0,00302	0,00200	0,966474
(1) com (3)	0,00820	1	0,00820	0,00543	0,944772
(2) com (3)	7,33502	1	7,33502	4,85963	0,092194
Erro Residual	6,03751	4	1,50938		
Total	91,69681	10			
Coeficiente de regressão (R_2) = 93,4%		$F_{\text{calculado}}$ 83,5	F_{tabelado} 5,12	$F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ 16,31	

(1) – Teor de Argila (%); (2) Temperatura (°C); (3) Patamar de queima (min).

Os diagramas de Pareto da Figura 25 mostram o efeito estimado que as variáveis apresentaram sobre os valores para a absorção de água dos corpos de provas que foram queimados. Para ambas as formulações a temperatura foi a que mais exerce influência significativa ($p > 0,5$), sendo que quando maior essa variável, menor a absorção. Entretanto, para as formulações de M-BVD a interação entre as variáveis de temperatura e de patamar também exerceu influência estatisticamente significativa ($p > 0,5$) nos valores de absorção.

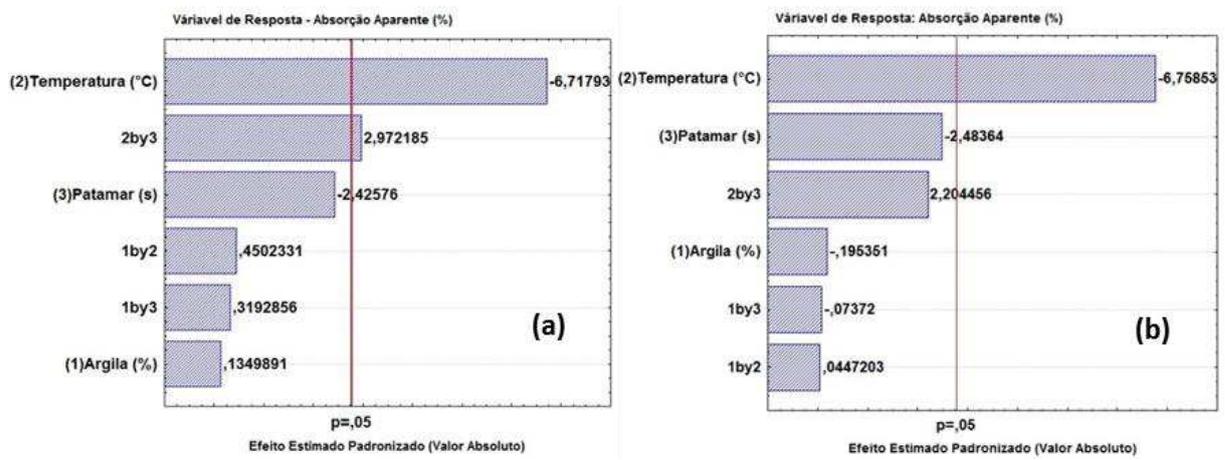


Figura 25. Diagrama de Pareto dos efeitos para a variável absorção de água (%): (a) M-BVD; (b) M-BRA.

Os valores de absorção variaram de 0% a 7,67% para M-BVD e de 0,08% a 8,17% para M-BRA, enquanto que para as formulações M-SS de 0,08% a 8,28%. Comportamento semelhante entre as formulações M-BVD e M-BRA são visualizadas de (a) a (f) da Figura 26, sendo que a absorção é inversamente proporcional ao tempo de permanência em temperaturas máximas de 1150°C e 1200°C e que não ocorre diferença significativa estatística quando essa temperatura é máxima (1250°C). Maiores valores foram observados nas condições de 1150°C e 30 min de patamar e menores valores na temperatura de 1250°C. Em 1150°C ocorre uma diminuição de quase 50% quando o patamar passa de 30 min para 90 min. Isso se deve ao tempo maior para que as reações de densificação e fechamento dos poros ocorram.

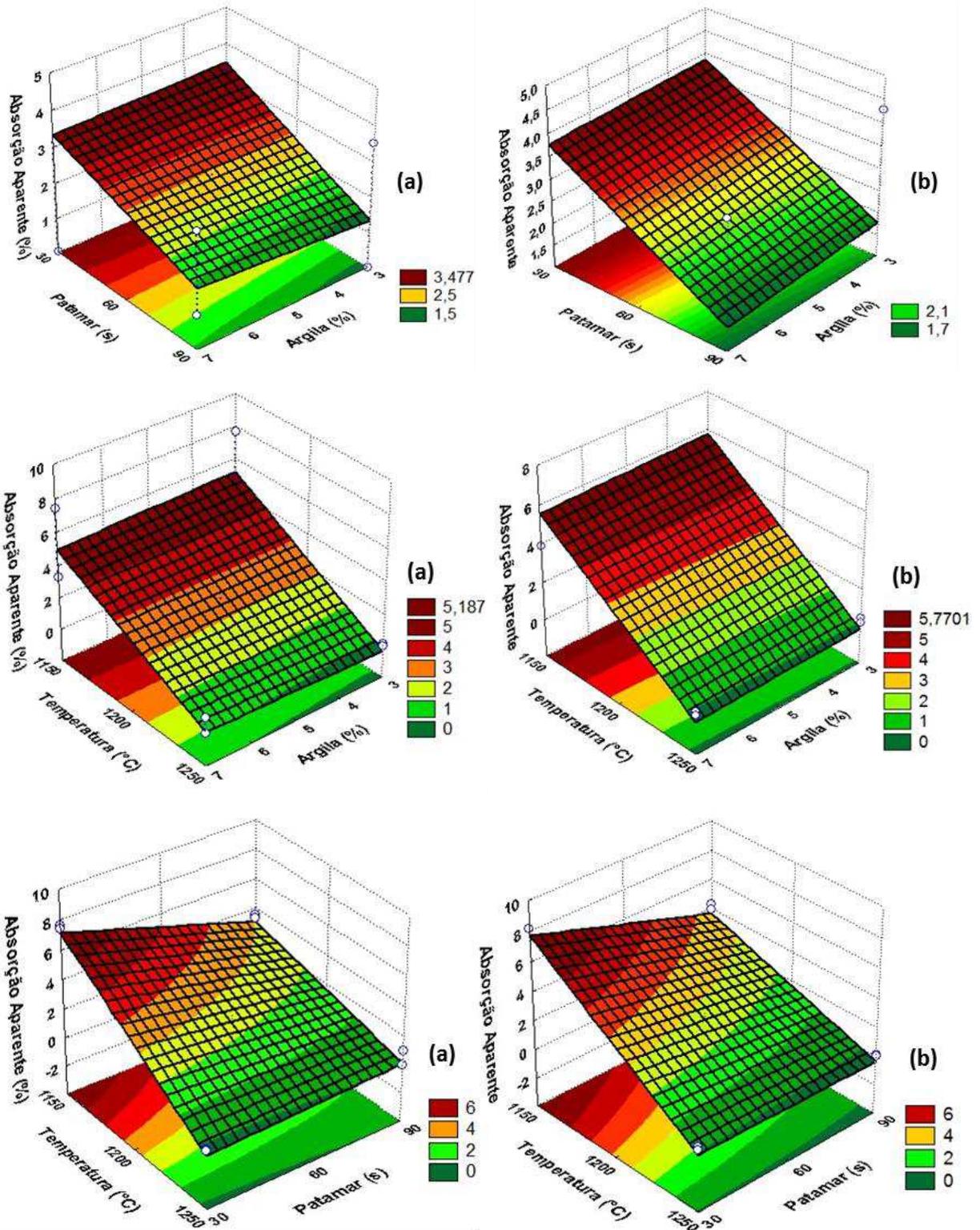


Figura 26. Superfícies de resposta para a absorção de água: em função do patamar e teor de argila (a) BVD e (b) BRA; em função da temperatura e teor de argila (c) BVD e (d) BRA; em função do patamar e temperatura (e) BVD e (f) BRA.

Nas Tabelas 22 e 23 estão os resultados da análise de variância (ANOVA) para a propriedade porosidade aparente (%) para as formulações M-BVD e M-BRA, respectivamente. A identificação em vermelho significa as variáveis ou interação entre elas que exercem influência significativa na propriedade analisada. O coeficiente de regressão (R^2) para M-BVD é de 94,5% e para M-BRA é de 94,4%. O valor de $F_{\text{calculado}}$ para M-BVD é de 86,2 e para M-BRA 86,0, maior que o valor de F_{tabelado} a um nível de confiança de 95%. Pelo valor de $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ ser maior que 1,0 e que por ser maior que 4,0, o modelo pode ser usado para fins preditivos.

Tabela 22. Resultados da ANOVA para porosidade aparente M-BVD.

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	p
(1)	0,1646	1	0,1646	0,03763	0,855632
(2)	234,4966	1	234,4966	53,61782	0,001851
(3)	24,5263	1	24,5263	5,60795	0,076979
(1) com (2)	1,0531	1	1,0531	0,24078	0,649342
(1) com (3)	0,5765	1	0,5765	0,13181	0,734935
(2) com (3)	39,4605	1	39,4605	9,02268	0,039794
Erro Residual	17,4939	4	4,3735		
Total	317,7714	10			
Coeficiente de regressão (R_2) = 94,5		$F_{\text{calculado}}$ 86,2	F_{tabelado} 4,46	$F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ 19,32	

(1) – Teor de Argila (%); (2) Temperatura (°C); (3) Patamar de queima (min).

Tabela 23. Resultados da ANOVA para porosidade aparente M-BRA.

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	p
(1)	0,2977	1	0,2977	0,05774	0,821916
(2)	289,9129	1	289,9129	56,23400	0,001692
(3)	32,4068	1	32,4068	6,28590	0,066257
(1) com (2)	0,0108	1	0,0108	0,00209	0,965717
(1) com (3)	0,0212	1	0,0212	0,00411	0,951949
(2) com (3)	23,8193	1	23,8193	4,62020	0,098040
Erro Residual	20,6219	4	5,1555		
Total	367,0906	10			
Coeficiente de regressão (R_2) = 94,4		$F_{\text{calculado}}$ 86,0	F_{tabelado} 5,12	$F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ 16,79	

(1) – Teor de Argila (%); (2) Temperatura (°C); (3) Patamar de queima (min).

As interações entre as variáveis independentes sobre a porosidade aparente são mostradas no gráfico de Pareto da Figura 27 (a) – BVD e (b) BRA. É Verificado que para as formulações contendo a argila BVD ocorrem dois efeitos que produzem alterações significativas nos resultados: temperatura e a interação entre temperatura e patamar de queima ($p > 0,5$). No entanto, para as massas produzidas com argila BRA, apenas a temperatura máxima de queima exerce influência significativa nos valores apresentados ($p > 0,5$).

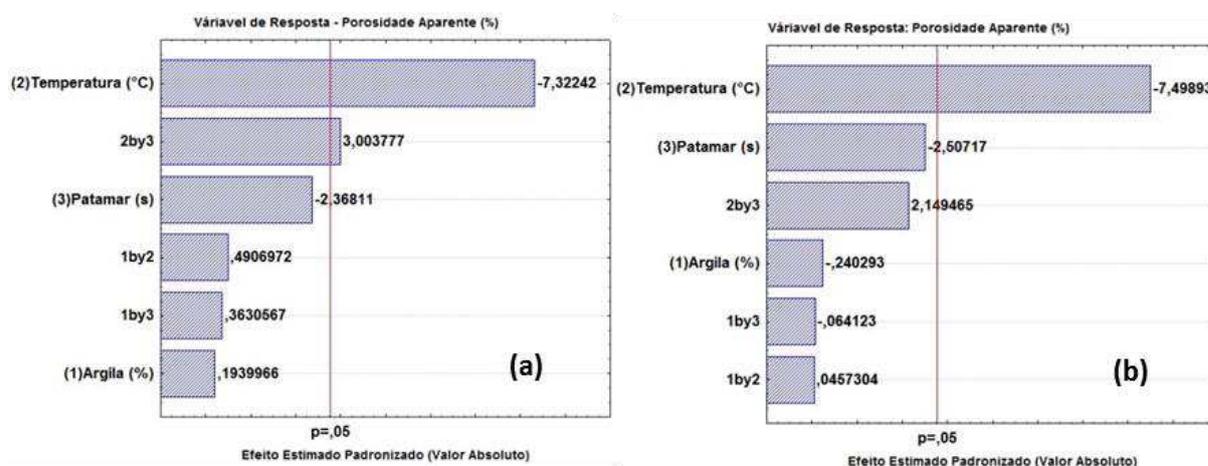


Figura 27. Diagrama de Pareto dos efeitos para a variável porosidade aparente (%): (a) M-BVD; (b) M-BRA.

Os valores da porosidade variaram de 0% a 15,59% para M-BVD e de 0,20% a 16,44% para M-BRA, enquanto que para as formulações de referência de 0,20% a 16,69%. As superfícies de resposta para a porosidade estão representadas na Figura 28, onde é possível visualizar comportamento semelhante entre as formulações analisadas. A variação do percentual de argila bentonita adicionada praticamente não altera os valores de porosidade para um mesmo patamar e temperatura, conforme é visto em (a), (b), (c) e (d). E a variação do patamar só traria alguma mudança quando a temperatura de sinterização é de 1150°C, Figura 29 (e) e (f), para todas as formulações.

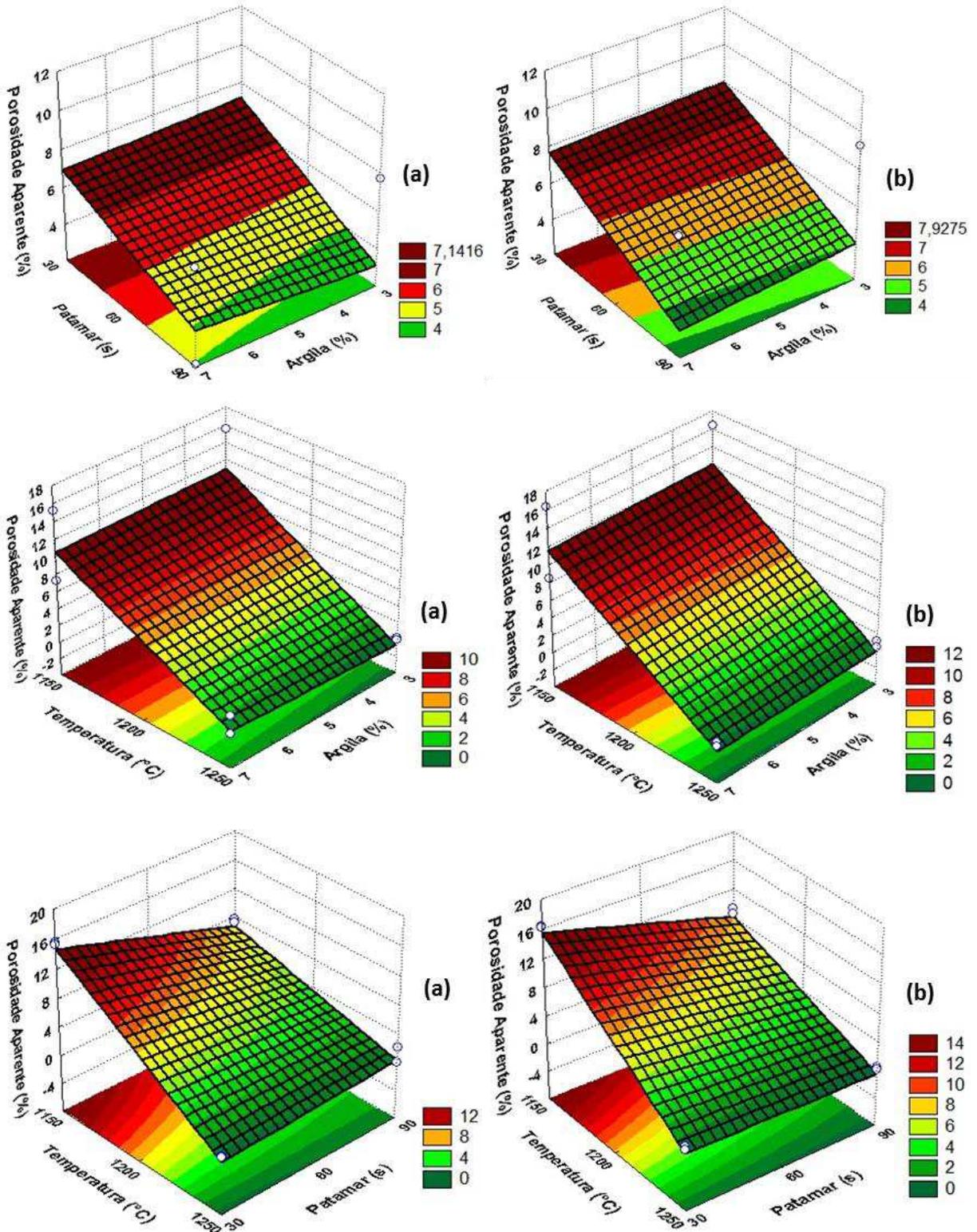


Figura 28. Superfícies de resposta para a porosidade aparente: em função do patamar e teor de argila (a) BVD e (b) BRA; em função da temperatura e teor de argila (c) BVD e (d) BRA; em função do patamar e temperatura (e) BVD e (f) BRA.

As Tabelas 24 e 25 apresentam os resultados da análise de variância (ANOVA) para o módulo de ruptura à Flexão-MRF (MPa) para as formulações M-BVD e M-BRA, respectivamente. O coeficiente de regressão (R^2) para M-BVD é de 86,9% e para M-BRA é de 94,2%. O valor de $F_{\text{calculado}}$ foi muito maior que o valor de F_{tabelado} a um nível de confiança de 95%. Há significância estatística devido ao valor de $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ ser maior que 1,0 e que por ser maior que 4,0 (13,16 para M-BVD e 19,15 para M-BRA) pode ser utilizado para fins preditivos.

Tabela 24. Resultados da ANOVA para MRF – M-BVD.

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	p
(1)	2,729	1	2,7290	0,07560	0,796972
(2)	860,278	1	860,2779	23,83072	0,008151
(3)	2,234	1	2,2340	0,06188	0,815794
(1) com (2)	16,668	1	16,6681	0,46173	0,534107
(1) com (3)	3,501	1	3,5013	0,09699	0,771028
(2) com (3)	75,363	1	75,3634	2,08766	0,222005
Erro Residual	144,398	4	36,0995		
Total	1105,172	10			
Coeficiente de regressão (R_2) = 86,9%		$F_{\text{calculado}}$ 67,36	F_{tabelado} 5,12	$F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ 13,16	

(1) – Teor de Argila (%); (2) Temperatura (°C); (3) Patamar de queima (min).

Tabela 25. Resultados da ANOVA para MRF – M-BRA.

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	p
(1)	7,0203	1	7,0203	0,66683	0,459999
(2)	548,8123	1	548,8123	52,12940	0,001952
(3)	98,0408	1	98,0408	9,31249	0,037967
(1) com (2)	10,5858	1	10,5858	1,00550	0,372724
(1) com (3)	10,3911	1	10,3911	0,98701	0,376708
(2) com (3)	2,9474	1	2,9474	0,27996	0,624729
Erro Residual	42,1115	4	10,5279		
Total	719,9092	10			
Coeficiente de regressão (R_2) = 94,2%		$F_{\text{calculado}}$ 85,4	F_{tabelado} 4,46	$F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ 19,15	

(1) – Teor de Argila (%); (2) Temperatura (°C); (3) Patamar de queima (min).

A Figura 29 apresenta os gráficos de Pareto do módulo de resistência à flexão (MRF) das massas M-BVD (a) e M-BRA (b). A temperatura é a variável de influência significativa tanto para as formulações M-BVD e M-BRA sendo que M-BRA também é afetada estatisticamente pelo patamar de queima ($p > 0,5$).

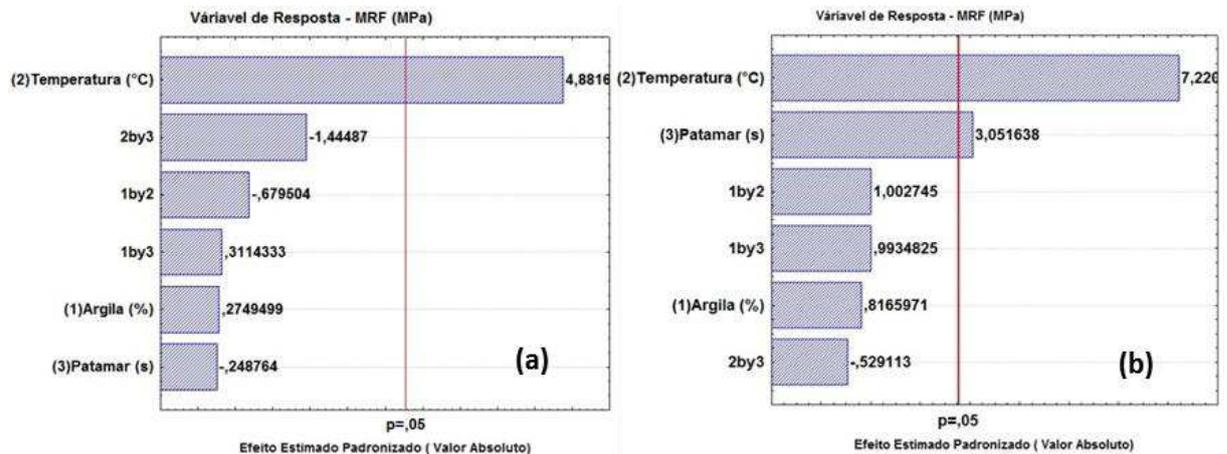


Figura 29. Diagrama de Pareto dos efeitos para o módulo de ruptura à flexão (MPa): (a) M-BVD; (b) M-BRA.

Maiores valores de MRF foram observados para ciclos térmicos de 1250°C para todas as formulações. A formulação de referência apresentou valores de MRF variando de 26 MPa a 52 MPa, M-BVD de 27 MPa a 61 MPa enquanto M-BRA entre 28 MPa e 56 MPa. As superfícies de resposta estão ilustradas na Figura 30. Se a temperatura for mantida fixa (c), (d), (e) e (f), a variação do percentual de argila não é estatisticamente significativa, porém quando se aumenta o tempo de permanência na temperatura máxima maiores são os valores de resistência para as formulações contendo os dois tipos de argilas, sendo mais significativo para BRA ($p = 7,2$) que para BVD ($p = 4,8$).

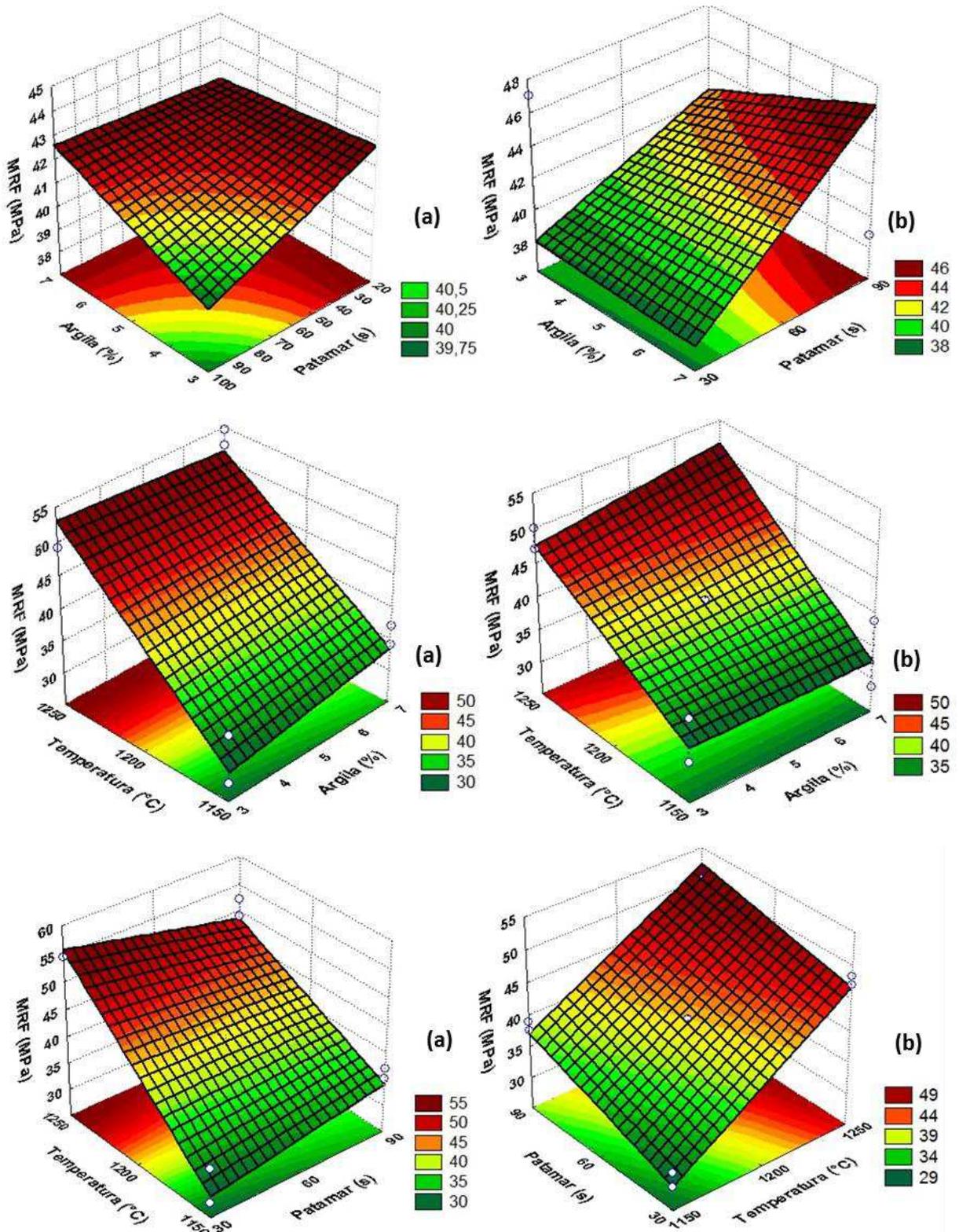


Figura 30. Superfícies de resposta para o módulo de ruptura à flexão: em função do patamar e teor de argila (a) BVD e (b) BRA; em função da temperatura e teor de argila (c) BVD e (d) BRA; em função do patamar e temperatura (e) BVD e (f) BRA.

5. CONCLUSÕES

Argilas plásticas no nordeste brasileiro contém altos teores de sílica e/ou ferro e menor quantidade de matéria orgânica quando comparadas com a argila de referência São Simão. Algumas delas apresentam argilomineral esmectítico ou grande quantidade de quartzo.

A distribuição do tamanho de partículas das argilas estudadas é semelhante a argila São Simão. Três das argilas apresentam características de plasticidade similares a encontrada na argila de referência e maior resistência à verde. De acordo com os dados de caracterização, duas argilas plásticas alternativas (LB – Lambedor e SR – Santa Rita) apresentam características plásticas e mineralógicas semelhantes a “ball clay” de referência (SS) e portanto apresentam potencial para serem usadas com “ball clays” alternativas.

Há um aumento dos valores de viscosidade para as formulações M-LB e M-SR em comparação a de referência M-SS, mas por outro lado não houve diferença estatisticamente significativa na retração linear de queima, absorção de água e porosidade aparente para os corpos de provas sinterizados a 1250°C para M-SS, M-LB e M-SR.

O módulo de ruptura (MPa) das formulações M-SS, M-LB e M-SR foram superiores a 40 MPa após queima a 1200°C e 1250°C e os maiores valores foram observados para os corpos de provas produzidos com M-LB e sinterizados a 1200°C.

A adição de argilas bentonitas através da substituição em massa da argila “ball clay” de referência, produziu formulações que podem ser utilizadas na fabricação de louças sanitárias. A adição das bentonitas alterou a retração final das formulações, produzindo produtos com menor retração linear em comparação a massa padrão. Microestruturas semelhantes forma observadas para as formulações M-BVD, M-BRA e M-SS.

A aplicação da ferramenta estatística planejamento fatorial experimental foi muito importante para avaliar a influência das variáveis de entrada nas propriedades analisadas. A variável que mais influenciou nas propriedades foi a temperatura máxima de queima.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo mais detalhado do comportamento reológico das barbotinas através das alterações das condições de processamento como a temperatura e diferentes taxas de cisalhamento.

Uso de ferramentas estatísticas para avaliar a influência da adição de resíduos da própria louça queimada nas propriedades tecnológicas e reológicas das barbotinas.

Aplicação do esmalte nos corpos de provas e avaliar comparativamente ciclos térmicos em laboratório e em empresas de louça sanitárias quanto as propriedades finais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREOLA, F.; SILIGARDI, C.; MANFREDINI, T.; CARBONCHI, C. Rheological behaviour and mechanical properties of porcelain stoneware bodies containing Italian clay added with bentonites. **Ceramics International**, v. 35, n. 3, p. 1159-1164, 2009.

Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não Metálicos. Brasília: SGM: 85 p. 2018.

ASTM. **Standard Test Methods For Determination Of Water Absorption And Associated Properties By Vacuum Method For Pressed Ceramic Tiles And Glass Tiles And Boil Method For Extruded Ceramic Tiles And Non-Tile Fired Ceramic Whiteware Products. C373-18**. ASTM International. C373-18 West Conshohocken, PA. C373-18 2018.

BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica-AICE, 1997. ISBN 84-923176-0-4.

BAUCIA JR, J. A.; KOSHIMIZU, L.; GIBERTONI, C.; MORELLI, M. R. Estudo de fundentes alternativos para uso em formulações de porcelanato. **Cerâmica**, v. 56, p. 262-272, 2010.

BECKER, E.; JUSTI, J.; MINATTO, F. D.; DELAVI, D. G. G.; MONTEDO, O. R. K.; NONI JR, A. D. Use of mechanically-activated kaolin to replace ball clay in engobe for a ceramic tile. **Cerâmica**, v. 63, n. 367, p. 295-302, 2017.

BERNASCONI, A.; MARINONI, N.; PAVESE, A.; FRANCESCON, F.; YOUNG, K. Feldspar and firing cycle effects on the evolution of sanitary-ware vitreous body. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 6389-6398, 2014.

BHATTACHARYYA, S.; SNEHESH, T. S. Effect of cobalt oxide additive on the fired properties of tri-axial ceramic. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 61-67, 2015.

BOUSSAK, H.; CHEMANI, H.; SERIER, A. Characterization of porcelain tableware formulation containing bentonite clay. **International Journal of Physical Sciences**, v. 10(1), p. 38-45, 2015.

BURST, J. F.; HUGHES, R. E. Construction uses: clay based ceramic raw materials. Chapter in *Industrial Minerals and Rocks*. In: CARR, D. D., 6TH EDITION. ED. SOCIETY FOR MINING, METALLURGY AND EXPLORATION. (Ed.). Littleton, CO, 1994. p. 317-324.

CARTAXO, J. M.; BASTOS, P. D. M.; SANTANA, L. N. L.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudo de novas ocorrências de argilas plásticas (ball clays) do nordeste do Brasil para uso em cerâmicas refratárias. **Cerâmica**, v. 62, n. 364, p. 338-344, 2016.

CRUZ, R. T. D.; BERGMANN, C. P.; BRAGANÇA, S. R. Caracterização tecnológica da argila plástica de Pântano Grande. **Cerâmica**, v. 58, p. 66-70, 2012.

DE MEDEIROS, P. S. S.; SANTANA, L. N. L.; SILVA, V. J.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L. Evaluation of the Potential of Using Quartzite Residue in Mass for the Production of Sanitary Ware. **Materials Science Forum**, v. 869, p. 181-185, 2016.

DESENNA, J. Characterization of clays used in the ceramic manufacturing industry by reflectance spectroscopy: An experiment in the São Simão ball-clay deposit, Brazil. **Applied Clay Science**, v. 41, n. 1-2, p. 85-98, 2008.

DINGER, D. R. **Reología para Ceramistas**. C B Dinger, 2010. ISBN 978-0-557-81664-4.

DONDI, M.; IGLESIAS, C.; DOMINGUEZ, E.; GUARINI, G.; RAIMONDO, M. The effect of kaolin properties on their behaviour in ceramic processing as illustrated by a range of kaolins from the Santa Cruz and Chubut Provinces, Patagonia (Argentina). **Applied Clay Science**, v. 40, n. 1-4, p. 143-158, 2008.

DONDI, M.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. **Applied Clay Science**, v. 96, p. 91-109, 2014.

DUARTE NETO, J. F.; PEREIRA, I. D. S.; SILVA, V. C. D.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. D. A.; MENEZES, R. R. Study of equilibrium and kinetic adsorption of rhodamine B onto purified bentonite clays. **Cerâmica**, v. 64, p. 598-607, 2018.

EYGI, M. S.; ATEŞOK, G. An investigation on utilization of poly-electrolytes as dispersant for kaolin slurry and its slip casting properties. **Ceramics International**, v. 34, n. 8, p. 1903-1908, 2008.

FITZJOHN, W. H.; WORRALL, W. E. Physical properties of raw brick clays. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, **79 (3)**; v. 74, 1980.

GALOS, K. Composition and ceramic properties of ball clays for porcelain stoneware tiles manufacture in Poland. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 1-2, p. 74-85, 2011a.

_____. Influence of mineralogical composition of applied ball clays on properties of porcelain tiles. **Ceramics International**, v. 37, n. 3, p. 851-861, 2011b.

GINÉS, F.; FELIU, C.; GARCÍA-TEN, J.; SANZ, V. Análisis de los métodos tradicionales utilizados para evaluar la plasticidad. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 36, n. 1, p. 25-30, 1997.

GONÇALVES, W. P.; SILVA, V. J.; GOMES, J.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; SANTANA, L. N. L. Avaliação da influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as transformações de fases esmectitas. **Cerâmica**, v. 60, p. 316-322, 2014.

GRIM, R. E. **Applied Clay Mineralogy**. . New York: McGraw-Hill, 1962.422.

GULER, Ç.; BALCI, E. Effect of some salts on the viscosity of slip casting. **Applied Clay Science**, v. 13, p. 6, 1998.

HOFFMANN, F. S.; SANTOS, G.; MORELLI, M. R. Estudo de fundente e argilite com potencial para uso em formulações de porcelanato. **Cerâmica**, v. 58, p. 174-185, 2012.

ISO. **International Organization for Standardization 10545 - Ceramic Tile—Part 3: determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density**. Geneva 2018.

KAMSEU, E.; LEONELLI, C.; BOCCACCINI, D. N.; VERONESI, P.; MISELLI, P.; PELLACANI, G.; MELO, U. C. Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon. **Ceramics International**, v. 33, n. 5, p. 851-857, 2007.

KARAMANOV, A.; KARAMANOVA, E.; FERRARI, A. M.; FERRANTE, F.; PELINO, M. The effect of fired scrap addition on the sintering behaviour of hard porcelain. **Ceramics International**, v. 32, p. 727-732, 2006.

KE, S.; CHENG, X.; WANG, Y.; WANG, Q.; PAN, Z. Effect of microstructure on cutting processability of porcelain tile subjected to different firing cycles. **Ceramics International**, v. 39, n. 7, p. 7943-7949, 2013.

LEE, W. E.; IQBAL, Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 2583-2586, 2001.

LEE, W. E.; RAINFORTH, M. **Ceramic Microstructures. Property control by processing**. Springer Netherlands, 1994.590.

LIN, Y.; CHEAH, L. K.-J.; PHAN-THIEN, N.; KHOO, B. C. Effect of temperature on rheological behavior of kaolinite and bentonite suspensions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 506, p. 1-5, 2016.

LINK, M.; BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Influência da Razão SiO₂/Na₂O do Silicato de Sódio na Defloculação de Suspensões Aquosas Empregadas na Conformação por Colagem de Barbotinas. **Cerâmica Industrial**, v. 18, n. 1, p. 25-28, 2013.

LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. The Coloidal and Rheological properties of bentonite suspensions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 82, p. 43-92, 1999.

MARINONI, N.; PAGANI, A.; ADAMO, I.; DIELLA, V.; PAVESE, A.; FRANCESCON, F. Kinetic study of mullite growth in sanitary-ware production by in situ HT-XRPD. The influence of the filler/flux ratio. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 3, p. 273-280, 2011.

MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, v. 34, n. 8, p. 1867-1873, 2008.

MARTINI, E.; FORTUNA, D.; FORTUNA, A.; RUBINO, G.; TAGLIAFERRI, V. Sanitser, an innovative sanitary ware body, formulated with waste glass and recycled materials. **Cerâmica**, v. 63, n. 368, p. 542-548, 2017.

MENEZES, R. R.; CAMOS, L. F. A.; FERREIRA, H. S.; MARQUES, L. N.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudo do comportamento reológico das argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil. **Cerâmica**, v. 55, p. 349-355, 2009.

MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Caracterização de argilas plásticas do tipo "ball clay" do litoral paraibano. **Cerâmica**, v. 49, p. 120-127, 2003.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. S. Argilas plásticas do tipo "Ball Clay". **REMAP - Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, p. 118-124, 2014.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 190, n. 1-3, p. 223-229, 2007.

MORELLI, M. R.; BALDO, J. B. Barbotinas Cerâmicas Contendo Rejeito de Vidro Soda Sal para Maturação em Baixa Temperatura. **Cerâmica Industrial**, v. 8 (03), p. 42-46, 2003.

MOTTA, J. F. N.; TANNO, L. C.; JUNIOR, M. C. <Argilas Plásticas para Cerâmica Branca no Estado de São Paulo - potencialidade geológica. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 23 (2), p. 158-173, 1993.

MURRAY, H. H. **Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays**. Elsevier, 2007. ISBN 15724352.

NORTON, F. H. **Introdução a Tecnologia Cerâmica**. São Paulo: Edgard Blusher, 1973.

NWACHUKWU, V. C.; LAWAL, S. A. Investigating the Production Quality of Electrical Porcelain Insulators from Local Materials. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 413, p. 012076, 2018.

ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SEPULVEDA, P. A. Deflocação e Propriedades Reológicas de suspensões de Alumina Estabilizadas com Dispersantes Poliacrílicos. **Cerâmica Industrial**, v. 02, p. 34-37, 1997.

PANDOLFELLI, V. C.; OLIVEIRA, I. R. D.; STUART, A. R.; PILEGGI, R. G. **Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. São Paulo: Fazenda Arte Editorial, 2000.

PEREIRA, I. D. S.; SILVA, V. C.; DUARTE NETO, J. F.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; MENEZES, R. R. Influence of the purification of bentonite clay from new deposits in the state of Paraíba-Brazil for use in water-based drilling fluids. **Cerâmica**, v. 64, p. 538-546, 2018.

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

RAIMONDOA, M.; COCCHIB, M.; DIRCETTIC, G.; DONDIA, M.; ULRICIB, A.; ZANNINIB, P. Plasticity of brick clays: comparison of several empirical tests and correlation with mineralogical composition and particle size distribution. In: 2001, a Clay Odyssey: Proceedings of the 12th International Clay Conference, July 22-28, 2001, Bahía Blanca, Argentina, Elsevier, p.301, 2003.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2ªed. New York: Wiley-Interscience, 1995.

ROCHA, R. R.; ZANARDO, A.; MORENO, M. M. T. Estudo do comportamento reológico de barbotinas preparadas com argilas da Formação Corumbataí utilizadas no pólo cerâmico de Santa Gertrudes (SP). **Cerâmica**, v. 54, p. 332-337, 2008.

RONALD, B.; D, E. B. D. Influence of Rate of Temperature Rise During Firing Process on Compressive Strength of Mukono Ntawo Ball Clay. **American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS)**, v. 42, 2018.

SACMI. **Tecnología Ceramica - Sanitários**. Sacmi Imola S.C. , 2011.

ŞAKAR-DELIORMANLI, A.; YAYLA, Z. Effect of calcium hydroxide on slip casting behaviour. **Applied Clay Science**, v. 24, n. 3-4, p. 237-243, 2004.

SALEM, A.; JAZAYERI, S. H.; RASTELLI, E.; TIMELLINI, G. Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 3, p. 1240-1246, 2009.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2ªed. Editora Edgar Blusher, 1992.

SILVA, R. H. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; SANTANA, L. N. L.; NÓBREGA, A. C. V.; MENEZES, R. R. Uso de dióxido de silício em massas cerâmicas para grés sanitários. **Cerâmica**, v. 65, n. 373, p. 1-12, 2019.

STANEVA., N. N.; KASABOV., I. H.; LONCHEV., H. A. Rheological and Casting Properties of a Porcelain Mixture. **Ceramics International**, v. 21, p. 119-123, 1995.

TARHAN, B.; TARHAN, M.; AYDIN, T. Reusing sanitaryware waste products in glazed porcelain tile production. **Ceramics International**, v. 43, n. 3, p. 3107-3112, 2017.

TARHAN, M.; TARHAN, B.; AYDIN, T. The effects of fine fire clay sanitaryware wastes on ceramic wall tiles. **Ceramics International**, v. 42, n. 15, p. 17110-17115, 2016.

TUNÇEL, D. Y.; ÖZEL, E. Evaluation of pyroplastic deformation in sanitaryware porcelain bodies. **Ceramics International**, v. 38, n. 2, p. 1399-1407, 2012.

TURKMEN, O.; KUCUK, A.; AKPINAR, S. Effect of wollastonite addition on sintering of hard porcelain. **Ceramics International**, v. 41, n. 4, p. 5505-5512, 2015.

VIRTA, R. L. 2013 Industrial Minerals Review: Ball Clay. **Mining Engineering**, v. 66, n. 7, p. 35, 2014.

WILSON, I. R. The Constitution, evaluation and ceramic properties of ball clays. **Cerâmica**, v. 44, p. 88-117, 1998.

ZANELLI, C.; IGLESIAS, C.; DOMÍNGUEZ, E.; GARDINI, D.; RAIMONDO, M.; GUARINI, G.; DONDI, M. Mineralogical composition and particle size distribution as a key to understand the technological properties of Ukrainian ball clays. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 102-110, 2015.