



**INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA
VISANDO O USO NA INDÚSTRIA DE PORCELANATO.**

INTERESSADA: MINERADORA OKUMENE LTDA

RESPONSÁVEL PELA INTERPRETAÇÃO

GEÓLOGA FERNANDA CECILIA DIAS BARROS

Mestre em Geociências – Concentração em Geologia e Recursos Naturais

Consultora Técnica da R&G Consultoria

RESPONSÁVEL PELA REVISÃO

Geógrafo FRANCISCO DE ASSIS RODRIGUES

Doutor em Ciências – Concentração em Administração e Política de Recursos Minerais

Diretor Técnico R&G Consultoria

São Paulo, 30 DE Outubro de 2014.



Sumário

1. INTRODUÇÃO	3
2. REQUISITOS E COMPORTAMENTOS DAS PLACAS CERÂMICAS (NBR 18817:1997).....	5
2.1. ESMALTADAS E NÃO ESMALTADAS.....	5
2.2. MÉTODO DE FABRICAÇÃO.....	5
2.3. GRUPO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	5
2.4. CLASSE DE RESISTÊNCIA À ABRASÃO SUPERFICIAL	5
2.5. CLASSE DE RESISTÊNCIA AO MANCHAMENTO.....	6
2.6. CLASSE DE RESISTÊNCIA AO ATAQUE QUÍMICO	6
2.7. ASPECTO SUPERFICIAL OU ANÁLISE VISUAL	7
3. MATÉRIAS PRIMAS E FORMULAÇÕES PARA PORCELANATO	7
4. METODOLOGIA DOS ENSAIOS REALIZADOS.....	9
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	11
5.1. ANÁLISE QUÍMICA (FRX).....	11
5.2. COR DE QUEIMA & MANCHAMENTO	13
5.3. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL	14
5.4. DILATAÇÃO TÉRMICA	15
5.5. PERDA AO FOGO	18
5.6. EXPANSÃO POR UMIDADE & HIGROSCOPICIDADE	18
5.7. ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA).....	19
5.8. RETRAÇÃO LINEAR.....	20
5.9. POROSIDADE	21
5.10. DENSIDADE APARENTE.....	22
5.11. CARGA DE RUPTURA E MÓDULO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO	23
6. CONCLUSÃO	24
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25

1. INTRODUÇÃO

Com o objetivo de testar a aplicabilidade da argila aflorante na área do processo DNPM 820.253/2004 na fabricação de placas cerâmicas para revestimento (porcelanatos), foram realizados alguns ensaios de caracterização desta matéria-prima. Neste sentido, duas amostras do pacote sedimentar argiloso contido na área do referido processo foram enviadas a um laboratório acreditado para serem ensaiadas.

A cerâmica tradicional é composta de uma mistura de argilas que passa pelos processos de prensagem ou de extrusão e é queimada a temperatura de até 1150°C. Depois da prensa, as placas secas podem receber esmalte (decoração). Já o porcelanato tem em sua formulação a presença de materiais mais nobres e refratários (como o feldspato), queimados a temperaturas superiores a 1200°C.

A diferença básica entre pisos cerâmicos e os porcelanatos está na absorção d'água: os pisos cerâmicos apresentam absorção d'água menor que 6%. Já os porcelanatos apresentam absorção d'água menor que 0,5%. Esta menor absorção d'água possibilita:

- alta resistência mecânica, suportando cargas pesadas, mesmo com menor peso e espessura que as pedras naturais.
- alta resistência à abrasão, suportando tráfego intenso de pessoas e veículos.
- alta resistência ao gelo, podendo ser utilizado em locais com climas muito frios.
- baixíssima expansão por hidratação, não descolando se forem bem assentados.
- possibilidade de se utilizar juntas de assentamento mínimas, dando um acabamento diferenciado.
- facilidade de assentamento.

Todo e qualquer tipo de produto cerâmico deve atender às prescrições estabelecidas pela norma técnica NBR 13818:1997 da ABNT, que fixa entre outros itens, as características exigíveis para fabricação, marcação e declarações em catálogos de placas cerâmicas para revestimento. Já a NBR 13817:1997 classifica os produtos cerâmicos segundo os seguintes critérios: a) esmaltados ou não esmaltados; b) método de fabricação; c) grupos de absorção de água, d) classe de resistência à abrasão superficial; e) classes de resistência ao manchamento; f) classe de resistência ao ataque químico; e, g) aspecto superficial e visual.

Segundo as referidas normas, o grês porcelanato é classificado como um revestimento cerâmico para piso e parede, fabricado por prensagem e com valor de absorção de água menor ou igual a 0,5 %. Já a norma NBR 15463:2013, que trata especificamente de porcelanatos, define o produto “porcelanato” a partir do parâmetro absorção de água (AA) em: porcelanato técnico ($AA \leq 0,1$) e porcelanato esmaltado ($AA \leq 0,5$). Reforçando que quanto mais baixo for o índice de absorção de água, menor a porosidade e maior a resistência mecânica e à abrasão (Tabela 1).

Tabela 1. Classificação das placas cerâmicas para revestimento segundo a absorção de água (Fonte: NBR 13818:1997).

Grupos	Absorção de água (%)	Produto
Ia	< 0,5	Porcelanato
Ib	0,5 - 3,0	Grês
IIa	3,0 - 6,0	Semi-Grês
IIb	6,0 - 10,0	Semi-poroso
III	> 10,0	Poroso

Segundo a ANFACER (2002) a correta classificação das placas cerâmicas não deve ser baseada em uma única propriedade, e sim num conjunto de características que definem a sua utilização nos diferentes ambientes. Assim, uma nova proposta de classificação foi feita com base no índice de absorção de água e a resistência mecânica à flexão, conforme a Tabela 2.

Tabela 2. Classificação das placas cerâmicas de revestimento segundo ANFACER (2002).

Produto	ISO 13006	Absorção de água (%)	Módulo de resistência à flexão (MPa)	Carga de ruptura (N) para $e \geq 7,5$ mm
Porcelanato	Bla	0 a 0,5	≥ 35	≥ 1300
Grês	Bib	0,5 a 3	≥ 30	≥ 1100
Semi-grês	BIIa	3 a 6	≥ 22	≥ 1000
Semi-poroso	BIIb	6 a 10	≥ 18	≥ 800
poroso	BIII	10 a 20	≥ 15	≥ 600

Algumas características tecnológicas dos produtos cerâmicos estão associadas ao corpo da peça (como a absorção de água, resistência mecânica, expansão por umidade). Outras características estão associadas ao esmalte ou superfície da placa cerâmica que ficará exposta a ação abrasiva, no caso das placas não esmaltadas (como a resistência a abrasão, resistência ao manchamento e limpabilidade). Também existem as características que dependem tanto do corpo da peça quanto do esmalte (tal como a resistência química e a gretagem).

No presente trabalho, os ensaios realizados se concentraram nas características associadas ao corpo da peça, representado pelos corpos de prova gerados a partir da argila coletada na área de interesse.

2. REQUISITOS E COMPORTAMENTOS DAS PLACAS CERÂMICAS (NBR 18817:1997)

2.1. Esmaltadas e não Esmaltadas

As placas cerâmicas podem ser classificadas como esmaltadas (G) e não esmaltadas (U). Sendo o esmalte uma camada vítrea que também ajudar a impermeabilizar a placa cerâmica, além de decorar uma das faces da placa.

2.2. Método de Fabricação

- Placas cerâmicas extrudadas, cujo código de classificação será a sigla A.
- Placas cerâmicas prensadas, cujo código de classificação será a sigla B.

2.3. Grupo de Absorção de Água

As placas cerâmicas para revestimento estão agrupadas conforme a Tabela 3.

Tabela 3. Grupo de Absorção de Água.

Grupos	Absorção de água (%)
Ia	$0 < \text{Abs} \leq 0,5$
Ib	$0,5 < \text{Abs} \leq 3,0$
IIa	$3,0 < \text{Abs} \leq 6,0$
IIb	$6,0 < \text{Abs} \leq 10,0$
III	Abs acima de 10,0

2.4. Classe de Resistência à Abrasão Superficial

PEI 0 - o produto é recomendado somente para uso em paredes;

PEI 1 - o produto pode ser utilizado em banheiros residenciais que não tenham porta externa, movimento baixo de pessoas e sem sujeira abrasiva;

PEI 2 - o produto pode ser utilizado em banheiros e dormitórios residenciais que não tenham porta externa, sujeira abrasiva e movimento moderado de pessoas;

PEI 3 - o produto pode ser utilizado em todas as dependências residenciais sem portas externas;

PEI 4 - o produto pode ser utilizado em dependências residenciais e ambientes comerciais pequenos que não tenham portas externas, como por exemplo: salas comerciais de shoppings ou galerias. Pode ter porta externa, porém com pouca sujeira abrasiva;

PEI 5 - o produto pode ser utilizado em todas as dependências residenciais, comerciais e em algumas dependências industriais.

2.5. Classe de Resistência ao Manchamento

Esta classificação indica a facilidade de remoção das manchas a seguir:

- Classe 5: máxima facilidade de remoção de manchas;
- Classe 4: mancha removível com produto de limpeza fraco;
- Classe 3: mancha removível com produto de limpeza forte;
- Classe 2: mancha removível com ácido clorídrico, hidróxido de potássio e tricloroetileno, e;
- Classe 1: impossibilidade de remoção de mancha.

2.6. Classe de Resistência ao Ataque Químico

Nas tabelas de especificações da placa cerâmica deve-se usar um código constituído pelas resistências químicas A, B e C justapostas às concentrações H ou L dos agentes ácidos e alcalinos utilizados no teste de resistência ao ataque químico estabelecido na norma NBR 13818:1997. Com base neste teste as placas cerâmicas podem ser classificadas quanto a sua resistência em: alta (sigla A), média (sigla B) e baixa (sigla C), respectivamente (Tabela 4).

Tabela 4. Codificação dos níveis das resistências químicas.

Agentes químicos		Níveis de resistência química		
		Alta (A)	Média (B)	Baixa (C)
Ácidos e álcalis	Alta concentração (H)	HA	HB	HC
	Baixa concentração (L)	LA	LB	LC
Produtos domésticos e de piscinas		A	B	C

2.7. Aspecto Superficial ou Análise Visual

A norma classifica como produto de primeira qualidade, os produtos contidos em lotes que possuem 95% de peças sem defeitos visíveis a uma distância padrão de 1 metro. Os principais defeitos examinados são: ranhuras, base descoberta por falha do vidrato, depressões, crateras, bolhas, furos, pintas, manchas, defeitos do baixo esmalte, defeitos na decoração, cantos e lados lascados, despontados, saliências, incrustação de corpos estranhos, riscados ou arranhaduras, diferença de tonalidade de caixas do mesmo lote.

3. MATÉRIAS PRIMAS E FORMULAÇÕES PARA PORCELANATO

Em geral, as massas de porcelanato são preparadas a partir de uma mistura de argilas, feldspatos, areias de quartzo ou feldspáticas, caulins, corantes e outros componentes (Chatterjee et al., 2001; Barba et al., 1997).

A Tabela 5 apresenta as formulações típicas de porcelanato em duas situações de processamento: ciclo tradicional - cerca de 1200 °C e ciclo de 40 a 50 horas - e ciclo rápido - 1200 – 1230 °C com ciclos de 40 a 90 minutos (Conceição, 2011; Martín-Márquez et al., 2008; Biffi, 2002).

Tabela 5. Matérias-primas usadas na fabricação de porcelanato (Fonte: Conceição, 2011).

Matérias-Primas	Ciclo Tradicional	Ciclo Rápido
Caulim	35-45	12-18
Argila Plástica	12-18	27-32
Feldspato	27-32	42-48
Quartzo	12-18	5-10
Talco	-	0-3

Na produção de peças decoradas com sais solúveis (pigmentos) é necessário utilizar bases muito brancas para realçar a intensidade da tonalidade cromática desejada. Neste sentido busca-se a seleção de matérias-primas com baixos teores de ferro e titânio (Martín-Márquez et al., 2008; Dondi et al., 1999; Sánchez et al., 1998). Além deste cuidado na seleção, pode se fazer adições de matérias-primas tais como: silicato de zircônio, alumina e óxido de zinco para aumentar a alvura da massa base. Tais matérias-primas apresentam características de refratariedade, e são introduzidas na formulação como substitutos do quartzo (Sánchez et al., 2001).

O grande desafio de se produzir porcelanatos se inicia na seleção das matérias-primas. É fundamental ter controle de qualidade de cada material utilizado na formulação. As matérias-primas podem ser classificadas como plásticas (materiais argilosos) e não plásticas (fundentes,



inertes, carbonatos, talcos). As matérias-primas plásticas são essenciais na fase de conformação e conferem características como trabalhabilidade, resistência mecânica, estrutura e cor (Barba et al., 1997). As matérias-primas não plásticas atuam nas fases de conformação e secagem, diminuindo a retração e favorecendo a secagem, e atuam de forma relevante na fase do processamento térmico, controlando transformações, deformações e sinterizações (Llorens, 2000).

Os materiais argilosos utilizados na fabricação de porcelanato incluem argilas ilíticas, caulínicas ou montmoriloníticas com características de plasticidade dependentes da natureza mineralógica e da distribuição do tamanho de partículas. A argila é a matéria-prima com granulometria mais fina dentre àquelas que compõem a massa de porcelanato. A importância de cada elemento presente nas argilas está descrito a seguir (Sánchez et al., 2010):

- SiO_2 : provém dos minerais argilosos e do quartzo (sílica livre). Quanto menor é o percentual de sílica, menor será a quantidade de quartzo livre e, portanto, maior será a sua plasticidade.
- Al_2O_3 : quanto maior o teor de alumina na argila, maior será a quantidade de caulinita presente e, portanto, maior será a plasticidade da massa cerâmica antes de ser seca ou queimada e maior a proporção de mulita formada na sinterização.
- TiO_2 , Fe_2O_3 : ambos elementos são considerados impurezas colorantes, já que podem gerar tonalidades mais escuras como marrons e amarelas. Deve-se procurar manter os percentuais destes elementos os mais baixos possíveis. Percentuais admissíveis são inferior a 1,5 % para TiO_2 e inferior a 1% para Fe_2O_3 .
- MgO , CaO : normalmente se originam de carbonatos ou de argilas dolomíticas. Estes elementos atuam como modificadores do poder de fundência, porém prejudicam a tonalidade final do produto devido à tendência de formar estruturas de espinélio. Deve-se manter o teor destes óxidos inferior a 2%.
- Na_2O , K_2O : ambos os componentes atuam como fundentes e são desejáveis porque permitem reduzir o conteúdo de feldspato na composição.
- Perda ao fogo (P.F.): é decorrente da presença de água estrutural e da desidroxilação do material argiloso, além da matéria orgânica. Esta última pode gerar problemas de coração negro (mancha escura no centro da peça) e redução da resistência mecânica.

O caulim é utilizado para aumentar a plasticidade e intensidade da brancura da massa. Ele também tem grande importância no desenvolvimento da microestrutura do porcelanato, pois

a proporção de mulita cristalizada depende da quantidade de caulim, e consequentemente alumina, na massa (Sánchez et al., 2001). Geralmente o caulim apresenta plasticidade e resistência mecânica inferior em relação às argilas, além de possuir menor conteúdo de matéria orgânica.

Dentre os materiais fundentes pode-se destacar: os feldspatos e o quartzo. A importância de um material fundente na massa cerâmica está relacionada com a sua capacidade de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante o processo de queima. O líquido formado, dependendo da viscosidade, tende a diminuir ou eliminar a porosidade devido ao preenchimento das cavidades do corpo cerâmico (Dondi et al., 1999; Sánchez et al., 2001). Os elementos mais eficientes para promover a formação da fase líquida são os óxidos alcalinos (Li_2O , Na_2O e K_2O) e alcalinos terrosos (CaO e MgO) (Llorens, 2000).

Os feldspatos são os fundentes mais utilizados na indústria cerâmica. Dentre os tipos de feldspatos, o ortoclásio e a albita são os mais usados. Os óxidos de Na funde-se a temperaturas mais baixas são responsáveis por valores de viscosidade menor. O óxido de potássio é responsável pelo controle dimensional durante a sinterização (dilatação térmica). Assim, a adição de feldspato sódico ao potássico favorece a formação de fase líquida, e torna a placa cerâmica menos porosa (Chatterjee et al., 2001; Llorens, 2000).

O quartzo é um mineral muito frequente em quase todos os tipos de rocha, este mineral tende a se dilatar uniformemente até 573 °C. Quando participa da fusão com os feldspatos, o quartzo equilibra a viscosidade e o fluxo vítreo. Porém, quando não participa das reações, constitui a matriz base de fases cristalinas presente nos materiais cerâmicos, juntamente com a mulita resultante dos minerais que contém alumina – Al_2O_3 (Hamano et al., 1991).

O talco é um mineral filossilicático que contém elevado teor de magnésio, e é utilizado para proporcionar baixa temperatura de queima, desgaseificação baixa, lenta e progressiva, dilatação elevada e linear para temperatura baixa e baixa expansão térmica. Estas características possibilitam a queima em ciclos rápidos, menor custo de fabricação e economia de energia (Biffi, 2002).

4. METODOLOGIA DOS ENSAIOS REALIZADOS

No presente estudo não foram feitas misturas e/ou formulações de massas cerâmicas. Na preparação dos corpos de prova, apenas foi utilizada a argila coletada em campo. Esta foi

ensaiada pelo Laboratório do Centro Cerâmico Brasileiro (LabCCB), localizado na cidade de Santa Gertrudes, que por sua vez está contida no polo cerâmico de São Paulo.

As principais atividades que envolveram o processamento da argila em laboratório forão: preparação da matéria-prima (cominuição e homogeneização); conformação dos corpos de prova por prensagem, secagem e queima dos corpos de prova, e, ensaios térmicos, análise química e ensaios físicos. No fluxograma apresentado a seguir são discriminadas as atividades mencionadas (Figura 1).

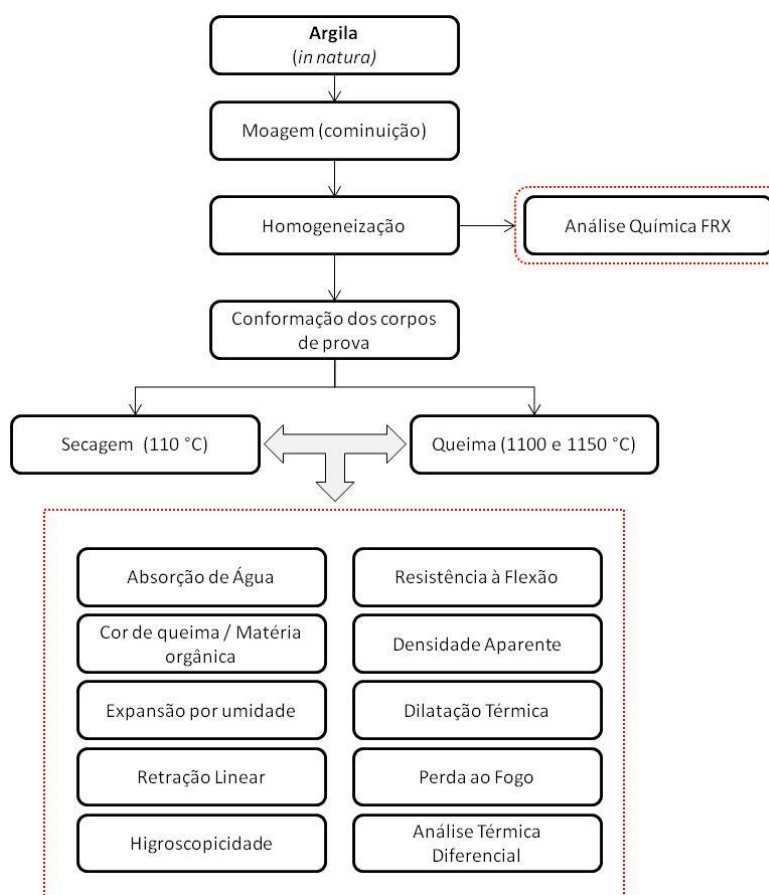


Figura 1. Fluxograma das atividades de preparação e ensaios/análise das amostras de argila.

Os corpos de prova foram produzidos por prensagem, utilizando uma pressão de compactação de 45 MPa. Após a obtenção dos corpos de prova, estes foram submetidos à secagem controlada a 110 °C, até se obter uma massa constante. Em seguida os corpos de prova foram medidos com um paquímetro em suas três dimensões (altura, largura e comprimento) e também pesados em balança analítica, e com esses valores foi possível determinar a densidade inicial (amostra seca) e densidade final (amostra queimada) e determinar a retração linear de queima.

A etapa de queima dos corpos de prova foi feita em um forno a gás. Num primeiro momento as amostras foram secas nas temperaturas de 1150 °C e 1250 °C. No entanto, devido à natureza fundente da argila analisada, verificou-se que as melhores temperaturas de queima para o material foram 1100 °C e 1150 °C.

Para se determinar as propriedades dos produtos finais (após a queima), foram avaliados os seguintes requisitos:

- a) Determinação da absorção de água segundo a norma ABNT NBR 13818:97;
- b) Determinação da carga de ruptura e módulo de resistência à flexão segundo a norma da ABNT NBR 13818:97;
- c) Determinação da quantidade de matéria orgânica;
- d) Determinação de densidade aparente (amostra verde, corpos de prova após secos e queimados);
- e) Determinação da cor de queima;
- f) Determinação da expansão por umidade, segundo norma da ABNT NBR 13818:97;
- g) Determinação do coeficiente de dilatação térmica, segundo norma da ABNT NBR 13818:97;
- h) Determinação da retração de queima – procedimento interno do laboratório do CCB;
- i) Determinação da perda ao fogo;
- j) Determinação da higroscopicidade;
- k) Análise térmica diferencial – ATD.

A análise química da amostra foi feita pelo Laboratório de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais do SENAI, localizado na cidade de Criciúma, estado de Santa Catarina. A composição química das argilas foi determinada por Fluorescência de Raio X (FRX). Os resultados obtidos são apresentados na forma dos óxidos mais estáveis dos elementos químicos presentes. Os óxidos contemplados pela análise são: CaO, NaO, Al₂O₃, SiO₂, FeO, Fe₂O₃, K₂O e perda ao fogo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Análise Química (FRX)

Os resultados da análise química para as amostras analisadas são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados da análise química das amostras de argila.

Elementos	Teor (%)	
	Amostra - 001	Amostra - 002
Al ₂ O ₃	14,01	13,54
CaO	0,54	1,23
Fe ₂ O ₃	3,81	3,85
K ₂ O	7,74	4,65
MgO	1,63	3,21
MnO	< 0,05	< 0,05
Na ₂ O	1,32	1,66
P ₂ O ₅	0,12	0,13
SiO ₂	68,03	67,64
TiO ₂	0,47	0,52
P.F.	1,88	3,54

Como se pode observar, os óxidos de SiO₂ e Al₂O₃ são os constituintes essenciais das argilas analisadas. Devido ao elevado conteúdo de sílica, este material pode ser classificado como sílico-aluminoso. Estes óxidos são responsáveis pela refratariedade das argilas.

Um segundo ponto de observação é o elevado conteúdo de Fe₂O₃ nas amostras analisadas (Amostra-001 Fe₂O₃ = 3,81 | Amostra-002 Fe₂O₃ = 3,85). Este fato tem implicação direta na cor de queima do material cerâmico. Existem certos agentes químicos que podem ser adicionados durante a formulação da massa cerâmica para torná-la mais clara, porém isso acarreta em um maior custo de fabricação das placas cerâmicas.

Há um consenso entre os trabalhos que se referem à fabricação de porcelantos, que o teor de ferro das argilas usadas na formulação de massas cerâmicas não deve ser superior a 1%. O teor de ferro em si não é um impeditivo à fabricação do produto “porcelanato” (Bla), pois segundo a norma NBR 13818:1997, a principal característica que define o produto porcelanato é a baixa absorção de água. No entanto, os porcelanatos de maior aceitação no mercado são os que apresentam cor clara.

Existem autores que classificam os tipos cerâmicos quanto à cor e a absorção de água, vide Figura 2.

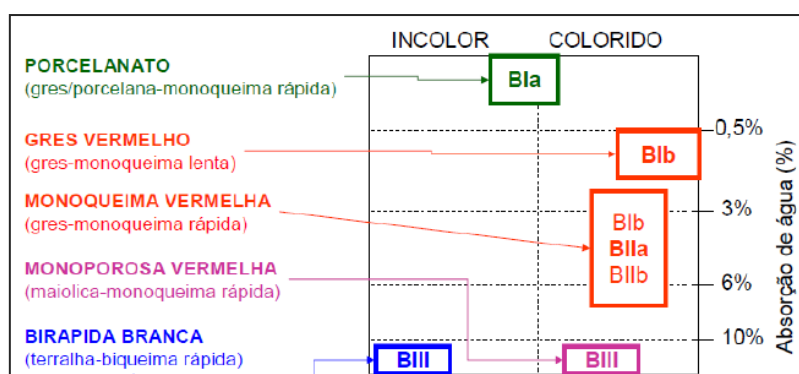


Figura 2. Classificação dos produtos cerâmicos quanto à cor e a absorção de água (Fonte: Dondi et al., 1999).

O teor de TiO_2 , que também é um elemento corante, está dentro do limite aceitável para a fabricação de porcelanato, que segundo Sánchez et al. (2010) deve ser inferior a 1,5%.

Os elevados teores dos óxidos K_2O e Na_2O (Amostra-001 $K_2O+Na_2O \approx 9$ e Amostra-002 $K_2O+Na_2O \approx 6$) é uma característica bastante positiva da matéria-prima investigada. Como já mencionado ao longo do texto, estes óxidos atuam como fundentes da massa cerâmica, isto é, favorecem a formação de fase líquida durante a queima do material cerâmico, tornando a placa cerâmica menos porosa, e conseqüentemente com menor absorção de água. O elevado conteúdo de óxidos fundentes nas argilas torna dispensável a adição de feldspato à massa cerâmica, fato que pode baratear o custo de produção de porcelanatos a partir das matérias-primas em questão.

Os teores de MgO e CaO também são significativos, o que também tem implicação direta na cor da placa cerâmica formulada a partir das argilas estudadas. Estes óxidos atuam como promotores da sinterização, e a quantidade destes, segundo Sánchez et al. (2010), deve se manter abaixo de 2%. Os teores elevados de MgO dispensam a adição de talco à massa cerâmica.

5.2. Cor de Queima & Manchamento

A cor final de queima observada para a Amostra-001 e Amostra-002 foi marrom escuro a marrom-avermelhado escuro, tanto na temperatura de queima de 1100 °C quanto na temperatura de 1150 °C.

Não foi observado manchamento ou coração negro em nenhuma das amostras.



5.3. Análise Térmica Diferencial

A Figura 3 apresenta os resultados da análise termodiferencial realizada na argila da Amostra-001. Como pode ser observado, existe um pico endotérmico e outro pico exotérmico bem marcado. O pico endotérmico ocorre entre as temperaturas de 120 °C a 200°C (facilmente reconhecido na curva da derivada), e está associado à eliminação de água residual da argila. O pico exotérmico ocorre entre as temperaturas de 850 °C a 1000°C, este pode estar associado à formação de mulita a partir da alumina e espinélio a partir do magnésio.

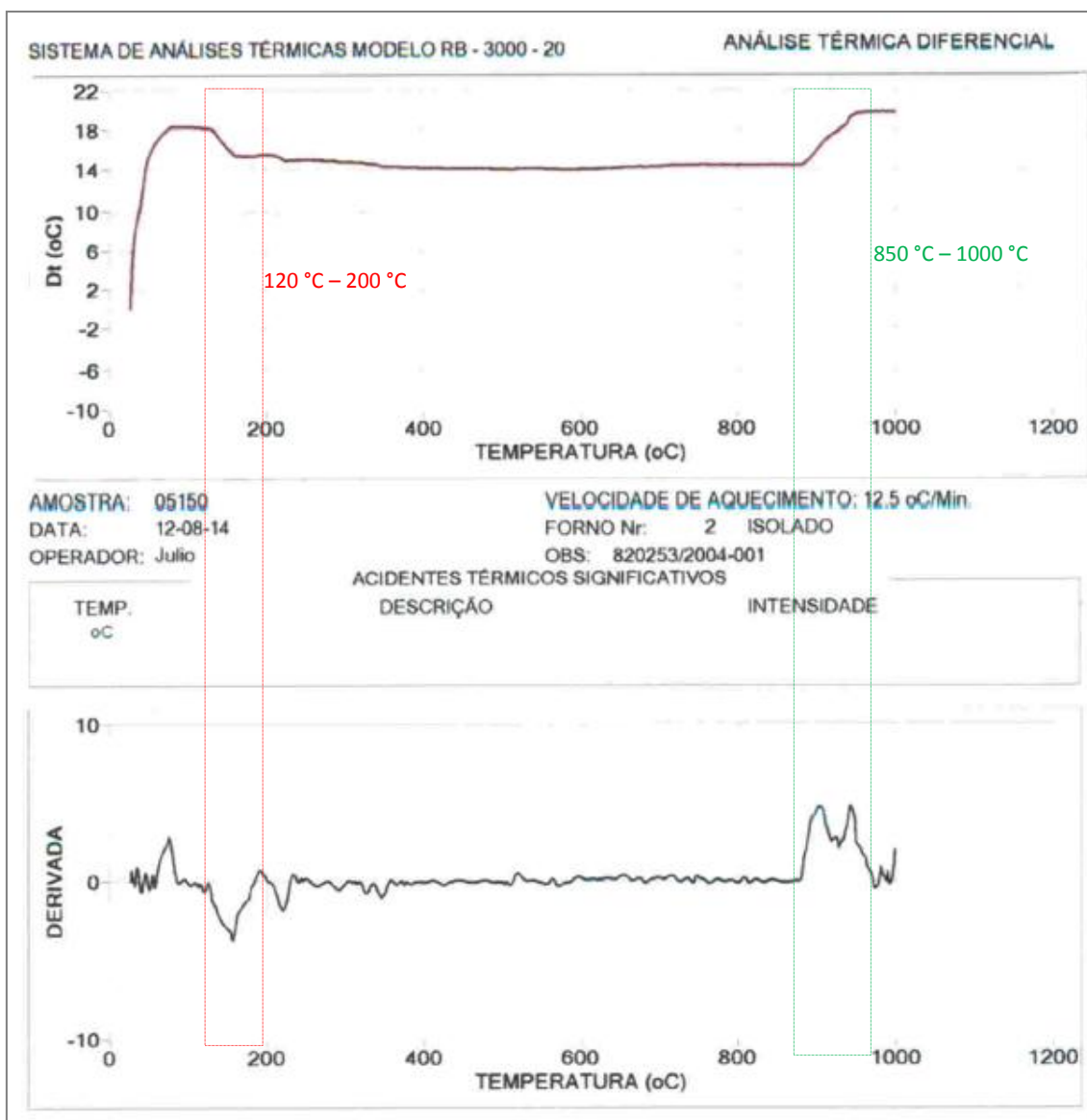


Figura 3. Curva Termodiferencial da argila da Amostra-001.

A Figura 4 apresenta os resultados da análise termodiferencial realizada na argila da Amostra-002. Nota-se a existência de dois picos endotérmicos entre as temperaturas de 120 °C a 200 °C

e 800 °C a 900 °C, respectivamente; e a presença de um pico exotérmico entre as temperaturas de 900 °C a 1000 °C. O primeiro pico endotérmico, mais bem definido, está associado à perda de água residual da argila, e o segundo pico pode associado à perda de água estrutural dos argilominerais. O pico exotérmico, provavelmente está associado a formação de espinélio e mulita.

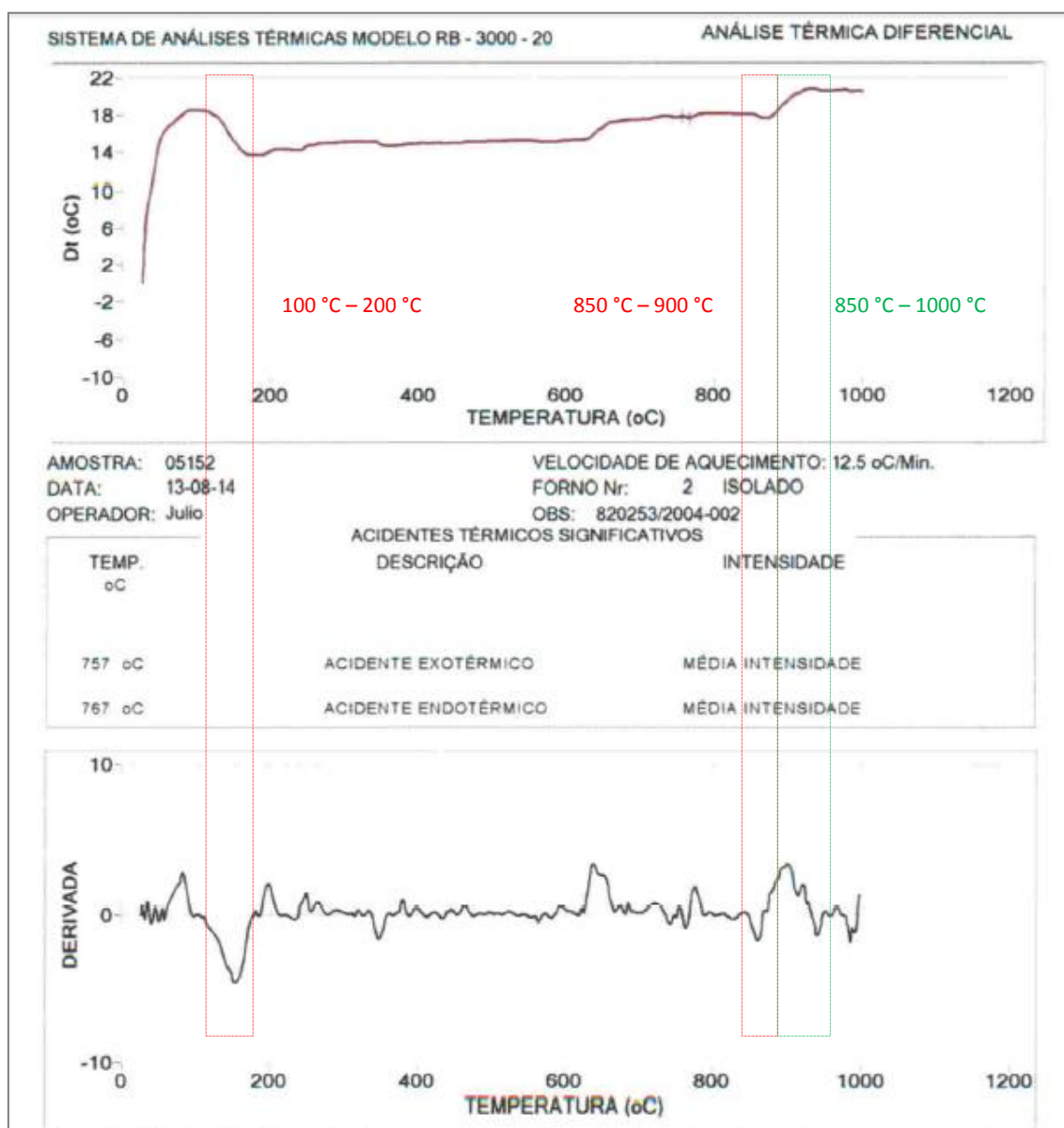


Figura 4. Curva Termodiferencial da argila da Amostra-002.

5.4. Dilatação Térmica

As Figuras 5 e 6 apresentam os resultados da análise dilatométrica da Amostra-001 e Amostra-002, respectivamente.

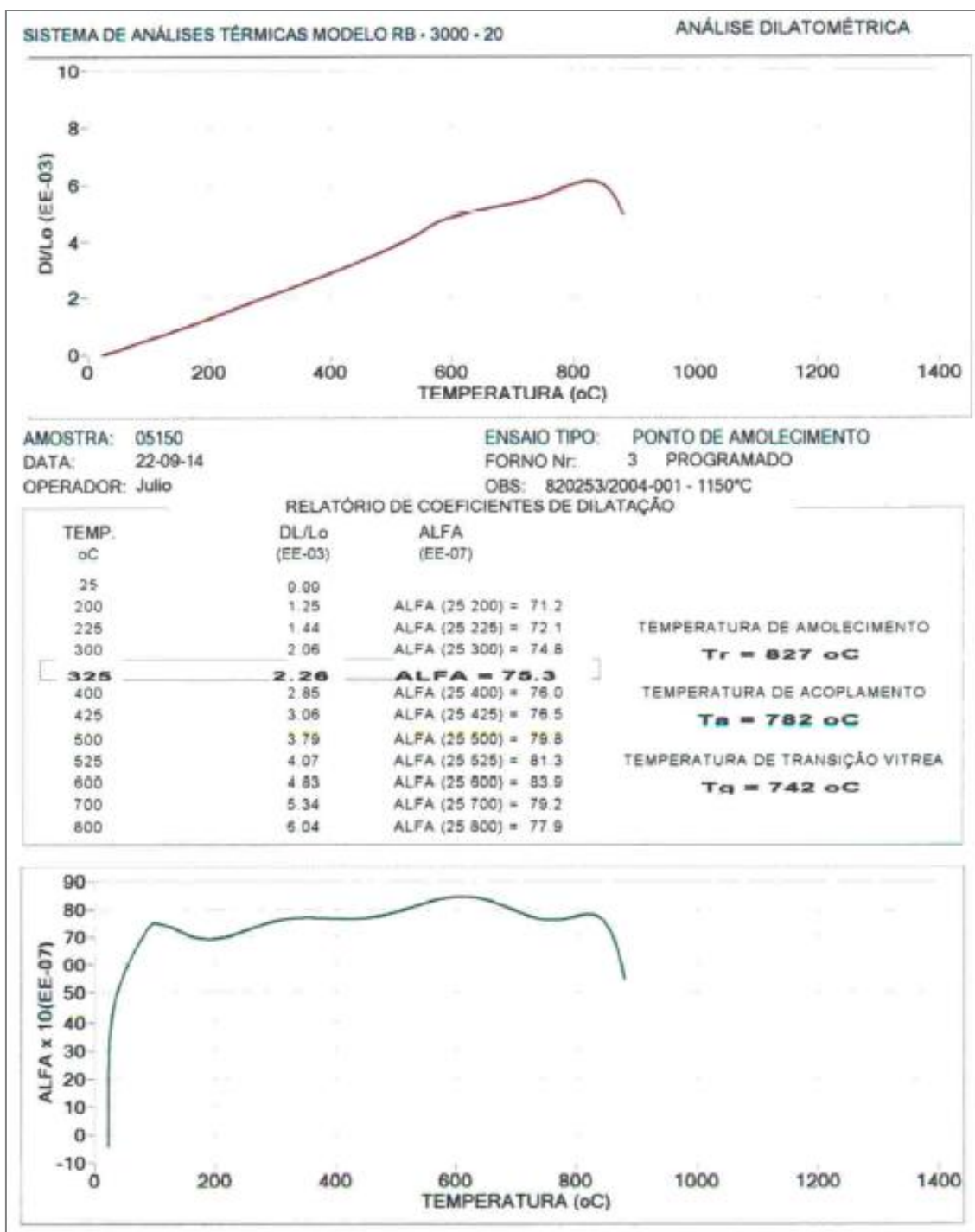


Figura 5. Curva dilatométrica da argila da Amostra-001.

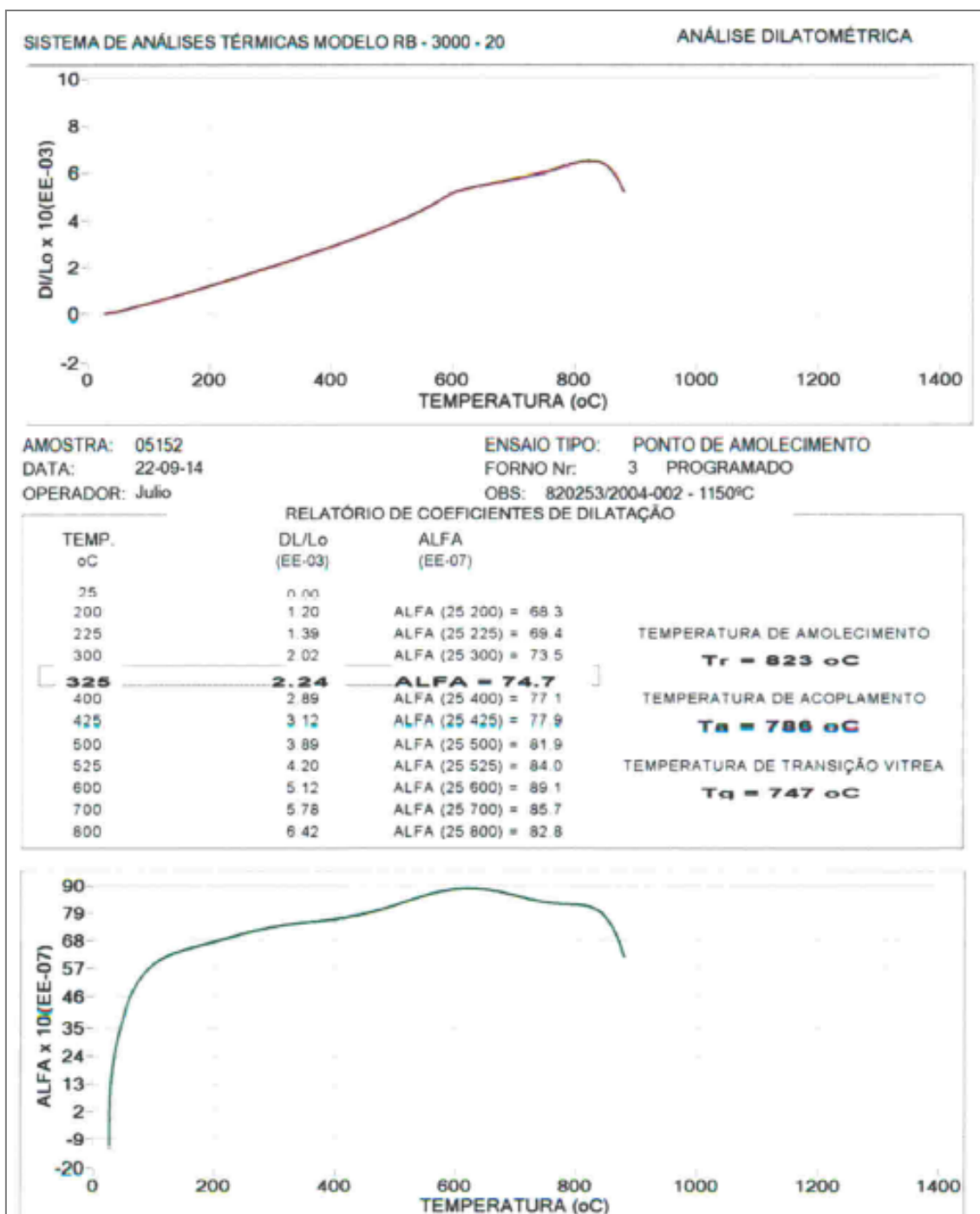


Figura 6. Curva dilatométrica da argila da Amostra-002.

Como pode ser observado os coeficientes de dilatação térmica linear, para as duas amostras ensaiadas, se mantiveram dentro do limite permitido para a fabricação de porcelanato, que deve estar abaixo de $9,0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ segundo Mello (2006), ou se situar abaixo de 7 a $7,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ de acordo com Fredel (2002).

Este ensaio é muito importante, pois permite identificar, com exatidão, o início da sinterização da amostra. Com base nos gráficos apresentados é possível observar que a sinterização da Amostra-001 se inicia na temperatura de 827 °C, ponto em que a amostra deixa de dilatar e inicia o processo de retração. Para a Amostra-002 a sinterização se inicia na temperatura de 823 °C.

5.5. Perda ao Fogo

Os valores médios de perda ao fogo obtidos para os corpos de prova da Amostra-001, que variou de 1,99 a 2,39, são similares ao teor de perda ao fogo definido pela Análise Química, que foi igual a 1,88 %. O mesmo ocorre para a Amostra-002, que exibiu valores médios de perda ao fogo variando de 3,12 % a 3,88 %, com base no ensaio realizado pelo LabCCB, e teor de 3,54 % com base na análise química realizada pelo Laboratório do SENAI.

A perda ao fogo reflete a quantidade de água estrutural da argila, que é liberada de sua estrutura durante o processo de queima da amostra. De acordo com Oliveira (1998) algumas massas brancas e super-brancas empregadas para fabricação de porcelanato exibem teores médios de perda ao fogo de 3,4 %. Assim os valores encontrados nas argilas de interesse, estão muito próximos aos valores de referência.

Tabela 7. Resultados de perda ao fogo obtidos para a Amostra-001 e Amostra-002, expressos em porcentagem.

AMOSTRAS:	Amostra - 001			Amostra - 002		
CORPOS DE PROVA (CP):	CP001-A	CP001-B	Média	CP002-A	CP002-B	Média
Queimados a 1100 °C (%)	1,98	2,00	1,99	3,1	3,14	3,12
Queimados a 1150 °C (%)	2,62	2,15	2,39	3,87	3,89	3,88

5.6. Expansão por Umidade & Higroscopicidade

Expansão por umidade é o termo técnico utilizado para designar a expansão sofrida por materiais cerâmicos quando em contato com a água na forma líquida ou de vapor. Essa expansão geralmente ocorre lentamente e é relativamente pequena. Mesmo assim, pode levar ao gretamento de peças esmaltadas e ao comprometimento estrutural dos corpos cerâmicos, caso as tensões geradas pela deformação contida das peças excedam os limites de resistência dos materiais (Menezes et al, 2006).

Os resultados do ensaio para determinar a expansão por umidade das argilas da Amostra-001 e Amostra-002, são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados do ensaio de expansão por umidade da Amostra-001 e Amostra-002

Queimados a 1100 °C	CP001-A	CP001-B	Média	CP002-A	CP002-B	Média
EXPANSÃO (%)	0,015	0,015	0,015	0,02	0,025	0,023
EXPANSÃO (mm/m)	0,15	0,15	0,15	0,2	0,25	0,23
Queimados a 1150 °C	CP001-A	CP001-B	Média	CP002-A	CP002-B	Média
EXPANSÃO (%)	0,01	0,015	0,013	0,01	0,01	0,01
EXPANSÃO (mm/m)	0,1	0,15	0,13	0,1	0,1	0,10

Segundo a norma NBR 13818:1997, a maioria das placas cerâmicas, esmaltadas ou não, tem expansão por umidade negligenciável, a qual não contribui para os problemas dos revestimentos cerâmicos quando são corretamente fixadas (instaladas). Porém, com práticas de fixação insatisfatórias ou em certas condições climáticas, expansão por umidade acima de 0,06% (0,6 mm/m) pode contribuir para os problemas estruturais da placa cerâmica.

Os valores médios de expansão por umidade dos corpos de prova da Amostra-001 e Amostra-002 atendem a norma.

O termo higroscopicidade é utilizado para definir a capacidade que um material possui de absorver umidade do meio que o contém. Este ensaio é recomendado para placas cerâmicas que serão utilizadas como revestimento externo de fachadas, pois permitem prever a expansão que determinada placa cerâmica poderá sofrer em caso de máxima exposição à umidade, e assim evitar problemas de destacamento, trincas, etc.

As normas brasileiras não definem um valor de referência para esta propriedade, pois fazem a classificação das placas cerâmicas quanto à absorção total de água. Os valores de absorção de água das argilas ensaiadas serão apresentados no capítulo seguinte.

Tabela 9. Resultados do ensaio de higroscopicidade.

AMOSTRA - 001	EXPANSÃO (%)	UMIDADE (%)
CP001-A	0,16	6,46
CP001-B	0,15	6,55
Valor Médio	0,16	6,51
AMOSTRA - 002	EXPANSÃO (%)	UMIDADE (%)
CP002-A	0,3	7,53
CP002-B	0,22	7,4
Valor Médio	0,26	7,47

5.7. Absorção de Água (AA)

Os resultados do ensaio de absorção de água (AA), expressos em porcentagem, são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados de absorção de água, expressos em porcentagem.

AMOSTRAS:	Amostra - 001			Amostra - 002		
CORPOS DE PROVA (CP):	CP001-A	CP001-B	Média	CP002-A	CP002-B	Média
Queimados a 1100 °C (%)	1,05	1,22	1,14	0	0	0,00
Queimados a 1150 °C (%)	0,13	0	0,07	0,83	0,7	0,77

Como pode ser observado, os valores médios de absorção de água da argila da Amostra-001 foram menores na temperatura de queima de 1150 °C (AA = 0,07 %) em relação a temperatura de queima de 1100 °C (AA = 1,14 %). O mesmo não ocorre para argila da Amostra-002, que apresentou valores de absorção de água nula (AA = 0 %) sob temperatura de queima de 1100 °C, e passou a apresentar valor médio de 0,77 % de absorção de água sob temperatura de queima de 1150 °C.

A absorção de água está diretamente relacionada à perda de porosidade do material durante a sua sinterização. A amostra-001 se comportou conforme o esperado, a evolução dos resultados mostra que houve diminuição da AA com o aumento da temperatura, devido à formação de fase líquida e preenchimento dos espaços vazios (porosidade). Os valores de AA obtidos para a argila da Amostra-001 são compatíveis aos valores de AA de placas cerâmicas do tipo grês porcelanato (Blb) e porcelanato (Bla), segundo a NBR 13818:1997.

A argila da Amostra-002 apresentou um aumento significativo dos valores AA à medida que ocorreu o aumento de temperatura de queima. Isso indica que houve geração de porosidade secundária na rocha, que pode ter se originado da dilatação ou deformação do corpo de prova a medida que ocorreu o aumento de temperatura. Os valores de AA obtidos para a argila da Amostra-002 são compatíveis aos valores de AA de placas cerâmicas do tipo porcelanato (Bla) para temperatura de queima de 1100 °C. Sendo esta, portanto, a temperatura de queima ideal da Amostra-002.

5.8. Retração Linear

Os resultados de retração linear para as argilas da Amostra-001 e Amostra-002 são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Resultados de retração linear, expressos em porcentagem.

AMOSTRAS:	Amostra - 001			Amostra - 002		
CORPOS DE PROVA (CP):	CP001-A	CP001-B	Média	CP002-A	CP002-B	Média
Queimados a 1100 °C (%)	11,48	11,48	11,48	10,62	10,58	10,60
Queimados a 1150 °C (%)	11,55	10,32	10,94	9,08	8,62	8,85

A retração linear é a comparação entre o comprimento (maior dimensão) da peça antes da queima e pós queima e é expressa em porcentagem. Retrações elevadas são indesejadas, pois podem causar defeitos na peça após sinterização, por exemplo, empenos e microfissuras. Por outro lado, uma retração linear muito baixa (em torno de até 3%) é indício de que houve pouca densificação da peça e conseqüentemente menor redução da porosidade.

Com base nos resultados apresentados é possível observar que os valores médios de retração linear da argila da Amostra-001 variaram de 11,48 % a 10,94 %, e que os valores médios da argila da Amostra-002 variaram de 10,60 % a 8,85%. A retração linear em ambas as amostras diminui à medida que aumentou a temperatura de queima, isto evidência que em determinado momento da queima, as amostras de argila ultrapassaram o seu limite máximo de densificação e deixaram de se retrair e passaram a dilatar.

Pelos resultados é possível observar, que a dilatação da Amostra-002 foi bem mais acentuada do que a Amostra-001, entre as temperaturas de 1100 °C a 1150 °C. Esse comportamento de acentuada dilatação (deformação) favorece a formação de porosidade secundária, levando ao aumento da absorção de água. Os resultados de retração linear e absorção de água indicam que a temperatura ideal de queima para Amostra-002 é a 1100 °C.

Segundo Biffi (2002), para placas cerâmicas tipo porcelanato as retrações lineares, para placas de cores únicas, podem atingir de 8,5 a 9,0 %, enquanto que para as demais o intervalo usual é de 7 a 8 %. Portanto, os valores de retração linear das amostras ensaiadas estão um pouco acima da faixa usual das placas cerâmicas para porcelanato. Essa condição pode ser resolvida formulação correta para a massa a ser usada na fabricação de porcelanato.

5.9. Porosidade

Os resultados de porosidade para as argilas da Amostra-001 e Amostra-002 são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados de porosidade, expressos em porcentagem.

AMOSTRAS:	Amostra - 001			Amostra - 002		
CORPOS DE PROVA (CP):	CP001-A	CP001-B	Média	CP002-A	CP002-B	Média
Queimados a 1100 °C (%)	2,33	2,74	2,54	0	0	0,00
Queimados a 1150 °C (%)	0,3	0,44	0,37	1,86	1,55	1,71

Os resultados da porosidade dos corpos de prova sinterizados apresentaram analogia em relação aos resultados da absorção de água e retração linear.

Os valores de porosidade da Amostra-001 na temperatura de 1100 °C variou de 2,33 % a 2,74%, exibindo um valor médio de 2,54 %. Na temperatura de 1150 °C a porosidade para esta amostra diminuiu, os valores variaram entre 0,3 % a 0,44 %, e a média dos resultados se manteve em 0,37 %.

Para a Amostra-002, os resultados de porosidade na temperatura de 1100 °C foi zero, ou seja, a placa cerâmica atingiu a sua máxima performance. Ao se elevar a temperatura para 1150 °C, a porosidade volta a existir, devido à dilatação e deformação dos corpos de prova (como mencionado nos capítulos anteriores). Os resultados de porosidade nesta temperatura variaram de 1,86 % a 1,55 %, exibindo valor médio igual 1,71 %.

Segundo Oliveira (1998) as argilas plásticas utilizadas como matéria-prima na fabricação de porcelanato devem exibir porosidade média de 3 % a 6 %, após serem queimadas a uma temperatura de 1100 °C. Assim, os valores obtidos para as argilas de interesse são melhores do que o sugerido.

5.10. Densidade Aparente

Os resultados de densidade aparente obtido para os dos corpos de prova da Amostra-001 e Amostra 002 são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Resultados de densidade aparente.

AMOSTRAS:	Amostra - 001			Amostra - 002		
CORPOS DE PROVA (CP):	CP001-A	CP001-B	Média	CP002-A	CP002-B	Média
Secos a 110 °C (g/cm ³)	1,72	1,77	1,75	1,82	1,8	1,81
Queimados a 1100 °C (g/cm ³)	2,37	2,35	2,36	2,37	2,36	2,37
Queimados a 1150 °C (g/cm ³)	2,18	2,15	2,17	2,2	2,21	2,21

Como pode ser observado na tabela apresentada, os valores médios de densidade aparente dos corpos de prova secos, que varia de 1,75 g/cm³ a 1,81 g/cm³, são menores quando comparados aos valores médios de densidade corpos de prova queimados, que se situaram entre 2,17 g/cm³ a 2,37 g/cm³. Isto está relacionado à perda de porosidade e aumento de compactação da amostra durante a queima dos corpos de prova.

A diminuição da porosidade da amostra ocorre, principalmente, devido à elevada quantidade de óxidos fundentes (K₂O e Na₂O). Visto que estes constituintes favorecem a fusão parcial da amostra (formação de fase líquida), promovendo assim o preenchimento dos espaços vazios.

É possível notar uma pequena diminuição da densidade entre as temperaturas de queima de 1100°C e 1150°C, para ambas as amostras ensaiadas. Este fato pode estar atrelado a formação

de gases durante a fusão parcial ocorrida durante a sinterização da amostra. Pelo fato da porosidade já estar bem fechada, os gases são mantidos em poros fechados dentro da fase vítrea, isso faz com que o material deixe de se retrair e passe a dilatar, mantendo a mesma massa. Como resultado a sua densidade diminui e a sua porosidade volta a aumentar, devido à necessidade de geração de novos espaços (porosidade secundária) para acomodação dos gases gerados.

5.11. Carga de Ruptura e Módulo de Resistência à Flexão

Os resultados obtidos a partir do ensaio de determinação da carga de ruptura e módulo de resistência à flexão dos corpos de provas após serem secos (a 110 °C) e queimados (a 1100 °C e 1150 °C) são apresentados nas tabelas a seguir.

Tabela 14. Resultados do ensaio de determinação da carga de ruptura e módulo de resistência à Flexão nos corpos de prova secos.

Temperatura de 110 °C	Amostra - 001			Amostra - 002		
Corpos de Prova (CP):	CP001-A	CP001-B	Média	CP002-A	CP002-B	Média
Espessura (mm)	8,02	7,98	8	7,58	7,61	7,60
Força de Ruptura (N)	54	50	52	51	52	51,5
Carga de Ruptura (N)	78	73	75,5	74	76	75
Mód. de Resistência a Flexão (MPa)	1,82	1,73	1,78	1,93	1,97	1,95

Tabela15. Resultados do ensaio de determinação da carga de ruptura e módulo de resistência à Flexão nos corpos de prova queimados a temperatura de 1100 °C.

Temperatura de 1100 °C	Amostra - 001			Amostra - 002		
Corpos de Prova (CP):	CP001-A	CP001-B	Média	CP002-A	CP002-B	Média
Espessura (mm)	7,09	7,05	7,07	6,99	7,01	7
Força de Ruptura (N)	1108	953	1031	696	670	683
Carga de Ruptura (N)	1798	1516	1657	1107	1068	1088
Mód. de Resistência a Flexão (MPa)	53,66	45,75	49,71	33,99	32,61	33,3

Tabela 16. Resultados do ensaio de determinação da carga de ruptura e módulo de resistência à Flexão nos corpos de prova queimados a temperatura de 1150 °C.

Temperatura de 1150 °C	Amostra - 001			Amostra - 002		
Corpos de Prova (CP):	CP001-A	CP001-B	Média	CP002-A	CP002-B	Média
Espessura (mm)	7,17	7,1	7,14	6,79	6,87	6,83
Força de Ruptura (N)	638	611	625	578	599	589
Carga de Ruptura (N)	1001	972	987	936	957	947
Mód. de Resistência a Flexão (MPa)	29,19	28,93	29,06	30,46	30,41	30,44

Ao se observar os resultados é possível notar que os valores médios de resistência à flexão das amostras secas são muito baixos em relação aos valores de resistência à flexão das amostras queimadas, indicando que nas temperaturas de queima analisadas houve, de fato a sinterização das amostras. E o mais interessante é observar que os maiores valores de resistência à flexão foram alcançados à temperatura de queima de 1100 °C, e não a temperatura de 1150 °C. Uma possível explicação para este fato é de que acima da temperatura de 1100 °C o material já inicie um processo de completa vitrificação, levando assim a uma diminuição de sua resistência.

Ao se comparar os valores médios de resistência à flexão das amostras de argila (queimadas a temperaturas de 1100 °C) aos valores definidos pela NBR 13818:1997 para os diferentes tipos de placas cerâmicas para revestimento (**como por exemplo, porcelanato – Bla, grês porcelanato - B1b e semi-grês porcelanato – B1la**), notamos que ambas amostras de interesse possuem os requisitos necessários à fabricação de produtos cerâmicos do tipo grês porcelanato a semi-grês porcelanato. No entanto, apenas a Amostra-001 possui os requisitos necessários a fabricação de porcelanato (Bla), já que este tipo de placa cerâmica exige valores de resistência à flexão superior a 35 MPa e valor carga de ruptura superior a 1500 N. A melhor temperatura de queima para propriedade analisada é a de 1100 °C.

6. CONCLUSÃO

O produto “porcelanato” exige um alto nível de desempenho das matérias-primas que serão utilizadas na sua fabricação, especialmente no que tange aos valores de absorção de água e resistência à flexão. Com base na Tabela 17, é possível concluir que a argila da Amostra-001, quando queimada à temperatura de 1100 °C, atende aos requisitos necessários à fabricação de porcelanato para os seguintes parâmetros: carga de ruptura, resistência à flexão, expansão por umidade e porosidade. No entanto, apresenta valores de absorção de água e retração linear acima dos valores de referência para este tipo de placa cerâmica.

Tabela 17. Tabela síntese comparando os principais resultados obtidos para as amostras de argila de interesse aos valores de referência para porcelanatos (Bla, cor vermelho), grês porcelanatos (B1b, cor azul) e semi-grês (B1la, cor verde).

PROPRIEDADES	Queimados a 1100 °C		Queimados a 1150 °C		Valores de Referência	Ref.*
	Amostra-001	Amostra-002	Amostra-001	Amostra-002		

Carga de Ruptura (N)	1657	1088	987	947	≥ 1300 - BIIa ≥1100 - BIIb ≥1000 - BIIa	a,b
Resistência à Flexão (MPa)	49,705	33,3	29,06	30,44	≥ 35 - BIIa ≥30 - BIIb ≥22 - BIIa	a,b
Expansão por umidade (mm/m)	0,15	0,23	0,13	0,1	≤ 0,6	a
Absorção de água (%)	1,14	0	0,07	0,77	< 0,5 - BIIa 0,5 a 3 - BIIb 3 a 6 - BIIa	a
Retração Linear (%)	11,48	10,6	10,94	8,85	≥ 9- BIIb e BIIa 9 a 8,5 - BIIa 7 a 8 - BIIb e BIIa	c
Porosidade (%)	2,54	0	0,37	1,71	3 a 6	d

*Referências bibliográficas: a – Norma da ABNT NBR 13818:1997; b – ANFANCER (2002); c – BIFFI (2002); d – OLIVEIRA (1998).

O mesmo ocorre para a Amostra-002 (queimada a temperatura de 1100°C), que atende aos requisitos necessários à fabricação de porcelanato para os seguintes parâmetros: resistência à flexão, expansão por umidade, absorção de água, retração linear e porosidade, no entanto, apresenta valores de carga de ruptura inferior ao sugerido pela norma NBR 13818:1997 e pela ANFANCER (2002).

É importante lembrar que as argilas estão *in natura*, isto é, não houve adição de outros materiais que pudessem melhorar a sua performance. Como já mencionado, a fabricação de porcelanato é feita a partir da formulação de massas cerâmicas composta por argila e outros materiais mais nobres (feldspato, talco, caulim). Assim, algumas propriedades da argila que estão ligeiramente fora do que é recomendado para a fabricação do produto cerâmico “porcelanato”, podem ser melhoradas a partir da adição de outros constituintes, de modo a se adequar aos valores de referência estabelecidos pelas normas da ABNT e trabalhos acadêmicos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Placas Cerâmicas para Revestimento – Classificação**. ABNT – NBR 13.817:1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Placas Cerâmicas para Revestimento – Especificações e métodos de ensaios**. ABNT – NBR 13.818:1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Placas Cerâmicas para Revestimento – Porcelanato**. ABNT - NBR 15.463:2013.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO – ANFACER. **Guia de assentamento de revestimento cerâmico**. 48 p. 2002.

BARBA, A., BELTRAN, V., FELIÚ, C., GARELA, J., GINEZ, F., SÁNCHEZ, E. & SANZ, V. Matérias-primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas. **Castellón: Instituto de Tecnologia Cerâmica**, p. 112 – 191, 1997.

BIFFI, G. **O grês porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego**. 2002.

CHATTERJEE, A., CHITWADGI, S., KULKARNI, M. & KAVIRAJ, A.K. Efeito da razão entre feldspatos sódicos e potássicos no desenvolvimento de fases e microestruturas de porcelanatos queimados. **Cerâmica Industrial**, p. 23-26, 2001.

CONCEIÇÃO, E.S. **Influência da distribuição granulométrica no empacotamento de matérias-primas na formulação de porcelânicos**. São Paulo, 2011. 105 p. Dissertação, Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

DONDI, M., ERCOLANI, G., MELANDRI, C., MINGAZZINI, C. & MARSIGLI, M. The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties. **Interceram**, v. 48, p. 75-83, 1999.

FREDEL, M.C. Grês Porcelanato. In: **EMC 5717 – Fundamentos da Engenharia de materiais 7**, 36p., 2002.

HAMANO, K., WU, Y.H., NAKAGAWA, Z. & HASEGAWA, M. Effect of grain size of quartz on mechanical strength of porcelain bodies. **Journal Ceramic Society of Japan**, v. 99, p. 149-153, 1991.

LLORENS, F.G. Matérias-primas fundentes para a fabricação de gres porcelanato. **Cerâmica Informação**, v.9, 2000.

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

MELLO, M.M. **Formulação e caracterização de massas de grês porcelanato preparadas a partir de matérias-primas naturais do Rio Grande do Norte com adição de chamote de telhas**. Natal, 2006. 136p. Dissertação, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

MENEZES R.R., CAMPOS, L. F., NEVES G.A. & FERREIRA H.C. Aspectos fundamentais da expansão por umidade: uma revisão Parte I: Aspectos históricos, causas e correlações. **Cerâmica**, v. 52, p. 1-14, 2006.

OLIVEIRA, A.P.N. Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos. **Cerâmica Industrial**, v.3, 1998.

SÁNCHEZ, E., GINÉZ, F., AGRAMUNT, J.V. & MONZÓ, M. Control de calidad de las arcillas empleadas en la fabricación de lós soportes de baldosas cerâmicas. **Anais da QUALICER'98**, 1998.

SANCHEZ, E., ORTS, M.J., GARCÍA-TEN, J. & CANTAVELLA, V. Efeito da Composição das Matérias-Primas Empregadas na Fabricação de Grês Porcelanato Sobre as Fases Formadas Durante a Queima e as Propriedades do Produto Final. **Cerâmica Industrial**, v.5, 2001.

SANCHEZ, E., GARCÍA-TEN, J., SANZ, V. & MORENO, A. Porcelain tile: Almost 30 years os steady scientific-technological evolution. **Ceramics International**, v. 36, p. 831-845, 2010.