



Universidade de Aveiro
2014

Departamento de Geociências

**Eliana Clara
Oliveira Da Silva**

**CONTROLO DE QUALIDADE DA MATÉRIA-PRIMA
AO PRODUTO FINAL NUMA UNIDADE FABRIL
CERÂMICA**



**Eliana Clara
Oliveira Da Silva**

**CONTROLO DE QUALIDADE DA MATÉRIA-PRIMA
AO PRODUTO FINAL NUMA UNIDADE FABRIL
CERÂMICA**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica, realizada sob a orientação científica da Doutora Carla Alexandra de Figueiredo Patinha, Técnica Superior da Universidade de Aveiro e co-orientação do Engenheiro Pedro Caldeira, Diretor Técnico da Margres.

o júri

presidente

Prof. Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha
professor catedrático do Departamento de Engenharia Geológica da Universidade de Aveiro

Doutora Maria Paula Da Silva Seabra
equiparada a investigadora auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutora Carla Alexandra Figueiredo Patinha
técnica superior da Universidade de Aveiro – Departamento de Geociências

agradecimentos

É de coração cheio que agradeço à minha família que, sempre à sua maneira, esteve cá para me apoiar. Aos meus avós, aos pais e à irmã, um muito obrigado por mais uma vez caminharem comigo na realização duma etapa importante da minha vida. Um especial beijinho para a 'mana', pela paciência e motivação sempre transmitida.

Ao professor Doutor Fernando Rocha pela disponibilidade e apoio, e à Doutora Carla Patinha pela sua perseverança, pela amiga que sempre foi e pela inspiração constante a ser uma boa profissional. A ambos, um sincero obrigado pelo que de si me deram ao longo deste trabalho.

À Margres agradeço pela oportunidade da realização do estágio curricular. Aqui conheci pessoas muito especiais. Ao Engenheiro Pedro Caldeira e à Engenheira Adelina Gonçalves agradeço pela indispensável cooperação neste trabalho, bem como pelo esclarecimento de dúvidas e pela prontidão imediata para ajudar. À Teresinha e à dona Edite reconheço a bondade de quem gosta do próximo e de quem está sempre de braços abertos. Senti que fiz parte da família Margres.

Queria também agradecer à Engenheira Denise Terroso, à Engenheira Cristina Sequeira e ao Doutor Nuno Durães pelo auxílio e disponibilidade prestados sempre que necessário. À Cristiana pela ajuda no laboratório de materiais geológicos e ainda a toda a equipa da secretaria do departamento de Geociências.

Com um abraço apertado, agradeço ainda àqueles que sempre estiveram lá. Aos amigos. Com um beijinho especial para os que mais me marcaram e acompanharam: Sara Ferreira, Joana Fernandes e Bruna Almeida.

Pela maneira como chegas e me sorris, tornando sempre tudo muito mais fácil, agradeço-te com o maior sorriso, também a ti, André.

palavras-chave

Matérias-primas cerâmicas, pavimento grés porcelânico, análise química e mineralógica, controlo estatístico do processo.

resumo

O estágio curricular realizado na empresa Margres teve como objetivo a aprendizagem e aplicação dos procedimentos de controlo de qualidade das matérias-primas, das pastas cerâmicas e do produto final.

A indústria cerâmica utiliza uma grande quantidade de matérias-primas na formulação das suas pastas. Estas podem ser plásticas, como as argilas e os caulinos, e não plásticas, como os feldspatos a dolomite e a areia. A preparação das pastas cerâmicas consiste fundamentalmente na combinação equilibrada destas matérias-primas, onde se pretende que o produto final tenha as características tecnológicas exigidas.

Por conseguinte, o presente trabalho surge ainda com o objetivo de estudar as características das matérias-primas usadas pela Margres no fabrico das suas pastas cerâmicas aquando da realização do estágio curricular: quatro argilas (A1, A2_T, A3_T e A4), dois caulinos (C1 e C2), três feldspatos (F1_T, F2_T e F3), uma dolomite (D1) e uma areia. Deste modo, nos laboratórios do departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, foram analisados e estudados parâmetros como: a cor, o teor de humidade, o rendimento, e a caracterização química e mineralógica (espectrometria de fluorescência de raios X e difração de raios X, respetivamente).

Por fim, realizou-se o controlo estatístico do processo (matérias-primas, pastas cerâmicas e produto final) para 2012 e 2013, a partir de dados cedidos pela Margres.

Os estudos realizados às matérias-primas permitem concluir que os teores dos principais óxidos estão de acordo com a mineralogia identificada, sendo as matérias-primas de maior interesse para a aplicação cerâmica a A1, A2_T, A4, C1 e F1.

Do tratamento estatístico dos dados resultantes dos ensaios de controlo de qualidade conclui-se que grande parte dos valores está de acordo com as especificações da empresa.

keywords

Ceramic raw materials, porcelain ceramic tile, chemical and mineralogical analysis, statistical process control.

abstract

The curricular internship at the company Margres aimed to learning and to apply the procedures for quality control of raw materials of the ceramic pastes and final product.

The ceramic industry uses a large amount of raw materials in the formulation of their pastes. These can be plastic, such as clays and kaolin, and non-plastic, as the feldspars dolomite and sand. The preparation of the ceramic pastes consists fundamentally in the balanced combination of these raw materials, where it is intended that the final product has the required technological characteristics.

Therefore, this work has also the goal of studying the characteristics of the raw materials used at Margres for the manufacture of ceramic paste during the completion of the curricular internship: four clays (A1, A2_T, A3_T and A4), two kaolin (C1 and C2), three feldspars (F1_T, F2_T and F3), one dolomite (D1) and one sand. Thus, in the laboratories of the Department of Geosciences at the University of Aveiro, were analysed and studied parameters such as: colour, moisture content, yield, and the chemical and mineralogical characterisation (X-ray fluorescence spectrometry and X ray diffraction, respectively).

Finally, the statistical process control (raw materials, ceramic paste and final product) for 2012 and 2013, according to the data provided by Margres.

The studies carried out on raw materials allow to conclude that the levels of the major oxides are according to the mineralogy identified, being the raw materials of greatest interest to the ceramic clays application the material A1 (in fraction <63µm), A2_T, A4, kaolin C1 and feldspar F1_T.

Statistical treatment of the data resulting from the quality control testes performed by Margres concluded that a large part of the values obtained are in accordance with the specifications of the company.

ÍNDICES

Índice

Índice	xv
Índice de figuras	xxi
Índice de figuras de anexos	xxv
Índice de tabelas	xxix
1. Introdução.....	3
1.1. Enquadramento e objetivos.....	3
1.2. Estrutura da tese	4
2. A empresa Margres.....	7
2.1. Apresentação da Grés Panaria Portugal S.A. – Divisão Margres	7
2.2. A Margres, breve introdução histórica.....	8
2.3. Localização	8
2.4. Descrição dos produtos	9
2.5. Integração na empresa Margres	9
3. Enquadramento teórico.....	13
3.1. Matérias-primas cerâmicas	13
3.1.1. Argilas e minerais das argilas.....	14
3.1.2. Fundentes.....	17
3.1.3. Inertes	19
3.2. Pastas cerâmicas.....	20
3.3. Produto acabado – Revestimento cerâmico para pavimento	21
3.3.1. Cerâmica, grés e grés porcelânico	21
3.3.2. Revestimentos cerâmicos – Ladrilhos cerâmicos.....	22
3.3.2.1. Classificação dos ladrilhos cerâmicos.....	23

3.4.	Processos gerais de produção	25
3.4.1.	Diferentes fases do processo de produção na Margres	26
4.	Métodos de análise laboratorial.....	31
4.1.	Métodos de análise laboratorial aplicados na UA	31
4.1.1.	Amostragem das matérias-primas	31
4.1.2.	Técnicas e métodos analíticos	32
4.1.2.1.	Determinação da percentagem de humidade	32
4.1.2.2.	Separação granulométrica por peneiramento via húmida	32
4.1.2.3.	Análise química – Espectrometria de fluorescência de raios X.....	33
4.1.2.4.	Análise mineralógica – Difração de raios X	34
4.2.	Métodos de análise laboratorial aplicados na Margres	36
4.2.1.	Matérias-primas.....	37
4.2.1.1.	Determinação da percentagem de humidade	38
4.2.1.2.	Determinação da percentagem de resíduo	38
4.2.1.3.	Determinação da percentagem de retração linear	38
4.2.1.4.	Determinação da percentagem de perda ao rubro	39
4.2.1.5.	Determinação da percentagem de absorção de água.....	40
4.2.1.6.	Determinação da resistência mecânica	40
4.2.1.7.	Aspeto visual após cozedura	41
4.2.2.	Pastas cerâmicas	41
4.2.2.1.	Determinação da densidade	42
4.2.2.2.	Determinação do resíduo	42
4.2.2.3.	Determinação da viscosidade.....	43
4.2.2.4.	Determinação da densidade aparente	43
4.2.2.5.	Controlo de cor (ΔE)	43
4.2.3.	Produto acabado	44

4.2.3.1.	Determinação das características geométricas	44
4.2.3.2.	Determinação da percentagem de absorção de água	45
4.2.3.3.	Determinação da resistência mecânica.....	45
4.2.3.4.	Determinação da resistência à abrasão profunda	46
4.2.3.5.	Determinação da resistência à abrasão superficial.....	46
4.2.3.6.	Determinação da resistência química.....	47
4.2.3.7.	Determinação da resistência às manchas	47
5.	Análise e interpretação dos resultados.....	51
5.1.	Resultados experimentais.....	51
5.1.1.	Argilas	51
5.1.1.1.	Determinação do teor de humidade.....	52
5.1.1.2.	Determinação do rendimento	52
5.1.1.3.	Caracterização química	53
5.1.1.4.	Caracterização mineralógica	56
5.1.1.5.	Discussão dos resultados	58
5.1.2.	Caulinos	60
5.1.2.1.	Determinação do teor de humidade.....	60
5.1.2.2.	Determinação do rendimento	61
5.1.2.3.	Caracterização química	61
5.1.2.4.	Caracterização mineralógica	63
5.1.2.5.	Discussão dos resultados	64
5.1.3.	Feldspatos	65
5.1.3.1.	Determinação do teor de humidade.....	66
5.1.3.2.	Determinação do rendimento	66
5.1.3.3.	Caracterização química	67
5.1.3.4.	Caracterização mineralógica	69

5.1.3.5.	Discussão dos resultados.....	70
5.1.4.	Dolomite.....	71
5.1.4.1.	Determinação do teor de humidade	72
5.1.4.2.	Determinação do rendimento	72
5.1.4.3.	Caracterização química	72
5.1.4.4.	Caracterização mineralógica	73
5.1.4.5.	Discussão dos resultados.....	74
5.1.5.	Areia	74
5.1.5.1.	Determinação do teor de humidade	75
5.1.5.2.	Determinação do rendimento	75
5.1.5.3.	Caracterização química	75
5.1.5.4.	Caracterização mineralógica	76
5.1.5.5.	Discussão dos resultados.....	77
5.2.	Conclusões	78
6.	Controlo estatístico dos processos.....	83
6.1.	Gráficos de barras	83
6.1.1.	Matérias-primas.....	83
6.1.1.1.	Argilas.....	83
6.1.1.2.	Caulino.....	94
6.1.1.3.	Feldspatos	99
6.1.1.4.	Areia.....	106
6.1.2.	Pastas cerâmicas	107
6.1.3.	Produto acabado	113
6.2.	Histogramas e <i>box plot</i>	116
6.2.1.	Matérias-primas.....	117
6.2.2.	Pastas cerâmicas	118

6.2.3. Produto acabado	120
6.3. Análise em Componentes Principais (ACP)	120
6.4. Conclusões	123
7. Considerações finais	129
Referências bibliográficas	135
Anexo I	143
Anexo II	157
Anexo III	175
Anexo IV	213
Anexo V	217
Anexo VI	229
Anexo VII	229

Índice de figuras

Figura 2.1 – Organograma ilustrativo das marcas Panariagroup Industrie Ceramiche S.P.A. (extraído de Declaração Ambiental da Margres, 2013).....	7
Figura 2.2 – Divisão Margres, em Ílhavo (fotografia da autora).....	9
Figura 3.1 - Representação esquemática de uma folha tetraédrica: a) tetraedro; b) folha tetraédrica (adap. de Gomes, 1988).....	15
Figura 3.2 - Representação esquemática de uma folha octaédrica: a) octaedro; b) folha octaédrica (adap. de Gomes, 1988).	15
Figura 3.3 - Modelo estrutural da caulinite (adap. GRIM, 1968).....	15
Figura 3.4 - Modelo estrutural da montmorilonite (adap. GRIM, 1968).....	16
Figura 3.5 - Modelo estrutural da ilite (adap. GRIM, 1968).	16
Figura 3.6 - Exemplo de alguns materiais cerâmicos produzidos na Margres: a) Chic; b) Cool; c) Extreme; d) Tecnica; e) Time (adapt. Catálogo Margrés 2013; sítio na internet). 25	
Figura 3.7 - Imagem ilustrativa dos moinhos de bolas (extraído de Baptista, 1992).	27
Figura 3.8 - Imagem ilustrativa de um atomizador (extraído de Baptista, 1992).....	27
Figura 3.9 - Esquema do processo de produção praticado na Margres (adapt. Declaração Ambiental Margres, 2010/2011).....	28
Figura 4.1 – Tulha com indicação dos três pontos de amostragem: P1, P2 e P3 (fotografia da autora).	31
Figura 4.2 - Amostras das matérias-primas estudadas (fotografia da autora).	32
Figura 4.3 – a) Agitador mecânico; b) Conjunto balde, funil e peneiro 63µm usado do processo de separação granulométrica via húmida; c) Balde com a fração <63µm (fotografias da autora).	33
Figura 4.4 -Esquema representativo da lei de Bragg (extraído de Oliveira, 2008).....	35
Figura 4.5 – a) Desagregação da amostra num almofariz de ágata; b) Tubos de ensaio com solução: amostra e água desionizada; c) Pipetagem da fração <2µm para as lâminas (fotografias da autora).	36
Figura 4.6 – Prensa do laboratório da Margres (fotografia da autora).	39

Figura 4.7 – Medição das pastilhas com o auxílio de um paquímetro (fotografia da autora).	39
Figura 4.8 – Esquema ilustrativo de um picnómetro: 1- picnómetro; 2- tampa; 3- orifício (extraído dos documentos de laboratório da Margres).....	43
Figura 4.9 - Esquema ilustrativo de uma Taça Ford: 1- Taça Ford; 2- orifício (extraído dos documentos de laboratório da Margres).....	43
Figura 4.10 – Cores no sistema L, a, b (extraído de Oliveira, 2008).	44
Figura 4.11 – Tensómetro: A – Esquema ilustrativo de um tensómetro: 1- Tensómetro; 2 – Apoios do tensómetro; 3 – Peça; 4 – Célula de carga (extraído dos documentos de laboratório da Margres) B - Tensómetro do laboratório de controlo de qualidade da Margres (fotografia da autora).	46
Figura 6.1 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres à argila A1, para 2012/2013.	86
Figura 6.2 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres à argila A2, para 2012/2013.	89
Figura 6.3 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres à argila A3, para 2012/2013.	91
Figura 6.4 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres à argila A4, para 2012/2013.	93
Figura 6.5 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres ao caulino C1, para 2012/2013.	97
Figura 6.6 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres ao caulino C2, para 2012/2013.	99
Figura 6.7 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres ao feldspato F1, para 2012/2013.	102
Figura 6.8 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres ao feldspato F2, para 2012/2013.	104
Figura 6.9 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres ao feldspato F3, para 2012/2013.	105
Figura 6.10 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres à AREIA, para 2012/2013.....	106

Figura 6.11 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres à pasta cerâmica B00, para 2012/2013.	110
Figura 6.12 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres à pasta cerâmica B75, para 2012/2013.	113
Figura 6.13 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres ao produto acabado, para 2012/2013.	116
Figura 6.14 – Projeção das variáveis MRc, AA, PR	121
Figura 6.15 – Projeção das variáveis MRc, AA, PR e RL no primeiro plano fatorial referente ao ano de 2013.	121
Figura 6.16 – Projeção dos indivíduos (matérias-primas e pastas cerâmicas) relativamente ao ano de 2012, no primeiro plano fatorial.	122
Figura 6.17 – Projeção dos indivíduos (matérias-primas e pastas cerâmicas) relativamente ao ano de 2013, no primeiro plano fatorial.	123

Índice de figuras de anexos

Figura A.I.1 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima A1.	145
Figura A.I.2 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima A2.	145
Figura A.I.3 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima A2' 145	145
Figura A.I.4 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima A3.	146
Figura A.I.5 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima A3' 146	146
Figura A.I.6 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima A3'' 146	146
Figura A.I.7 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima A4.	147
Figura A.I.8 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima C1.	147
Figura A.I.9 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima C2.	147
Figura A.I.10 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F1.	148
Figura A.I.11 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F1' 148	148
Figura A.I.12 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F2.	148
Figura A.I.13 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F2' 149	149
Figura A.I.14 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F3.	149
Figura A.I.15 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima D1.	149
Figura A.I.16 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima AREIA.	150
Figura A.I.17 - Análise DRX – fração < 63 µm, para a matéria-prima A1.	150
Figura A.I.18 - Análise DRX – fração < 63 µm, para a matéria-prima A2.	151
Figura A.I.19 - Análise DRX – fração < 63 µm, para a matéria-prima A2'	151
Figura A.I.20 - Análise DRX – fração < 63 µm, para a matéria-prima A3.	151
Figura A.I.21 - Análise DRX – fração < 63 µm, para a matéria-prima A3'	152
Figura A.I.22 - Análise DRX – fração < 63 µm, para a matéria-prima A3'' 152	152
Figura A.I.23 - Análise DRX – fração < 63 µm, para a matéria-prima A4.	152
Figura A.I.24 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima C1.	153
Figura A.I.25 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima C2.	153
Figura A.I.26 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F1.	153
Figura A.I.27 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F1' 154	154
Figura A.I.28 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F2.	154
Figura A.I.29 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F2' 154	154

Figura A.I.30 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F3.....	155
Figura A.I.31 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima D1.....	155
Figura A.I.32 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima AREIA.....	156
Figura A.III.1- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A1 para o 1º trimestre de 2012 e 2013.	177
Figura A.III.2- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A1 para o 2º trimestre de 2012 e 2013.	178
Figura A.III.3- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A1 para o 3º trimestre de 2012 e 2013.	179
Figura A.III.4- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A1 para o 4º trimestre de 2012 e 2013.	180
Figura A.III.5- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A2 para o 1º trimestre de 2012 e 2013.	181
Figura A.III.6- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A2 para o 2º trimestre de 2012 e 2013.	182
Figura A.III.7- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A2 para o 3º trimestre de 2012 e 2013.	183
Figura A.III.8- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A2 para o 4º trimestre de 2012 e 2013.	184
Figura A.III.9- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A3 para o 1º trimestre de 2012 e 2013.	185
Figura A.III.10- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A3 para o 2º trimestre de 2012 e 2013.	186
Figura A.III.11- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A3 para o 3º trimestre de 2012 e 2013.	187
Figura A.III.12- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima C1 para o 1º trimestre de 2012 e 2013.	189
Figura A.III.13- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima C1 para o 2º trimestre de 2012 e 2013.	190
Figura A.III.14- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima C1 para o 3º trimestre de 2012 e 2013.	191

Figura A.III.15 - Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima C1 para o 4º trimestre de 2012 e 2013.	192
Figura A.III.16- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F1 para o 1º trimestre de 2012 e 2013.	194
Figura A.III.17 - Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F1 para o 2º trimestre de 2012 e 2013.	195
Figura A.III.18- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F1 para o 3º trimestre de 2012 e 2013.	196
Figura A.III.19- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F1 para o 4º trimestre de 2012 e 2013.	197
Figura A.III.20 - Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F2 para o 1º trimestre de 2012 e 2013.	198
Figura A.III.21- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F2 para o 2º trimestre de 2012 e 2013.	199
Figura A.III.22 - Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F2 para o 3º trimestre de 2012 e 2013.	200
Figura A.III.23 - Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F2 para o 4º trimestre de 2012 e 2013.	201
Figura A.III.24 - Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F3 para o 2º trimestre de 2012 e 2013.	202
Figura A.III.25 - Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F3 para o 4º trimestre de 2012 e 2013.	203
Figura A.III.26 - Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima AREIA para o 1º trimestre de 2012 e 2013.	204
Figura A.III.27- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima AREIA para o 2º trimestre de 2012 e 2013.	204
Figura A.III.28- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima AREIA para o 3º trimestre de 2012 e 2013.	205
Figura A.III.29- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima AREIA para o 4º trimestre de 2012 e 2013.	205
Figura A.III.30 -Gráficos dos ensaios realizados à pasta cerâmica B00 para 2012 e 2013.	209

Figura A.III.31 - Gráficos dos ensaios realizados à pasta cerâmica B75 para 2012 e 2013.	212
Figura A.IV.1 - Precipitação mensal em Aveiro para 2012 e 2013.	215
Figura A.V.1 – Histogramas referentes aos ensaios à matéria-prima A1, para 2012 e 2013.	219
Figura A.V.2 – Histogramas referentes aos ensaios à matéria-prima A2, para 2012 e 2013.	220
Figura A.V.3 – Histogramas referentes aos ensaios à matéria-prima C1, para 2012 e 2013.	221
Figura A.V.4 – Histogramas referentes aos ensaios à matéria-prima F1, para 2012 e 2013.	222
Figura A.V.5 – Histogramas referentes aos ensaios à matéria-prima F2, para 2012 e 2013.	223
Figura A.V.6 – Histogramas referentes aos ensaios à matéria-prima AREIA, para 2012 e 2013.....	224
Figura A.V.7 – Histogramas referentes aos ensaios à pasta cerâmica B00, para 2012 e 2013.....	226
Figura A.V.8 – Histogramas referentes aos ensaios à pasta cerâmica B75, para 2012 e 2013.....	227
Figura A.VI.1 - <i>Box plot</i> referentes aos ensaios realizados às argilas, para 2012 e 2013..	230
Figura A.VI.2 - <i>Box plot</i> referentes aos ensaios realizados aos caulinos, para 2012 e 2013.	231
Figura A.VI.3 - <i>Box plot</i> referentes aos ensaios realizados aos feldspatos, para 2012 e 2013.....	232
Figura A.VI.4 - <i>Box plot</i> referentes aos ensaios realizados à AREIA, para 2012 e 2013.	233
Figura A.VI.5 - <i>Box plot</i> referentes aos ensaios realizados às pastas cerâmicas, para 2012 e 2013.....	235

Índice de tabelas

Tabela 3.1 - Identificação das matérias-primas cerâmicas usadas na Margres à data do estágio.....	13
Tabela 3.2 - Normas de ensaio de ladrilhos cerâmicos da série da NP EN ISO 10545.	23
Tabela 3.3 - Classificação dos ladrilhos segundo a norma NP EN 14411:2012.	24
Tabela 4.1 - Plano de controlo do processo de fabrico das matérias-primas: argilas, caulinos e feldspatos.....	37
Tabela 4.2 – Plano de controlo do processo de fabrico da matéria-prima areia.....	37
Tabela 4.3 - Plano de controlo do processo de fabrico da matéria-prima dolomite.....	37
Tabela 4.4 - Plano de controlo das pastas cerâmicas.....	41
Tabela 4.5 - Plano de controlo do processo de fabrico do produto acabado.	44
Tabela 4.6 – Classificação do ensaio à resistência química	47
Tabela 4.7 – Classificação da resistência às manchas.....	47
Tabela 5.1 - Divisão das amostras de argila, tendo em conta a cor.....	52
Tabela 5.2 - Determinação do teor de humidade nas amostras de argila.	52
Tabela 5.3 – Determinação da percentagem de rendimento nas amostras de argila.	53
Tabela 5.4 – Composição química em elementos maiores e menores das argilas estudadas, expressa em percentagem.	54
Tabela 5.5 – Composição química em elementos vestigiais das argilas estudadas, expressa em ppm.	55
Tabela 5.6 - Composição química em elementos terras raras das argilas estudadas, expressa em ppm.	56
Tabela 5.7 – Percentagem de minerais identificados nas argilas, na fração total.....	57
Tabela 5.8 - Percentagem de minerais identificados nas argilas, na fração <63µm.....	57
Tabela 5.9 - Percentagem de minerais identificados nas argilas, na fração <2µm.....	58
Tabela 5.10 – Divisão das amostras de caulino, tendo em conta a cor.	60
Tabela 5.11 – Determinação do teor de humidade nas amostras de caulino.	61
Tabela 5.12 – Determinação da percentagem de rendimento nas amostras de caulino.....	61
Tabela 5.13 – Composição química em elementos maiores e menores dos caulinos estudados, expressa em percentagem.	62

Tabela 5.14 - Composição química em elementos vestigiais dos caulinos estudados, expressa em ppm.	62
Tabela 5.15 – Composição química em elementos terras raras dos caulinos estudados, expressa em ppm.	63
Tabela 5.16 – Percentagem de minerais identificados nos caulinos, na fração total.	63
Tabela 5.17 - Percentagem de minerais identificados nos caulinos, na fração <63µm.....	64
Tabela 5.18 - Percentagem de minerais identificados nos caulinos, na fração <2µm.....	64
Tabela 5.19 - Divisão das amostras de feldspato, tendo em conta a cor.	65
Tabela 5.20 – Determinação do teor de humidade nas amostras de feldspato.	66
Tabela 5.21 – Determinação da percentagem de rendimento nas amostras de feldspato. ..	66
Tabela 5.22 – Composição química em elementos maiores e menores dos feldspatos estudados, expressa em percentagem.	68
Tabela 5.23 – Composição química em elementos vestigiais dos feldspatos estudados, expressa em ppm.	68
Tabela 5.24 – Composição química em elementos terras raras dos feldspatos estudados, expressa em ppm.	69
Tabela 5.25 - Percentagem de minerais identificados nos feldspatos, na fração total.	70
Tabela 5.26 - Percentagem de minerais identificados nos feldspatos, na fração <63µm....	70
Tabela 5.27 - Percentagem de minerais identificados nos feldspatos, na fração <2µm.....	70
Tabela 5.28 – Divisão da amostra de dolomite, tendo em conta a cor.	72
Tabela 5.29 – Determinação do teor de humidade na amostra de dolomite.	72
Tabela 5.30 – Determinação da percentagem de rendimento na amostra de dolomite.	72
Tabela 5.31- Composição química da dolomite estudada, expressa em percentagem.	73
Tabela 5.32 – Composição química da dolomite estudada, expressa em ppm.	73
Tabela 5.33 – Composição química dos elementos terras raras da dolomite estudada, expressa em ppm.	73
Tabela 5.34 - Percentagem de minerais identificados na dolomite, na fração total.	74
Tabela 5.35 - Percentagem de minerais identificados na dolomite, na fração <63µm.	74
Tabela 5.36 - Divisão da amostra de areia, tendo em conta a cor.	74
Tabela 5.37 - Determinação do teor de humidade na amostra de areia.....	75
Tabela 5.38 - Determinação da percentagem de rendimento na amostra de areia.	75
Tabela 5.39- Composição química da areia estudada, expressa em percentagem.	76

Tabela 5.40 - Composição química em elementos vestigiais da areia estudada, expressa em ppm.	76
Tabela 5.41 – Composição química dos elementos terras raras da areia estudada, expressa em ppm.	76
Tabela 5.42 - Percentagem de minerais identificados na areia, na fração total.....	77
Tabela 5.43 - Percentagem de minerais identificados na areia, na fração <63µm.	77
Tabela 5.44 - Percentagem de minerais identificados na areia, na fração <2µm.	77
Tabela 6.1 – Intervalo de valores com mais observações para cada ensaio às matérias-primas.	117
Tabela 6.2 – Medianas dos valores obtidos para cada ensaio às matérias-primas.	118
Tabela 6.3 – Intervalo de valores com mais observações para cada ensaio às pastas cerâmicas.	119
Tabela 6.4 - Medianas dos valores obtidos para cada ensaio às pastas cerâmicas.	119
Tabela 6.5 – Autovalor, % da variância total, autovalor acumulado para as matérias-primas e pastas cerâmicas, 2012.....	120
Tabela 6.6 – Autovalor, % da variância total, autovalor acumulado para as matérias-primas e pastas cerâmicas, 2013.....	120
Tabela 6.7 – Componentes principais para as variáveis analisadas, 2012.	121
Tabela 6.8 – Componentes principais para as variáveis analisadas, 2013.	121

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução

A presente dissertação de mestrado surge como elemento final de avaliação no âmbito da unidade curricular Dissertação/Projeto/Estágio, que se enquadra no último ano de mestrado em Engenharia Geológica, ministrado na Universidade de Aveiro (UA). Tem como finalidade abordar as atividades que foram realizadas na empresa de acolhimento, a Margres, bem como na instituição de ensino, a UA. A opção de realizar um estágio surge com o intuito de ter contacto com uma realidade distinta da vida académica e com o objetivo de ficar mais bem preparada para a integração no mercado de trabalho.

1.1. Enquadramento e objetivos

O estágio teve a duração de cerca de seis meses, tendo início a 14 de janeiro de 2014 e tendo terminado a 30 de junho do mesmo ano. Como referido acima, o estágio decorreu na empresa Grés Panaria Portugal S.A. - Divisão Margres, em Ílhavo, mais precisamente no laboratório de controlo de qualidade da mesma, com a coordenação do Engenheiro Pedro Caldeira. Por outro lado, nos laboratórios do departamento de Geociências, na UA, procedeu-se ao estudo das matérias-primas cerâmicas usadas na empresa, com o apoio e acompanhamento do Doutor Fernando Rocha e orientação da Doutora Carla Patinha.

A escolha da realização do estágio curricular na empresa Grés Panaria Portugal S.A. – Divisão Margres, deveu-se ao fato de esta ser uma multinacional de renome, com grande importância na atividade de comércio que desempenha, nomeadamente ladrilhos em grés porcelânico e esmaltado. Assim, a Margres é uma empresa de excelência tanto a nível nacional como internacional, sendo por isso digna da minha eleição para desenvolver o meu estágio curricular, e as minhas competências a nível profissional.

Este trabalho tem como finalidade ser um documento de suporte teórico às atividades que foram desenvolvidas ao longo do estágio (tanto na Margres, como na Universidade de Aveiro). O objetivo que desde o início norteou o trabalho corresponde à aprendizagem e aplicação dos procedimentos de controlo de qualidade da matéria-prima ao produto final, com possibilidade de inferir acerca de prováveis problemas advindos do decorrer do processo, bem como tentar encontrar sugestões para a resolução dos mesmos.

1.2. Estrutura da tese

Este documento encontra-se estruturado em sete capítulos distintos:

- O primeiro corresponde à introdução do trabalho realizado, aos objetivos pretendidos e às atividades desenvolvidas no mesmo;
- O segundo capítulo corresponde à apresentação da empresa onde foi realizado o estágio curricular. Neste, faz-se uma breve descrição histórica e apresenta-se a sua localização e descrição dos seus produtos;
- No capítulo três apresenta-se o enquadramento teórico do trabalho. Tendo como base as principais etapas do processo produtivo da Margres, indicam-se os conceitos fundamentais acerca das matérias-primas, das pastas cerâmicas e do produto final;
- O quarto capítulo descreve os métodos de análise laboratorial executados na UA e os ensaios de controlo de qualidade na Margres. No primeiro caso, explica-se como se procedeu à amostragem das matérias-primas, bem como as técnicas e métodos analíticos usados. No segundo, descrevem-se os ensaios que permitem realizar o controlo de qualidade das matérias-primas, pastas cerâmicas e produto final;
- A análise e interpretação dos resultados obtidos do estudo das matérias-primas apresentam-se no capítulo cinco;
- O capítulo seis diz respeito ao controlo estatístico dos processos. Neste, são tratados os dados obtidos e gentilmente cedidos pela Margres, a partir da realização dos ensaios de controlo de qualidade às matérias-primas, pastas cerâmicas e produto final, para os anos 2012 e 2013;
- Por fim, no capítulo sete, apresentam-se as conclusões gerais do trabalho.

Capítulo 2

A EMPRESA MARGRES

2. A empresa Margres

Neste capítulo apresenta-se a empresa onde foi realizado o estágio. Este foi escrito tendo como base a documentação interna da empresa, nomeadamente a declaração ambiental (2013), o manual de boas práticas e o manual de acolhimento. Procedeu-se ainda à consulta de bibliografia referente à Margres, como complemento aos documentos anteriores.

2.1. Apresentação da Grés Panaria Portugal S.A. – Divisão Margres

A Grés Panaria Portugal é uma empresa que pertence ao grupo Panariagroup Industrie Ceramiche S.P.A. que, em Portugal, tem duas divisões: a Love Tiles, em Aveiro, e a Margres, em Ílhavo (figura 2.1).

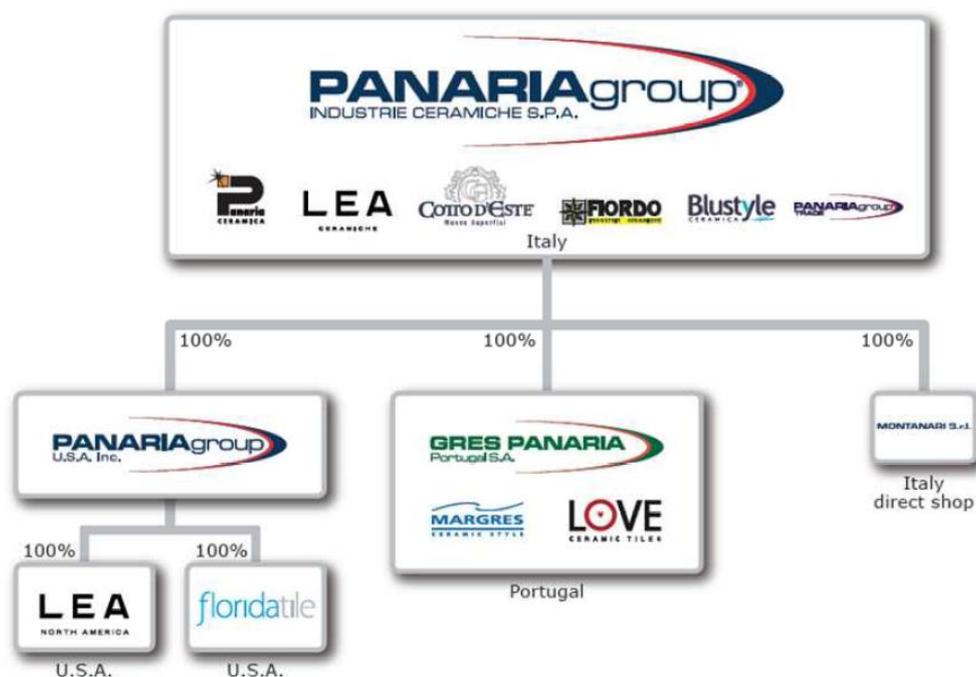


Figura 2.1 – Organograma ilustrativo das marcas Panariagroup Industrie Ceramiche S.P.A. (extraído de Declaração Ambiental da Margres, 2013).

Com o objetivo de dar a conhecer a empresa, serão aqui expostos os seus principais marcos históricos, bem como a sua localização e breve descrição dos seus produtos. Por fim, será ainda abordada a forma como ocorreu a minha integração na empresa.

2.2. A Margres, breve introdução histórica

Foi na década de 80 que começou a ser escrita a história da Margres inicialmente denominada por Maronagrês – Pavimentos Porcelânicos Limitada. Esta é uma empresa do distrito de Aveiro, fundada em 1981, com o intuito de produzir artigos porcelânicos e afins, e promover o seu comércio nacional e internacional. Atualmente, a Margres dedica-se à produção de pavimento e revestimento em grés porcelânico, sendo líder de mercado em Portugal nos produtos de alta gama e luxo.

A empresa começou desde cedo a adquirir certificados de produto por entidades reconhecidas como a CERTIF¹ e a CSTB².

Em 2000, o sistema de gestão de qualidade foi certificado pela APCER³, segundo a norma NP EN ISO 9001:1995 e, em 2003, volta a ser certificado pela mesma entidade, segundo a norma NP EN ISO 9001:2000.

Em 2006, registam-se dois marcos históricos de grande importância para a empresa: 1) o registo no EMAS⁴; 2) a fusão por incorporação da Novagrés, que em 2008, passa a ser denominada de Divisão Love Tiles.

Por fim, em 2009, ocorre a transição do sistema de gestão da qualidade para a norma NP EN ISO 9001:2008.

2.3. Localização

A empresa localiza-se a norte de Portugal, no distrito de Aveiro. Tem sede na Chousa Nova, em Ílhavo, onde está implementada a fábrica (figura 2.2).

Importa referir que o distrito de Aveiro é caracterizado por um acentuado grau de industrialização com tradições cerâmicas e revestimentos a grés.

¹CERTIF - Associação para a Certificação do Produto.

²CSTB - Centre Scientifique et Technique du Bâtiment – França.

³APCER - Associação Portuguesa de Certificação.

⁴EMAS – Sistema Comunitário de Ecogestão e Auditoria.



Figura 2.2 – Divisão Margres, em Ílhavo (fotografia da autora).

2.4. Descrição dos produtos

Os materiais produzidos na Margres são ladrilhos em grés porcelânico e esmaltado, numa gama completa de formatos (desde 20x20cm a 60x120cm), superfícies, decorações e peças especiais. Como características que definem a identidade das peças da Margres, importa referir a sua elevada resistência à abrasão e a agentes químicos, bem como elevada dureza superficial, absorção de água praticamente nula, elevada resistência mecânica e elevada resistência a choques térmicos. Para além de todas estas características, ainda lhes são associadas a beleza das pedras naturais e a facilidade de manutenção e limpeza.

2.5. Integração na empresa Margres

Numa primeira fase, a integração ocorreu por intermédio do Engenheiro Pedro Caldeira, diretor técnico da Margres. A sua função nesta etapa inicial correspondeu à realização de uma visita guiada às instalações da empresa, mais precisamente à parte da produção. Assim, foram percorridos os vários setores, realizando algumas apresentações e explicações a respeito das atividades desenvolvidas em cada etapa do processo de fabrico dando, contudo, mais ênfase aos locais considerados de mais interesse para a realização das minhas funções na empresa, nomeadamente os procedimentos de controlo de qualidade, desde as matérias-primas até ao produto final.

Os funcionários em geral mostraram-se sempre muito disponíveis para auxiliar no que fosse necessário. A Engenheira Adelina Gonçalves e as técnicas de laboratório Teresa Marques e Edite Santos tiveram, desde o início, um papel preponderante, quer na minha integração na empresa, nomeadamente no laboratório de controlo de qualidade, quer no acompanhamento de todos os ensaios realizados e, ainda, o esclarecimento de todo o tipo de dúvidas que foram surgindo ao longo do estágio. Assim, foi feito o acompanhamento de todas as atividades desenvolvidas no laboratório de controlo de qualidade e na linha de produção. No entanto, com maior acompanhamento no primeiro caso, sempre com a finalidade de atingir os objetivos almejados pelos orientadores e pela empresa.

Capítulo 3

ENQUADRAMENTO TEÓRICO

3. Enquadramento teórico

O processo de fabrico cerâmico começa com a seleção das matérias-primas, que devem constituir a pasta cerâmica, que por sua vez vai dar lugar às peças cerâmicas. Deste modo, nesta secção, pretende-se esclarecer numa perspetiva teórica, os principais conceitos referentes a estas temáticas.

3.1. Matérias-primas cerâmicas

A seleção das matérias-primas a introduzir no processo de fabrico cerâmico é baseada nas características que se pretende que o produto final assuma. Deste modo, é importante proceder-se à caracterização das matérias-primas, sendo relevante conhecer principalmente a sua composição química e mineralógica, o seu comportamento no processo de fabrico e as propriedades que conferem ao produto acabado.

De um modo geral, as matérias-primas cerâmicas classificam-se em plásticas e não plásticas. As plásticas, correspondem essencialmente a misturas de minerais argilosos (argilas, caulinos e outros filossilicatos), enquanto as não plásticas são constituídas por fundentes e inertes. Baptista *et al.* (1992), referem que é comum dividirem-se as matérias-primas para o fabrico de cerâmicos argilosos em três grupos: 1) material argiloso; 2) fundentes e 3) inertes.

Aquando da realização do estágio, estavam a ser usadas como matérias-primas, na Margres, quatro tipos distintos de argila (A1, A2_T, A3_T e A4), dois de caulino (C1 e C2), três de feldspato (F1_T, F2_T e F3), um de dolomite (D1) e outro de areia (tabela 3.1).

Tabela 3.1 - Identificação das matérias-primas cerâmicas usadas na Margres à data do estágio.

	Matérias-primas da Margres										
	Argilas				Caulinos		Feldspatos			Dolomite	Areia
	A1	A2 _T	A3 _T	A4	C1	C2	F1 _T	F2 _T	F3	D1	
Material argiloso		x				x					
Fundentes								x		x	
Inertes											x

3.1.1. Argilas e minerais das argilas

Desde cedo que o Homem começou a tirar partido da argila como matéria-prima, uma vez que se encontra de forma abundante na natureza. Esta corresponde a um produto geológico de ocorrência generalizada que constitui matéria-prima básica para o fabrico de diversos produtos industriais, de entre muitos os cerâmicos (Gomes, 2002).

A aplicação de argila na cerâmica deve-se à plasticidade que esta possui quando misturada com água. Esta propriedade deve-se ao facto desta conter certos filossilicatos hidratados de alumínio, magnésio, ferro, etc., chamados de minerais das argilas. No entanto, nem só destes minerais é formada uma argila. Associado aos minerais argilosos podem ocorrer outros que não o são, como: quartzo, feldspatos, micas, óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro, óxidos de titânio e gesso, dolomite, etc. (Baptista *et al.*, 1992).

O termo argila é usado comumente num sentido amplo a fim de simplificar definições muito complexas. O conceito de argila que reúne mais consenso é o que considera a argila como sendo um produto natural terroso que apresenta geralmente comportamento plástico, constituído por componentes de grão muito fino ($<2\mu\text{m}$) e facilmente dispersáveis em água, entre os quais se destacam, por serem fundamentais, os tais minerais argilosos, mencionados acima, os quais são essencialmente filossilicatos compostos basicamente por sílica, alumina e água (Gomes, 2002). A argila desenvolve, quase sempre plasticidade em meio húmido, endurecendo depois de seca e mais ainda depois de cozida (Velho, 2005).

O estudo das argilas passa necessariamente pelo estudo dos minerais argilosos. Os mais comuns são constituídos por folhas tetraédricas (T) de sílica (figura 3.1) e octaédricas (O) de alumina e, com menor frequência, de magnésio e ferro (figura 3.2). As folhas tetraédricas e octaédricas partilham entre si oxigénios, formando camadas de dois tipos fundamentais, os quais definem dois grandes grupos de filossilicatos (Baptista *et al.*, 1992). As camadas formadas pela ligação de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica originam filossilicatos do tipo 1:1 (T:O), enquanto as camadas formadas pela ligação de uma folha octaédrica intercalada entre duas folhas tetraédricas originam filossilicatos do tipo 2:1 (T:O:T). Os cristais dos minerais argilosos resultam do empilhamento de camadas, que se ligam entre si, através de ligações de hidrogénio e catiões intercalares.

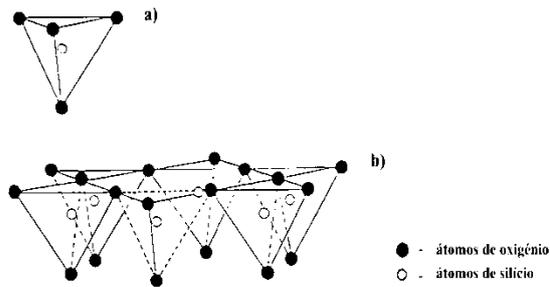


Figura 3.1 - Representação esquemática de uma folha tetraédrica: a) tetraedro; b) folha tetraédrica (adap. de Gomes, 1988).

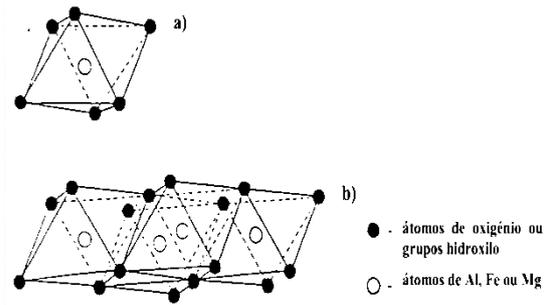


Figura 3.2 - Representação esquemática de uma folha octaédrica: a) octaedro; b) folha octaédrica (adap. de Gomes, 1988).

A caulinite apresenta uma unidade estrutural do tipo 1:1 (T:O), sendo que a fórmula estrutural da respetiva célula unitária, $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, corresponde à composição aproximada em percentagem ponderal de óxidos: Al_2O_3 – 39,5%, SiO_2 – 46,54%, H_2O – 13,96% (Velho, 2005).

Os minerais do grupo da caulinite possuem a estrutura mais estável dos minerais argilosos. Nestes, são raras as substituições iónicas devido à sua baixa capacidade de troca catiónica uma vez que se tratam de redes muito estáveis, com pequena distância reticular (fraca adsorção superficial). Deste modo, as argilas ricas em minerais deste tipo serão argilas muito estáveis a temperaturas elevadas, ou seja, argilas refratárias.

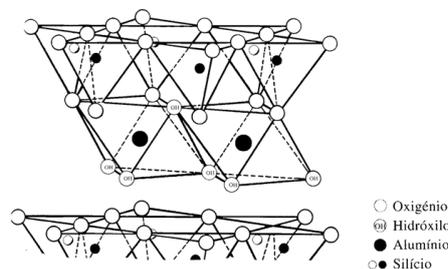


Figura 3.3 - Modelo estrutural da caulinite (adap. GRIM, 1968).

O grupo da montmorilonite, também conhecido por grupo das esmectites, apresenta camadas estruturais do tipo 2:1 (T:O:T).

A montmorilonite apresenta-se sob a forma de placas finíssimas e irregulares. Os minerais deste grupo são caracterizados por apresentar uma elevada absorção molecular de água (grande expansibilidade) que conduz a elevadas variações volumétricas e uma elevada

capacidade de permuta catiónica. Este tipo de argilas pode ser utilizado em quantidades muito baixas para aumentar a plasticidade de uma pasta.

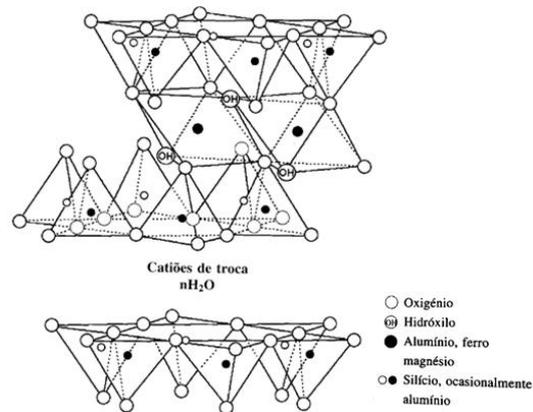


Figura 3.4 - Modelo estrutural da montmorilonite (adap. GRIM, 1968).

O grupo da ilite, também conhecido por grupo das micas argilosas, apresenta camadas estruturais do tipo 2:1 (T:O:T), à semelhança do grupo da montmorilonite. Os cátions Na^+ , Ca^{2+} ou NH_4^+ estabelecem a ligação entre as camadas estruturais. A sua estrutura é semelhante à da moscovite, embora com um alto grau de substituição.

Do ponto de vista cerâmico, a ilite é a mica mais importante, sendo também o mineral mais abundante nas argilas das nossas latitudes (Baptista *et al.*, 1992). Esta está habitualmente presente na maioria das argilas utilizadas no fabrico de pavimentos e revestimentos cerâmicos.

Os minerais deste grupo caracterizam-se pela baixa capacidade de troca iónica e ausência de expansibilidade intercristalina.

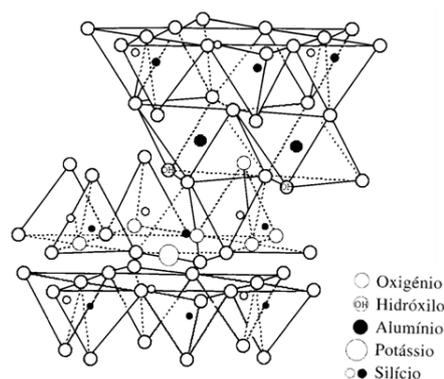


Figura 3.5 - Modelo estrutural da ilite (adap. GRIM, 1968).

Características como a forma, o tamanho e também a carga residual geralmente negativa dos minerais das argilas, permitem que estas tenham, quando em contacto com a água, propriedades que o homem conhece há milénios e que tem vindo a melhorar com aditivos convenientes, conhecidos por desfloculantes (hidróxido, carbonato, silicato e fosfato de sódio e de amónio, etc.). Quantidades de água na ordem de 20 a 30%, conferem às argilas a já citada plasticidade (Baptista *et al.*, 1992).

Caulino

O caulino é uma argila especial, sendo o seu principal constituinte a caulinite (figura 3.3). Este apresenta cor branca ou quase branca, que permanece branca ou ainda mais branca após secagem e cozedura (Gomes, 2002), tem baixa plasticidade e alta refratariedade, sendo por isso uma importante matéria-prima na cerâmica.

Num mesmo depósito de caulino, é comum encontrarem-se variações de brancura, bem como diferentes granulometrias das partículas e ainda variação do teor de impurezas. Como tal, é comum proceder-se à aplicação de processos de refinação ou concentração e beneficiação. No estado bruto, o caulino apresenta um alto teor em sílica e uma granulometria grossa. Quando lavado, a sua composição mineralógica varia, apresentando a caulinite como mineral argiloso predominante, bem como a presença de outros minerais como a ilite, misturas de ilite-montmorilonite, entre outros.

O seu uso nas pastas cerâmicas pode estar relacionado com a necessidade de aumentar a sua temperatura de cozedura ou com a necessidade de tornar a pasta o mais branco possível. O caulino é uma matéria-prima branca, como já referido, ou amarela (quando contém impurezas ferruginosas). Os óxidos de ferro e de titânio nos caulinos atuam como contaminantes, dando uma tonalidade acinzentada, avermelhada e acastanhada, desvalorizando o caulino (Velho, 2005). Os compostos de ferro presentes em argilas e caulinos são responsáveis pela cor verificada após cozedura. Deste modo, os caulinos deverão ter um teor em ferro inferior a 1% para dar origem a cor branca após cozedura.

3.1.2. Fundentes

O objetivo da cozedura é essencialmente conferir aos produtos resistência mecânica, dureza e outras qualidades necessárias ao seu uso. Surge assim a necessidade de introduzir fundentes à composição das pastas cerâmicas.

Por definição, os fundentes são compostos, geralmente minerais, que fundem a temperaturas relativamente baixas, originando uma fase líquida mais ou menos reativa, cuja tensão superficial promove a aproximação entre as partículas que não fundiram. Durante o arrefecimento, o líquido que rodeia as partículas torna-se num vidro e promove a sua ligação e, conseqüente consolidação dos produtos (Baptista *et al.*, 1992).

Os fundentes podem ser compostos de: a) metais alcalinos e b) metais alcalino-terrosos. No primeiro caso, os mais importantes e vulgares na natureza são os feldspatos alcalinos, sendo estes silicatos de alumínio. Quanto aos segundos, os mais utilizados são a calcite (CaCO_3) e a dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), sendo relevante ter em atenção que estes libertam CO_2 no forno, e como tal não se devem usar em quantidade em monocozedura.

A atividade dos fundentes é tanto mais eficaz quanto menor for o tamanho dos seus grãos. Neste caso, a ação dos fundentes está intimamente ligada à presença de potássio, sódio, magnésio, cálcio, etc. sendo, por isso, que certos minerais das argilas que incorporam particularmente K e Mg na sua estrutura, têm especiais aptidões para funcionar como originadores de fases líquidas no interior dos corpos cerâmicos, como é o exemplo da ilite (Baptista *et al.*, 1992).

Como já referido na tabela 1, os fundentes usados na Margres são feldspatos e dolomite.

Feldspatos

Os feldspatos fazem parte de um grupo importante de minerais constituintes das rochas, sendo um dos minerais principais ou essenciais da maioria das rochas ígneas. São minerais incolores ou brancos, cinzentos, rosados ou verdes, com brilho vítreo e nacarado nas faces de clivagem.

Os feldspatos são aluminossilicatos de sódio (Na), potássio (K) e cálcio (Ca) (e, mais raramente, de Ba). Os que constituem composição química intermédia entre Na e K são designados feldspatos alcalinos, enquanto que os que possuem composição química intermédia entre Na e Ca são designados feldspatos sódico-cálcicos ou plagioclases.

No que diz respeito à sua aplicação na indústria cerâmica o feldspato é, logo a seguir à argila, o segundo componente mais importante na formulação das pastas cerâmicas. Este funde a uma temperatura inferior ao quartzo e à argila, rodeando as partículas destas matérias-primas e unindo-as através da tensão superficial. A indústria cerâmica prefere a utilização de feldspato-K porque este funde incongruentemente durante um intervalo

grande de temperatura, o que permite facilmente a libertação dos componentes gasosos, verificando-se pequenas deformações do corpo cerâmico durante o cozimento (Velho, 2005).

Dolomite

A dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) é o mineral predominante do dolomito. Este apresenta-se num plano secundário em relação ao calcário. A grande diferença entre ambos é que o calcário é constituído por mais de 90% de calcite, CaCO_3 , enquanto o dolomito pode ocorrer com todas as outras composições intermédias.

As análises químicas dos dolomitos revelam para além dos componentes principais Mg e Ca, sílica, óxidos de ferro e outros componentes menores. A composição química tipo do dolomito pode ser a seguinte: FeO - 0,22%, MnO - 0,09%, MgO - 21,2%, CaO - 31,27%, e CO_2 - 47,22% (Velho, 2005). Deste modo, a dolomite é um carbonato de cálcio e magnésio muito utilizado na cerâmica para a introdução nas pastas de CaO e MgO.

O uso da dolomite na cerâmica é importante devido a fatores como: redução da tendência da massa vítrea para a desvitrificação, inibição do ataque químico por gases da atmosfera e aumento da resistência à fratura do vidro, provocada pelo choque térmico.

3.1.3. Inertes

Com o objetivo de evitar retrações excessivas na secagem e na cozedura das pastas cerâmicas argilosas, é necessário usarem-se compostos que sejam pouco reativos às temperaturas habituais de cozedura. A estes compostos é atribuída a designação de inertes (ou também desengordurantes ou antiplásticos). Estes contrariam a plasticidade que os minerais das argilas dão às pastas, que não deverá ser muito excessiva e conferem maior resistência mecânica em verde.

O inerte mais utilizado é o quartzo (SiO_2), sob a forma de areia. O quartzo é muito abundante na natureza, aparecendo normalmente nas argilas e sendo o constituinte principal das areias, sendo através destas que geralmente se introduz quartzo nas pastas cerâmicas. Este é muito importante no que diz respeito ao controlo da expansão térmica, sendo um constituinte habitual das pastas argilosas.

Importa também referir que a designação de inerte que comumente é atribuída ao quartzo, não é a mais correta, não só porque este tem ação benéfica na conformação e

secagem, como também porque pode reagir durante a cozedura, tornando-se assim quimicamente ativo (Baptista *et al.*, 1992).

Areia

Apesar de ser considerada uma matéria-prima sem grande interesse e de baixo valor económico, as areias são de uma importância fundamental, não só para o setor da construção civil e indústria vidreira, mas também na indústria cerâmica.

As areias tendem a ser maioritariamente constituídas por quartzo (mineral mais resistente química e mecanicamente), mas também por feldspatos, micas, matéria orgânica, matéria carbonosa e minerais pesados. O contaminante mais importante das areias e que limita as suas aplicações é o ferro, sob a forma de óxidos e hidróxidos (Velho, 2005).

Como referido anteriormente, o quartzo é o inerte mais usado, sob a forma de areia. Nos corpos cerâmicos a temperaturas superiores a 1050°C, o quartzo intervém nas reações químicas, dissolvendo-se na fase líquida formada e reagindo com outros componentes da pasta formando aluminossilicatos. O quartzo livre aumenta a refratariedade da pasta, diminui a plasticidade, diminui a retração na secagem (o que se reflete num menor risco de aparecimento de fissuras melhorando a secagem), aumenta a resistência mecânica em verde e em seco, reduz a retração e a porosidade das peças cozidas.

A sílica fundida, ao arrefecer, torna-se uma substância amorfa que apresenta todas as características de um vidro.

3.2. Pastas cerâmicas

A preparação da pasta cerâmica consiste fundamentalmente na combinação equilibrada de matérias-primas plásticas e não plásticas, sendo a sua composição essencial para obter um produto final de qualidade, isto é, pretende-se que o produto final tenha as características tecnológicas exigidas.

Com vista a tentar inferir acerca do possível comportamento das pastas cerâmicas, é necessário conhecer bem todos os seus componentes, quer do ponto de vista químico (tipo e teor de elementos químicos), quer mineralógico (minerais argilosos e não argilosos existentes), e a influência destes no seu comportamento durante o processo de fabrico e nas propriedades que conferem ao produto acabado.

A produção das pastas cerâmicas na Margres descreve-se por uma fase inicial, onde as matérias-primas são devidamente doseadas e são conduzidas até aos moinhos por telas transportadoras. Como resultado do processo de moagem, obtém-se uma pasta, designada na indústria cerâmica por barbotina⁵. Assim, a barbotina é uma suspensão aquosa de partículas sólidas das matérias-primas, que se encontram dispersas (desfloculadas). A barbotina é depois atomizada⁶, dando origem a um pó granulado que é armazenado em silos para satisfazer as etapas de produção seguintes.

3.3. Produto acabado – Revestimento cerâmico para pavimento

A palavra cerâmica tem origem do termo grego *Keramiké* e designa o trabalho de execução de louça de barro, utilizando a argila (Infopédia, 2014). Assim, denomina-se por cerâmica o conjunto de atividades destinadas à elaboração de toda a espécie de objetos, com barros de qualquer classe, decorados ou não, utilizando-se a propriedade que possui a argila de se moldar facilmente no estado de barro (em húmido), adquirindo dureza à medida que avança a sua secagem ou por efeito da cozedura.

3.3.1. Cerâmica, grés e grés porcelânico

A denominação de “grés”, na indústria cerâmica, indica um material muito compacto, pois é um tipo de pasta cerâmica que coze a alta temperatura e que apresenta uma grande dureza tal como a porcelana (Fonseca, 2000). O grés cerâmico compreende produtos tais como certos ladrilhos, certa louça de mesa e de cozinha, louça sanitária, etc.. Por outro lado, o termo “porcelânico” tem a sua origem na palavra porcelana, que denomina o material cerâmico mais nobre e mais apreciado há séculos (Gorini *et al.*, 1999).

O material produzido na Margres é grés porcelânico, uma vez que cumpre as especificações indicadas no anexo G da norma de trabalho ISO 10545.

No setor da cerâmica para revestimentos, o grés porcelânico é o que apresenta as melhores características técnicas e estéticas, quando comparado com o restante material da “mesma família” existente no mercado (Gorini *et al.*, 1999).

⁵**Barbotina** – suspensão de partículas sólidas das matérias-primas cerâmicas em água (Baptista *et al.*, 1992).

⁶**Atomização** - consiste em transformar a barbotina em partículas secas, a partir da pulverização da suspensão no interior de uma câmara aquecida (atomizador), de onde se obtém um pó. (Ribeiro *et al.*).

As características técnicas mais importantes do grés porcelânico são: a resistência ao desgaste físico, destacando-se em seguida os baixos valores de absorção de água (E), a alta resistência mecânica, a resistência ao ataque químico, a dureza superficial, a resistência ao congelamento, a resistência à compressão e o isolamento a descargas elétricas estáticas. Além das características técnicas referidas, o grés porcelânico é um material que se apresenta com grande beleza estética, o que permite conquistar terreno no chamado mercado das pedras naturais (essencialmente granito e mármore) com menor custo (Heck, 1996).

3.3.2. Revestimentos cerâmicos – Ladrilhos cerâmicos

Os revestimentos cerâmicos assumem um papel de grande tradição em Portugal. Estes fazem parte integrante dos materiais mais utilizados na indústria da construção, particularmente nas suas formas mais correntes como ladrilhos e tijoleiras cerâmicos, aplicados em pavimentos no primeiro caso e em paredes interiores e fachadas no segundo.

De acordo com a norma NP EN 14411, os ladrilhos cerâmicos são definidos como sendo placas feitas de argila e/ou outras matérias-primas inorgânicas. É ainda mencionado que os ladrilhos são normalmente usados como revestimento para pavimentos e paredes, como referido acima. São usualmente conformados por extrusão (método A) ou por prensagem a seco (método B) à temperatura ambiente, sendo posteriormente secos e cozidos a temperaturas suficientes para o desenvolvimento das propriedades requeridas. Os ladrilhos cerâmicos podem ser vidrados⁷ (GL – “glazed”) ou não vidrados (UGL – “unglazed”).

Este tipo de material apresenta uma gama muito variada de características em função das matérias-primas e dos métodos e procedimentos de fabrico usados. Segundo Lucas (2003), todos estes parâmetros condicionam o grau de vitrificação da peça cerâmica, condicionando assim a porosidade, que por sua vez determina o nível de desempenho técnico das peças produzidas, como por exemplo a absorção de água, a resistência ao desgaste, à flexão, aos choques, à formação de gelo, regularidade dimensional, etc.. De um modo geral, quanto mais baixa for a porosidade, isto é, quanto maior a vitrificação, melhores vão ser as características ao desgaste e resistência mecânica.

Freitas *et al.* (2003), referem que o tipo de conformação dos ladrilhos também é um fator a ter em conta para o nível de desempenho técnico, uma vez que, ladrilhos prensados

⁷**Vidrado (ou esmalte)** – camada vitrificada e impermeável que reveste a face de um ladrilho vidrado (Lucas, 2003).

apresentam, em regra, melhores características de resistência mecânica e rigor dimensional que os ladrilhos extrudidos. Assim, existem vários tipos de ladrilhos cerâmicos dependendo do seu tipo de conformação, vitrificação e absorção de água.

3.3.2.1. Classificação dos ladrilhos cerâmicos

A norma NP EN 14411:2008 – *Pavimentos e revestimentos cerâmicos – Definições, classificação, características e marcação*, define e especifica os requisitos e critérios de marcação de ladrilhos cerâmicos. As características especificadas nesta norma são avaliadas segundo os métodos de ensaio normalizados descritos na série de normas NP EN ISO 10545, dividida em partes, cada uma descrevendo um método de ensaio específico (tabela 3.2).

Tabela 3.2 - Normas de ensaio de ladrilhos cerâmicos da série da NP EN ISO 10545.

Normas de ensaio	Propriedades
NP EN ISO 10545-1	Amostragem
NP EN ISO 10545-2	Dimensões e qualidade da superfície
NP EN ISO 10545-3	Absorção de água, E(%)
NP EN ISO 10545-4	Resistência à flexão e módulo de rotura
NP EN ISO 10545-5	Resistência ao impacto pelo coeficiente de restituição
NP EN ISO 10545-6	Resistência à abrasão profunda (UGL)
NP EN ISO 10545-7	Resistência à abrasão superficial (GL)
NP EN ISO 10545-8	Dilatação térmica linear
NP EN ISO 10545-9	Resistência ao choque térmico
NP EN ISO 10545-10	Dilatação por humidade
NP EN ISO 10545-11	Resistência ao fendilhamento de ladrilhos vidrados
NP EN ISO 10545-12	Resistência ao gelo
NP EN ISO 10545-13	Resistência química
NP EN ISO 10545-14	Resistência às manchas
NP EN ISO 10545-15	Libertação de chumbo e de cádmio
NP EN ISO 10545-16	Pequenas diferenças de cor

Os ladrilhos cerâmicos são classificados de acordo com o processo de fabrico: A – extrudido, e B – Prensado a seco, e o respetivo nível de absorção de água (E – percentagem em massa de água absorvida, medida segundo a norma NP EN ISO 10545 – 3) (tabela 3.3).

Tabela 3.3 - Classificação dos ladrilhos segundo a norma NP EN 14411:2012.

		Absorção de água (E_b)			
Processo de fabrico	Grupo I $E_b \leq 3\%$	Grupo II _a $3\% < E_b \leq 6\%$	Grupo II _b $6\% < E_b \leq 10\%$	Grupo III $E_b > 10\%$	
Método A Extrusão	Grupo AI _a $E_b \leq 0,5\%$ (anexo L)	Grupo AII _{a-1} ^{a)} (anexo B)	Grupo AII _{b-1} ^{a)} (anexo D)	Grupo AIII (anexo F)	
	Grupo AI _b $0,5\% < E_b \leq 3\%$ (anexo A)	Grupo AII _{a-2} ^{a)} (anexo C)	Grupo AII _{b-2} ^{a)} (anexo E)		
Método B Prensado	Grupo BI_a $E_b \leq 0,5\%$ (anexo G)	Grupo BII _a (anexo I)	Grupo BII _b (anexo J)	Grupo BIII ^{b)} (anexo K)	
	Grupo BI _b $0,5\% < E_b \leq 3\%$ (anexo H)				

a) Os grupos AII_a e AII_b são divididos em duas partes (parte 1 e 2) com diferentes especificações de produto.

b) Os grupos BIII abrangem apenas ladrilhos vidrados. Existe uma pequena produção de ladrilhos prensados a seco não vidrados com uma absorção de água superior a 10%, que não está incluída neste grupo de produtos.

Através no método A são fabricados ladrilhos extrudidos, isto é, ladrilhos conformados no estado plástico por uma extrusora, sendo a coluna obtida cortada em peças de dimensões predeterminadas.

Os ladrilhos prensados a seco (método B) são ladrilhos conformados a partir de uma mistura finamente moída, conformada por prensagem e moldes. Os requisitos para ladrilhos prensados a seco encontram-se nos anexos normativos G e L da norma NP EN 14411. Como já mencionado, na Margres, o anexo usado é o G. Este anexo corresponde ao grupo BI_a, onde a absorção de água (E) dos ladrilhos porcelânicos é de $E \leq 0,5\%$ (baixa absorção).

A figura 3.6 apresenta exemplos de ladrilhos cerâmicos fabricados na Margres, com características do grupo BI_a.

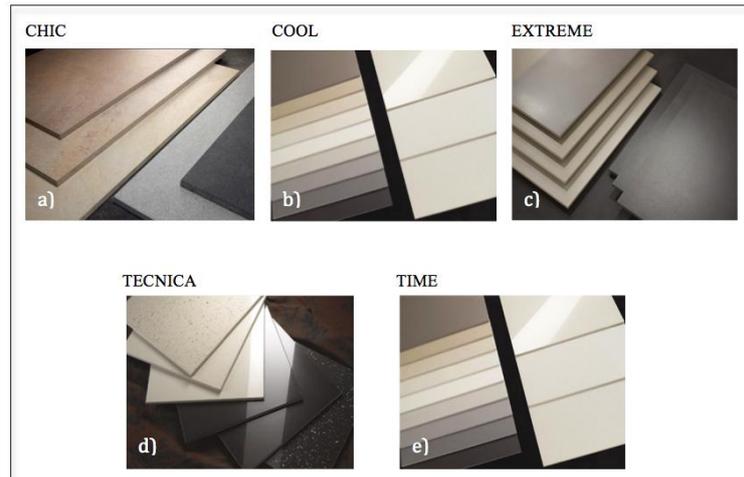


Figura 3.6 - Exemplo de alguns materiais cerâmicos produzidos na Margres: a) Chic; b) Cool; c) Extreme; d) Tecnica; e) Time (adapt. Catálogo Margrés 2013; sítio na internet).

De acordo com Lucas (2003), os ladrilhos de grés porcelânico inserem-se no grupo Bl_a da respetiva norma, a que corresponde absorção de água (E) sempre não superior a 0,5%, sendo inclusivamente comum que se situe abaixo dos 0,2%.

Como qualquer processo de controlo de qualidade de uma unidade industrial, o controlo de produção de ladrilhos cerâmicos é caracterizado por várias fases sequenciais que têm como finalidade acompanhar a evolução do produto, desde a receção das matérias-primas, até aos ensaios realizados ao produto final já pronto para ser comercializado. A descrição dos ensaios de controlo de qualidade realizados na Margres será apresentada no capítulo 4.

3.4. Processos gerais de produção

Define-se um processo como uma sequência de etapas ou procedimentos que visam a transformação de matérias-primas em produto final.

Num processo de produção de cerâmica tradicional, podemos sempre encontrar as seguintes etapas: preparação de pasta, conformação, secagem, vidragem e cozedura (processo por monocozedura) ou, então, preparação de pasta, secagem, primeira cozedura, vidragem e cozedura final (processo por bicozedura).

O processo de produção na Margres é o de monocozedura, onde apenas numa só etapa se completa a cozedura do vidrado e da decoração.

3.4.1. Diferentes fases do processo de produção na Margres

As matérias-primas utilizadas no processo de fabrico da Margres são armazenadas em tulhas⁸ separadas, sendo posteriormente (e sempre que necessário) transportadas para tolvas⁹ independentes com células de carga onde é feita a dosagem automática por peso.

Posteriormente, as matérias-primas são transportadas para os moinhos, onde é adicionada a água e o desfloculante.

O processo de moagem revela-se importante, pois quase todas as matérias-primas cerâmicas necessitam de moagem ou pelo menos de serem desagregadas, uma vez que a sua granulometria tem influência, por vezes decisiva, no comportamento durante o fabrico do produto e nas suas propriedades finais (Baptista *et al.*, 1992).

Os moinhos usados na Margres são moinhos de bolas, ou Alsing (figura 3.7). Estes são constituídos por um cilindro de aço revestido internamente por uma forra de materiais rochosos ou cerâmicos. Desta forma, o cilindro gira em torno do seu eixo arrastando neste movimento os elementos moentes, geralmente seixos ou bolas de materiais cerâmicos duros. Os elementos moentes assim como a forra, devem ser constituídos por componentes semelhantes ao material a moer, de forma a que este não seja contaminado. Estes moinhos atuam em meio aquoso e são excelentes para originar granulometrias finas, da ordem dos 20 a 50 μ m, indicado para os materiais fabricados na Margres, cerâmicos com textura fina.

Após esta operação, a suspensão resultante, a barbotina, é crivada e descarregada para tanques de armazenagem com agitação lenta. Simultaneamente, é preparado um concentrado de cor com as matérias-primas auxiliares, os corantes, também conhecidos como pigmentos cerâmicos. A barbotina é então misturada e bombeada para o tanque de alimentação do atomizador e deste tanque é bombeada a alta pressão para o atomizador (figura 3.8) onde sofre uma secagem, resultando o pó cerâmico com as características adequadas à operação seguinte: conformação. O pó cerâmico resultante é peneirado à saída do atomizador e transportado por telas para os silos de armazenagem.

⁸**Tulha** – Local onde permanecem as matérias-primas até serem usadas

⁹**Tolvas** – espécie de funil que visa canalizar as matérias-primas para as telas transportadoras que alimentam os moinhos.

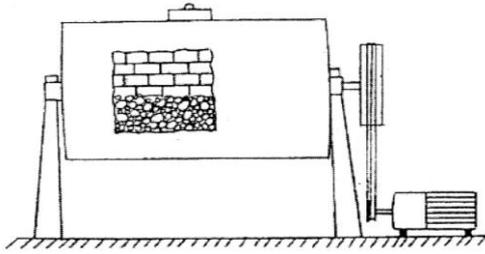


Figura 3.7 - Imagem ilustrativa dos moinhos de bolas (extraído de Baptista, 1992).

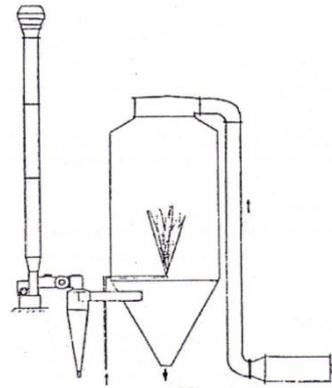


Figura 3.8 - Imagem ilustrativa de um atomizador (extraído de Baptista, 1992).

A prensagem dos pós é efetuada em prensas hidráulicas de grande capacidade. Após a prensagem, operação na qual a peça adquire a sua forma e parte das características mecânicas e superficiais, o material é transportado para o secador vertical, onde é efetuada a operação de secagem, que consiste em retirar a quase totalidade da humidade ainda existente no pó atomizado, o que confere às peças características mecânicas que permitirão o seu transporte e processamento na linha de decoração. A decoração é efetuada (sempre que pretendido) por aplicação de finas camadas de vidro por aerógrafo ou utilizando o método serigráfico ou a impressão digital. Após esta fase, as peças vão para o parque intermédio até serem descarregadas para os fornos de rolos, para serem cozidas. O processo de cozedura é completamente controlado, principalmente na temperatura e nos ciclos (duração total da cozedura), em função das dimensões e das características técnicas do produto final. Durante a cozedura há um período de manutenção das peças numa zona de temperatura máxima, antecedido e seguido por períodos de aquecimento e arrefecimento, respetivamente (Baptista *et al.*, 1992). O material cozido, após sair do forno é transportado para paletes, aguardando a operação seguinte. Após a cozedura, tendo em conta o acabamento final que se pretende dar ao produto, este segue para a escolha e embalagem (produto natural), ou para a secção do polimento. A escolha consiste na deteção de dois tipos de defeitos: os visuais, detetados pelos operadores, e os dimensionais (calibres e planariedade), detetados por equipamentos automáticos instalados nas linhas de escolha. O material que é enviado para a secção do polimento é submetido a desgaste por fricção de abrasivos de grão sucessivamente mais fino e retificado, ou então pode ser só amaciado ou só retificado. O produto natural ou polido é submetido a uma operação de

corte e boleamento das arestas para obtenção de peças especiais de rodapé, degraus e peças de escada. No final da linha é limpo com água e seco com ar, escolhido e embalado em caixas de cartão.

Importa ainda referir que o controlo de qualidade ou inspeção final consiste em seleccionar material embalado e inspecioná-lo de forma a detetar qualquer erro na escolha do material. O produto final é armazenado num parque e, após todas estas etapas concluídas (figura 3.9), o produto está pronto para venda.

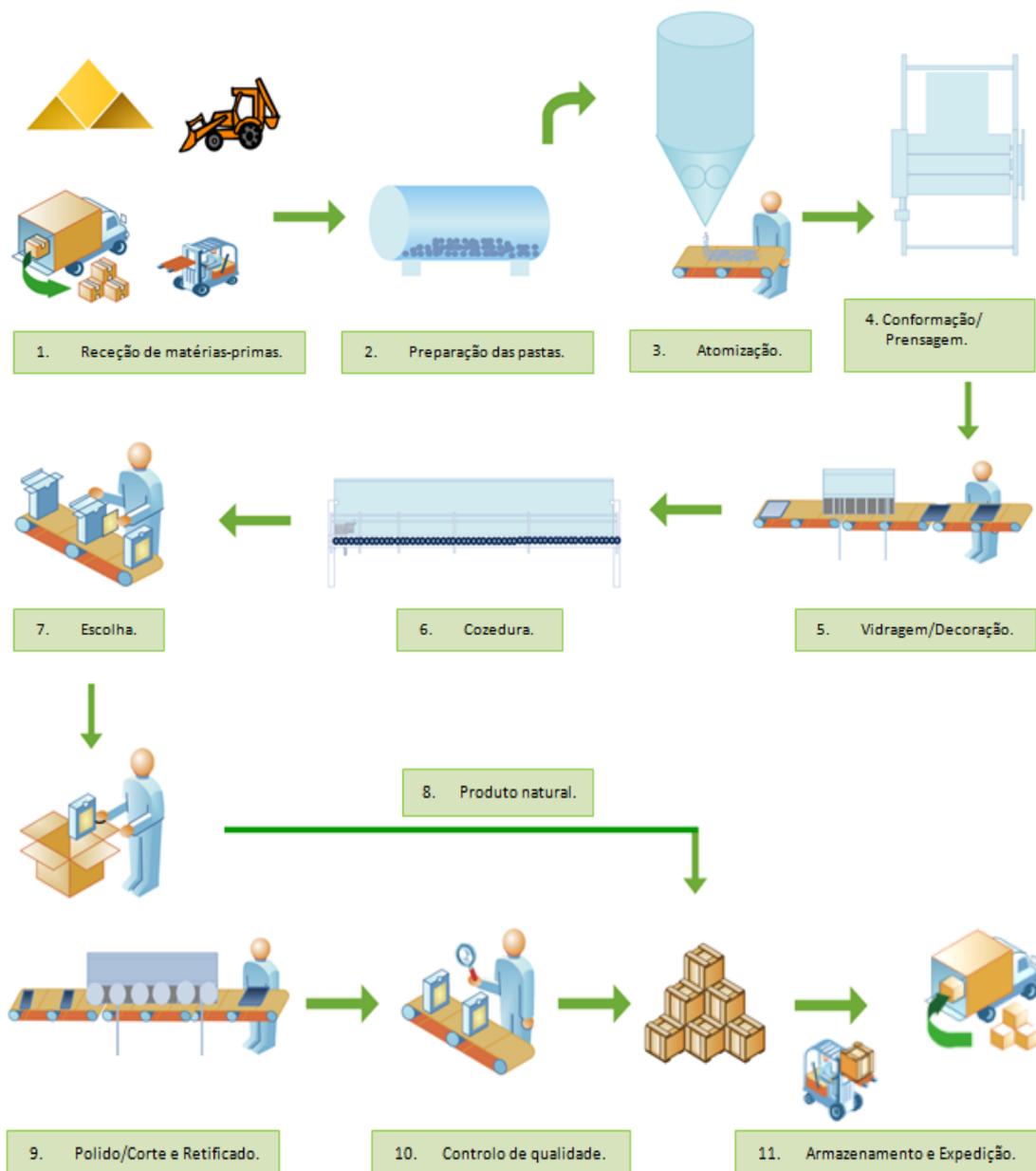


Figura 3.9 - Esquema do processo de produção praticado na Margres (adapt. Declaração Ambiental Margres, 2010/2011).

MÉTODOS DE ANÁLISE LABORATORIAL

4. Métodos de análise laboratorial

O presente capítulo, tem como finalidade descrever os métodos de análise laboratorial aplicados quer na UA, quer na Margres.

4.1. Métodos de análise laboratorial aplicados na UA

Nos laboratórios do departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, procedeu-se ao estudo das matérias-primas, que constituem o processo de produção de ladrilhos cerâmicos da Margres. Deste modo, e após realizada a amostragem destas, determinou-se a percentagem de humidade, realizou-se a separação granulométrica das mesmas por via húmida e, por último, efetuaram-se as análises química e mineralógica.

4.1.1. Amostragem das matérias-primas

A recolha das amostras foi realizada nas tulhas que se encontram nas instalações da Margres. Sabendo de antemão que as “cargas” que abastecem as tulhas não chegam todas na mesma altura, ou seja, há mistura de cargas diferentes (apesar da proveniência ser a mesma), procedeu-se à recolha de amostras em três pontos distintos dentro da mesma tulha (figura 4.1). Atuou-se desta forma, com o objetivo de tentar identificar possíveis heterogeneidades nas amostras (a olho nú), nomeadamente a nível de diferenças na granulometria, na cor e na humidade.

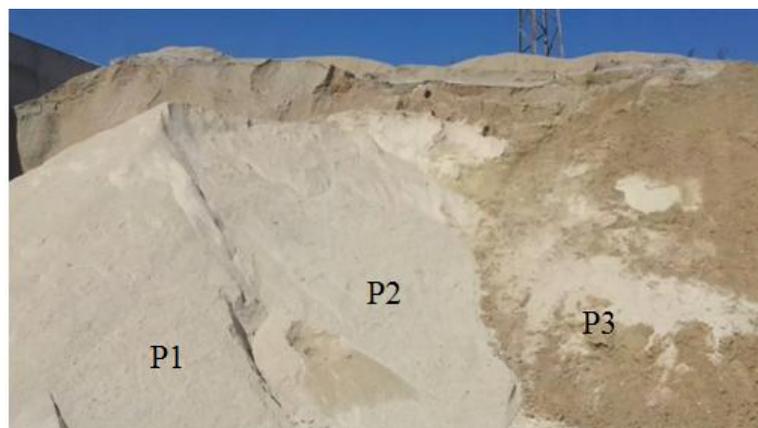


Figura 4.1 – Tulha com indicação dos três pontos de amostragem: P1, P2 e P3 (fotografia da autora).

4.1.2. Técnicas e métodos analíticos

Aquando da chegada ao laboratório, procedeu-se à preparação das amostras, com vista a dar seguimento às etapas que serão descritas posteriormente. Na figura 4.2, apresentam-se as amostras de trabalho.



Figura 4.2 - Amostras das matérias-primas estudadas (fotografia da autora).

4.1.2.1. Determinação da percentagem de humidade

Para a determinação do teor de humidade procedeu-se à pesagem de uma massa inicial tal qual (P1), colocou-se a mesma a secar em estufa (a 50°C) e posterior pesou-se a amostra seca (P2). Por fim, aplicou-se a fórmula:

$$\% \text{ Humidade} = \frac{(P1-P2)}{P1} \times 100$$

4.1.2.2. Separação granulométrica por peneiramento via húmida

Para o peneiramento via húmida, procedeu-se à pesagem das amostras (cerca de 250g no caso das argilas, caulinos e dolomite, 500g para os feldspatos e 1000g para a areia).

Depois de pesadas, estas foram colocadas em copos de polietileno devidamente identificados com a referência de cada amostra, onde também se adicionou água destilada. Posteriormente, procedeu-se ao uso de um agitador mecânico (figura 4.3 - a)) para melhor desagregação das amostras.

O processo de crivagem das amostras incluiu o auxílio de um funil e de um peneiro ASTM (American Standards for Testing Materials) com malha 63 μ m (figura 4.3 - b)). Assim, conseguiu-se separar a fração fina (<63 μ m) da grosseira (>63 μ m). Depois da separação finalizada (figura 4.3 - c)), colocou-se cada balde na estufa a uma temperatura de cerca de 60°C. Após concluído o processo de secagem das amostras, pesaram-se as duas frações.



Figura 4.3 – a) Agitador mecânico; b) Conjunto balde, funil e peneiro 63 μ m usado do processo de separação granulométrica via húmida; c) Balde com a fração <63 μ m (fotografias da autora).

Rendimento

O cálculo do rendimento, consiste na determinação das percentagens da fração >63 μ m e <63 μ m, após o peneiramento. Para tal, determinam-se as percentagens (em peso) das referidas frações granulométricas, a partir da toma (em peso) de uma amostra:

$$\text{Rend} = \frac{\text{pf}}{\text{pi}} \times 100$$

Rend – Rendimento em percentagem;

pf – Peso da fração granulométrica, seca (g);

pi – Peso da toma inicial, seca (g).

4.1.2.3. Análise química – Espectrometria de fluorescência de raios X

As análises químicas às matérias-primas foram realizadas à fração total pela aplicação do método de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Este é usado para a análise quantitativa dos elementos químicos maiores, menores e traço, que possuam número atômico $Z > 9$ em concentrações compreendidas entre os 100% e poucos ppm (Gomes, 1988).

Segundo Andrade (1990), a FRX permite a obtenção de informação sobre a composição química qualitativa e quantitativa dum material. A análise de um espécime por FRX

necessita de uma grande homogeneização no que respeita à distribuição das espécies químicas. Assim, o espécime deve ser finamente moído (granulometria em média inferior a $50\mu\text{m}$) e prensado o pó obtido – pastilha prensada.

O princípio de funcionamento desta técnica não destrutiva baseia-se no fenómeno de absorção fotoelétrica. Todos os elementos presentes num espécime são excitados por um feixe de fotões X com energia conveniente, emitindo radiações secundárias ou de fluorescência. Estas radiações são dispersas por cristais analisadores ou dispersores de modo a que as radiações características dos elementos possam ser resolvidas e captadas por detetores dos tipos proporcional e cintilações (Gomes, 1988).

O método de FRX foi aplicado na fração $<63\mu\text{m}$. A partir desta técnica foram determinados os teores de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 total ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$), CaO , MgO , Na_2O , K_2O , MnO , TiO_2 , P_2O_3 e SO_3 , em discos prensados das amostras e dos padrões. Através desta pastilha é possível determinar a concentração dos elementos maiores (de maiores λ) e determinar a concentração dos elementos menores (de menores λ).

4.1.2.4. Análise mineralógica – Difração de raios X

Como referido anteriormente, as matérias-primas são constituídas por minerais. Estes são os responsáveis pelas suas propriedades específicas, pelas suas respostas no processamento e, conseqüentemente, pelas propriedades do produto final. Assim, torna-se importante analisar os minerais presentes nas matérias-primas, neste caso através de difração de raios X (DRX). Para este trabalho foram realizadas as difrações às amostras tal qual e à fração $<63\mu\text{m}$.

A estrutura de um cristal é uma distribuição regular tridimensional de átomos no espaço. De acordo com a simetria desta distribuição, o cristal pode ser classificado num dos sete sistemas cristalinos: triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal, hexagonal e cúbico.

A natureza química das espécies presentes e a simetria cristalina de cada mineral determinam a distância a que os átomos se encontram uns dos outros. Assim, cada mineral apresenta planos atômicos com diferentes orientações e com um espaçamento d particular. Quando sobre estes planos, da rede cristalina, é incidido um feixe monocromático de raios X (de comprimento λ) segundo um ângulo de incidência (θ) dado pela relação de Bragg (eq.1), ocorre o fenómeno de difração (figura 4.4).

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (\text{eq.1})$$

d_{hkl} – Afastamento entre os planos do cristal;

θ – Ângulo formado entre os raios de feixe incidente e os planos atômicos (hkl) refletoras do cristal;

λ – Comprimento de onda dos raios X;

n – Ordem dos raios X difratados.

As posições angulares dos máximos de difração e as suas intensidades são função da organização atômica do cristal e definem um padrão que é característico da amostra. Quando uma mistura com diferentes fases cristalinas é analisada, o difratograma respetivo é constituído pela adição dos padrões individuais.

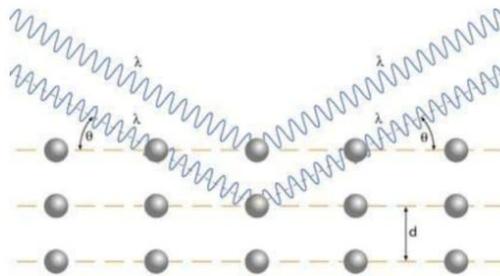


Figura 4.4 -Esquema representativo da lei de Bragg (extraído de Oliveira, 2008)

O varrimento das amostras realizou-se entre valores de 2θ compreendidos entre 2° e 60° . Os registos obtidos permitem identificar os minerais argilosos e os não argilosos e proporcionar informações sobre os teores maiores e menores desses minerais. Os difratogramas são interpretados segundo a base de dados de identificação JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) (Gomes, 1990), e são utilizadas as tabelas do livro editado por Brindley e Brown (1980) para a análise dos difratogramas.

Análise de agregados não orientados (ANO)

Para a análise da fração $<63\mu\text{m}$, foram preparados para todas as amostras em estudo agregados não orientados. Começou-se por retirar uma pequena porção de amostra (cerca de 1g) previamente desagregada suavemente num almofariz de ágata, de forma a não alterar a granulometria (figura 4.5 - a)). A amostra foi colocada no porta-amostras *standard* de alumínio, de base móvel, do difractor de raios X comprimindo levemente o pó para não ser conferida uma orientação preferencial dos cristais.

Para a obtenção dos difratogramas da fração $<63\mu\text{m}$, utilizou-se um difractor *Philips X' Pert* constituído por um gerador MPPC, um goniómetro PW 3050 e um microprocessador PW 3040/60 com registo em impressora.

Análise de agregados orientados (AO)

A obtenção da fração $<2\mu\text{m}$ (fração argilosa) realizou-se por sedimentação e de acordo com a lei de Stokes (Rocha, 1993). A cerca de 2g de amostra (da fração $<63\mu\text{m}$), adicionou-se água destilada num tubo de ensaio até perfazer cerca de $2/3$ deste (figura 4.5 - b)). Agitou-se a amostra, usando o ultra-sons e esperou-se que as partículas maiores ($>2\mu\text{m}$) depositassem. Depois, pipetou-se 1mL de solução ($<2\mu\text{m}$), a suspensão estável, e colocou-se esta cuidadosamente sobre as lâminas de vidro para análise (figura 4.5 - c)). Estas ficaram a secar à temperatura ambiente, cerca de 24 horas (Gomes, 1988).

A identificação dos minerais argilosos por difratometria de raios X foi auxiliada por diferentes tratamentos: adição de líquido orgânico (no caso etilenoglicol) e aquecimento a temperaturas determinadas (no caso 500°C). É o diferente comportamento dos vários minerais a estes tratamentos que se vai refletir nos difratogramas obtidos.



Figura 4.5 – a) Desagregação da amostra num almofariz de ágata; b) Tubos de ensaio com solução: amostra e água desionizada; c) Pipetagem da fração $<2\mu\text{m}$ para as lâminas (fotografias da autora).

4.2. Métodos de análise laboratorial aplicados na Margres

Um dos principais objetivos do estágio era acompanhar e, sempre que possível, executar os ensaios de controlo de qualidade realizados no laboratório de controlo de qualidade da Margres, quer às matérias-primas, quer às pastas cerâmicas e ao produto final. As descrições dos ensaios que aqui se apresentam foram realizadas tendo por base a documentação interna existente no laboratório da empresa.

4.2.1. Matérias-primas

O processo de fabrico cerâmico começa pela seleção das matérias-primas que se pretende constituírem as pastas cerâmicas. Com vista a garantir as propriedades do produto final requeridas, torna-se fundamental proceder ao seu controlo de qualidade. As tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 resumem todos os ensaios às matérias-primas praticados na Margres.

Tabela 4.1 - Plano de controlo do processo de fabrico das matérias-primas: argilas, caulinos e feldspatos.

Matéria-prima	Nome do controlo	Variável medida
Argilas, caulinos e feldspatos	Inspeção visual	Análise visual: cor, granulometria e homogeneidade da matéria-prima.
	Humidade	% de humidade
	Resíduo*	% de material >45µm
	Aspeto após cozedura	Aspeto
	Retração	% de retração linear
	Perda ao rubro	Perda de massa
	Absorção de água	% de absorção de água
	Resistência mecânica em seco*	Módulo de rutura em seco
	Resistência mecânica em cozido	Módulo de rutura em cozido

* O controlo do resíduo e da resistência mecânica em seco não são realizados nos feldspatos.

Tabela 4.2 – Plano de controlo do processo de fabrico da matéria-prima areia.

Matéria-prima	Nome do controlo	Variável medida
Areia	Inspeção visual	Análise visual: cor, granulometria e homogeneidade da matéria-prima.
	Humidade	% de humidade
	Fração <45µm	% de material <45µm

Tabela 4.3 - Plano de controlo do processo de fabrico da matéria-prima dolomite.

Matéria-prima	Nome do controlo	Variável medida
Dolomite	Inspeção visual	Análise visual: cor, granulometria e homogeneidade da matéria-prima.

4.2.1.1. Determinação da percentagem de humidade

Para determinar a percentagem de humidade, faz-se a amostragem das matérias-primas presentes nas tulhas. Já no laboratório, pesa-se uma parte dessa amostra (P1=100g) que posteriormente é colocada na estufa a uma temperatura compreendida entre 100 e 250°C, com tempo mínimo de permanência de 1 hora. Decorrido esse tempo, tira-se a amostra da estufa, deixa-se a mesma arrefecer, pesa-se a amostra já seca (P2) e determina-se a humidade presente na matéria-prima. Este valor é obtido pela expressão:

$$\% \text{Humidade} = \frac{(P1-P2)}{P1} \times 100$$

4.2.1.2. Determinação da percentagem de resíduo

A partir de 100g de matéria-prima, previamente seca em estufa, pesa-se a amostra seca (P1). Esta é colocada num copo, onde é adicionada água (no mínimo até cobrir a amostra) e desfloculante orgânico (10 gotas). Deixa-se esta mistura a repousar (mínimo 2 horas). Passado este tempo, procede-se à agitação da mesma, com o auxílio de um agitador mecânico, até dispersão completa da matéria-prima. A etapa seguinte consiste em fazer passar a suspensão por um peneiro de 45µm. O que ficou retido (resíduo) é lavado muito bem, com água corrente, até que esta saia límpida. Por fim, com o auxílio de um “fio” de água passa-se o resíduo do peneiro para um recipiente. Decanta-se o excesso de água e leva-se à estufa a secar (o resíduo encontra-se seco quando está solto ao se agitar a taça). Pesa-se o resíduo (P2) e determina-se:

$$\% \text{ Resíduo} = \frac{P2}{P1} \times 100$$

$$\% \text{ Fração } <45\mu\text{m na areia} = \frac{(P1-P2)}{P1} \times 100$$

4.2.1.3. Determinação da percentagem de retração linear

Uma porção da matéria-prima (100g) é moída em laboratório, obtendo-se uma pasta. Esta, procede posteriormente para a estufa (cerca de 200°C), onde permanece até secar por completo (cerca de 2 horas). Após esta etapa, quando a pasta já se encontra seca e fria, humidifica-se a amostra com água (15mL), com o auxílio de uma proveta. Seguidamente,

desagrega-se a amostra, usando-se uma picadora ou um pilão e, de seguida, esta é passada por um peneiro de 45 μ m. Fazem-se as pastilhas com o uso de uma prensa (figura 4.6) – aplica-se 320 Kg/cm² nas matérias-primas e 450Kg/cm² nas pastas cerâmicas. As pastilhas (geralmente 5) são colocadas na estufa até se apresentarem secas (tempo mínimo de permanência na estufa de secagem: 1 hora a uma temperatura compreendida entre 100 e 250°C). Efetua-se a medição das pastilhas em crú (l_0), levam-se a cozer em forno industrial numa placa refratária, onde se adiciona também um anel *Philips* para posterior controlo da temperatura do forno. Após cozidas, as pastilhas são medidas (l_1) (figura 4.7).



Figura 4.6 – Prensa do laboratório da Margres (fotografia da autora).



Figura 4.7 – Medição das pastilhas com o auxílio de um paquímetro (fotografia da autora).

A percentagem de retração para cada pastilha é determinada:

$$\% \text{ Retração linear} = \frac{(l_0 - l_1)}{l_0} \times 100$$

O resultado final é dado pela média aritmética dos resultados de cada uma das pastilhas.

4.2.1.4. Determinação da percentagem de perda ao rubro

Define-se perda ao rubro como sendo a perda de massa relativamente ao peso inicial de uma determinada amostra após aquecimento a uma temperatura superior a 1000°C.

Para determinação da percentagem de perda ao rubro de cada matéria-prima preparam-se as pastilhas, levam-se as mesmas à estufa, pesam-se em crú (P_0), levam-se a cozer ao forno industrial e voltam-se a pesar (P_1) (analogamente ao explicado na determinação da retração linear).

A percentagem de perda ao rubro para cada pastilha é determinada:

$$\% \text{ Perda ao rubro} = \frac{(P0 - P1)}{P0} \times 100$$

O resultado final é dado pela média aritmética dos resultados de cada uma das pastilhas ensaiadas.

4.2.1.5. Determinação da percentagem de absorção de água

Para determinação da percentagem de absorção de água preparam-se as pastilhas, levam-se estas à estufa, pesam-se em crú (P0), levam-se a cozer ao forno industrial e pesam-se após cozidas (P1) (analogamente aos ensaios anteriores). Mergulham-se as pastilhas em água (quente ou fria) e deixam-se ferver durante duas horas. Desliga-se a fonte de calor e deixa-se arrefecer a água (naturalmente ou com água corrente). Por fim, limpa-se a água superficial das pastilhas com um pano e procede-se à pesagem das mesmas (P2).

A percentagem de absorção de água para cada pastilha é determinada:

$$\% \text{ Absorção de água} = \frac{(P2 - P1)}{P1} \times 100$$

O resultado final é dado pela média aritmética dos resultados de cada uma das pastilhas ensaiadas.

4.2.1.6. Determinação da resistência mecânica

Para a determinação da resistência mecânica das matérias-primas procede-se à determinação do módulo de rutura em seco e em cozido (Kg/cm²).

No primeiro caso, são utilizadas pastilhas (com aproximadamente 5x10cm) apenas secas em estufa, onde com o auxílio de um tensómetro (figura 4.11) se aplica uma célula de carga de 0 a 50Kgf. No segundo caso, são ensaiadas as pastilhas prensadas, secas e cozidas, com aplicação de uma célula de carga de 0 a 700Kgf. No tensómetro usa-se uma distância inter-apoios (L) de 8 cm, e as pastilhas são introduzidas (sob o comprimento), faz-se descer a célula de carga, e regista-se o valor da carga de rutura necessária para que a pastilha parta (F). Por fim, é feita a medição com o paquímetro da largura (b) e da espessura (d) da pastilha na zona da fratura.

O módulo de rutura em flexão de cada pastilha é determinado:

$$M = \frac{3FL}{2bd^2}$$

Por fim, determina-se a média aritmética dos resultados obtidos para cada pastilha.

4.2.1.7. Aspeto visual após cozedura

Após preparação das pastilhas das matérias-primas e cozedura das mesmas, verifica-se o seu aspeto visual. Para tal, usa-se a pastilha *standard* (STD) da respetiva matéria-prima (pastilha modelo) para comparação. O controlo visual do interior das pastilhas é realizado com o intuito de verificar se as mesmas apresentam alguma anomalia, como por exemplo, coração negro ou micas (para a inspeção visual das pastilhas no seu interior usam-se as metades que se obtêm após o ensaio do módulo de rutura em cozido).

4.2.2. Pastas cerâmicas

De acordo com Lukasiewicz (1989), uma boa caracterização da suspensão preparada para atomização é fundamental para manter o bom funcionamento do processo de produção do granulado atomizado. Assim, é fundamental que se proceda ao controlo de determinados parâmetros da pasta cerâmica.

No laboratório da Margres, a barbotina é amostrada dos tanques em média duas vezes por semana, para ser submetida ao controlo de parâmetros como a densidade, o resíduo, a viscosidade, a densidade aparente e o controlo da cor (ΔE) (tabela 4.4). Desta mesma amostragem, procede-se ainda ao controlo da pasta depois de cozida. Para tal, a pasta é levada à estufa até secar. Esta, após estar seca, é depois reduzida a pó, e são feitas pastilhas (habitualmente 5). Estas vão a cozer e posteriormente determina-se a perda ao rubro, a absorção de água, a retração linear e o módulo de rutura em cozido, como descrito anteriormente para as matérias-primas.

Tabela 4.4 - Plano de controlo das pastas cerâmicas.

Item de amostragem	Nome do controlo	Variável medida
Tanques	Densidade	Densidade
	Resíduo	% de material >45 μ m
	Viscosidade	Viscosidade (s)
	Densidade aparente	Densidade aparente (g/cm ³)
	Cor	Cor (ΔE)

4.2.2.1. Determinação da densidade

Para determinação da densidade da pasta cerâmica, começa-se por pesar o picnómetro (figura 4.8) e tira-se a tara do mesmo. Depois enche-se o picnómetro com a pasta a analisar, coloca-se a tampa e deixa-se sair através do orifício (diâmetro de 4mm) o excesso da suspensão. Lava-se e seca-se o picnómetro tapado e, por fim, pesa-se o conjunto (picnómetro mais suspensão), para achar a massa da pasta. Sabendo de antemão a capacidade do picnómetro (V_{pasta}) determina-se:

$$\text{Densidade (d)} = \frac{m_{\text{pasta}}}{V_{\text{pasta}}}$$

4.2.2.2. Determinação do resíduo

Para determinação do resíduo da pasta cerâmica, começa-se por passar pelo peneiro de 45 μm toda a pasta retida no picnómetro (usada na determinação da densidade) e lava-se bem o resíduo (o que fica retido no peneiro) com água corrente até que esta saia límpida. Com o auxílio de um “fio” de água passa-se o resíduo do peneiro para um recipiente e decanta-se o excesso de água. Por fim, leva-se a secar em estufa (o resíduo encontra-se seco quando está solto ao se agitar a taça) e pesa-se o resíduo.

A percentagem de resíduo ao peneiro é determinada:

1º) Determinação da percentagem de sólidos por litro de barbotina:

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{(d - 1000) \times \frac{ds}{(ds - 1)}}{d} \times 100 \quad , ds = 2,6$$

2º) Determinação do peso de sólidos da barbotina contido num picnómetro:

$$\text{Peso}_{\text{sólidos}} = \frac{\frac{d}{10} \times \% \text{ sólidos}}{100}$$

3º) Determinação da percentagem de resíduo:

$$\% \text{ Resíduo} = \frac{\text{Peso}_{\text{resíduo}}}{\text{Peso}_{\text{sólidos}}} \times 100$$

4.2.2.3. Determinação da viscosidade

Para determinação da viscosidade da pasta cerâmica, começa-se por agitar a suspensão a analisar e, de seguida, enche-se a Taça Ford (figura 4.9) com a mesma, tapando o orifício inferior com o dedo. Posteriormente, destapa-se o orifício e deixa-se escoar a pasta até esvaziar completamente, sendo que o tempo de escoamento é cronometrado. Assim, o resultado é o tempo, em segundos (s), gasto no escoamento de toda a pasta.

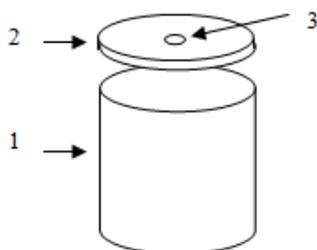


Figura 4.8 – Esquema ilustrativo de um picnómetro: 1- picnómetro; 2- tampa; 3- orifício (extraído dos documentos de laboratório da Margres).

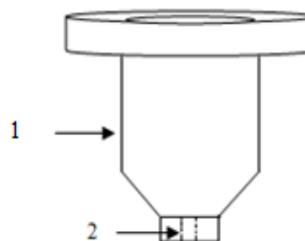


Figura 4.9 - Esquema ilustrativo de uma Taça Ford: 1- Taça Ford; 2- orifício (extraído dos documentos de laboratório da Margres).

4.2.2.4. Determinação da densidade aparente

A partir das pastilhas já cozidas procede-se à determinação da densidade aparente das pastas cerâmicas. Para tal usa-se um densímetro, *Electronic Densimeter*, onde se introduzem as pastilhas e posteriormente faz-se o registo dos valores fornecidos pelo aparelho da densidade aparente (usam-se as metades provenientes do ensaio de módulo de rutura em cozido).

4.2.2.5. Controlo de cor (ΔE)

Para o controlo de cor das pastas, utiliza-se uma amostra do tanque do qual se pretende controlar a cor ($\pm 500\text{mL}$). A barbotina é seca por completo em estufa e pelo mesmo processo descrito anteriormente é transformada em pastilhas que vão a secar em estufa e posteriormente são cozidas em forno industrial (as pastilhas devem encontrar-se à temperatura ambiente e limpas de qualquer resíduo que possam ter). Verifica-se a cor com um colorímetro, onde são lidas as coordenadas cromáticas (L, a, b) (figura 4.10) da pastilha e as do *standard* (STD). Simultaneamente é calculado, pelo referido aparelho, o valor da variação destas mesmas coordenadas (ΔE).

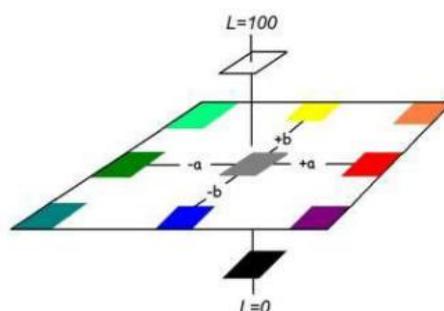


Figura 4.10 – Cores no sistema L, a, b (extraído de Oliveira, 2008).

4.2.3. Produto acabado

Mencionou-se no capítulo 3, o facto do material produzido na Margres ser grés porcelânico e, por isso, ter que cumprir as especificações indicadas no anexo G da norma de trabalho EN 14411:2012. O processo de controlo de qualidade realizado ao produto final (ladrilhos cerâmicos) tem por objetivo constatar se estão, ou não, garantidos os requisitos pretendidos. Na tabela 4.5, apresenta-se um resumo do plano de controlo do processo de fabrico do produto acabado da empresa.

Tabela 4.5 - Plano de controlo do processo de fabrico do produto acabado.

Item de amostragem	Nome do controlo	Variável medida
Produto acabado	Inspeção visual	Defeitos visíveis
	Engobe de tardo	Quantidade de engobe de tardo
	Dimensões	Dimensões das peças
	Absorção de água	% de absorção de água
	Resistência mecânica	Resistência à flexão
	Resistência à abrasão profunda	Volume de material removido
	Resistência à abrasão superficial	Classificação PEI
	Resistência química	Resistência a agentes químicos
	Resistência às manchas	Resistência às manchas

4.2.3.1. Determinação das características geométricas

Para determinação das dimensões do produto final, procede-se à medição dos 4 lados de 10 peças. Calcula-se: 1) a média dos comprimentos dos 4 lados; 2) o desvio percentual da média anterior em relação à dimensão de fabrico (tendo em atenção o calibre da referência que se está a analisar); 3) o desvio percentual da média anterior em relação à dimensão

média das 10 peças; 4) a dimensão média das 10 peças; 5) o desvio percentual desta média em relação à dimensão de fabrico.

A espessura é determinada pela medição de cada lado das 10 peças, mais ou menos no centro das mesmas. Calcula-se: 1) a espessura média de cada peça; 2) a média das espessuras médias das 10 peças; 3) os desvios (real e percentual) em relação à espessura de fabrico.

4.2.3.2. Determinação da percentagem de absorção de água

Para determinar a absorção de água começa-se por cortar um provete de cada peça (com o auxílio de um cortador de peças). O provete é pesado (P1) e mergulhado em água, sendo esta aquecida e mantida a ferver durante duas horas. Após este tempo decorrido, desliga-se a fonte de calor e deixa-se arrefecer a água (naturalmente ou com água fria a correr). Por fim, limpa-se a água superficial dos provetes com um pano e procede-se à pesagem dos provetes saturados (P2).

A percentagem de absorção de água é determinada:

$$\% \text{ Absorção de água} = \frac{(P2-P1)}{P1} \times 100$$

O resultado final é dado pela média aritmética do resultado de cada um dos provetes.

4.2.3.3. Determinação da resistência mecânica

A resistência mecânica do produto acabado é determinada com o auxílio de um tensómetro (figura 4.11). Este deve estar a uma distância inter-apoios (L) de acordo com valores tabelados. Coloca-se a peça a ensaiar sobre os apoios inferiores do tensómetro e faz-se descer a célula de carga. É feito o registo do valor da carga de rutura necessária para que a peça parta (F). Com um paquímetro, é feita a medição da espessura (d) da peça na zona da fratura. Pela dimensão da peça sabe-se a largura da fratura (b).

O módulo de rutura em flexão de cada peça é determinado:

$$M = \frac{3 FL}{2 bd^2}$$

O resultado final é dado pela média aritmética dos resultados de cada peça ensaiada.

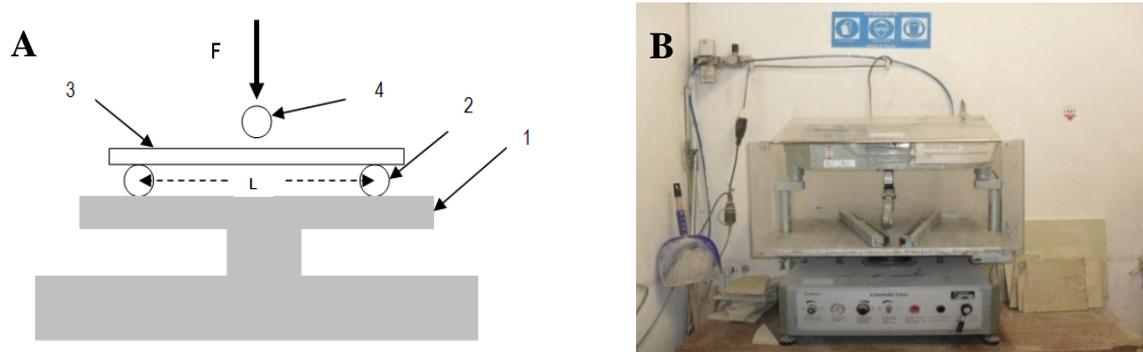


Figura 4.11 – Tensómetro: A – Esquema ilustrativo de um tensómetro: 1- Tensómetro; 2 – Apoios do tensómetro; 3 – Peça; 4 – Célula de carga (extraído dos documentos de laboratório da Margres) B - Tensómetro do laboratório de controlo de qualidade da Margres (fotografia da autora).

4.2.3.4. Determinação da resistência à abrasão profunda

A determinação da resistência à abrasão profunda é realizada a partir da peça de produto final, de onde é cortado um provete com cerca de 10x15cm. Depois, coloca-se o provete no abrasímetro e pré-definem-se 150 rotações (quando as 150 rotações estão completas, o movimento do disco para automaticamente). Retira-se o provete e limpa-se o mesmo. Procede-se à medição, com um paquímetro, do comprimento da incisão realizada no provete. Converte-se o valor lido do comprimento da incisão, em mm, para o valor de volume de material arrancado, em mm^3 , usando valores tabelados.

4.2.3.5. Determinação da resistência à abrasão superficial

Para determinação da resistência à abrasão superficial, começa-se por cortar as peças em provetes de aproximadamente 10x13cm. Coloca-se um provete no abrasímetro superficial PEI, onde é utilizada uma carga de pequenas bolas metálicas, 3g de pó abrasivo e 20mL de água e marca-se no abrasímetro o número de rotações a completar. O processo termina, quando o número de rotação previamente estabelecido estiver concluído. Depois, a carga é recolhida e o provete é devidamente limpo. Por último, observa-se o provete de forma a determinar se há alterações superficiais visíveis. Deste modo, classificam-se as peças de acordo com o índice de PEI, onde são indicados os ambientes mais adequados para a sua aplicação.

4.2.3.6. Determinação da resistência química

A determinação da resistência química consiste em começar por limpar a peça de produto acabado e por se aplicar os reagentes na mesma. Aplicam-se algumas gotas de cada solução de ensaio em zonas diferentes da superfície sujeita ao ataque. Depois, cobre-se o centro da gota com a parte convexa de um vidro de relógio e deixa-se atuar a solução de ensaio durante 2 horas. Após findo este tempo, lava-se a superfície da peça, deixa-se a peça a secar, examina-se a peça e verifica-se se há alterações na superfície da mesma (tabela 4.6).

Tabela 4.6 – Classificação do ensaio à resistência química

Classificação	
Nenhuma alteração	3
Ligeiro ataque	2
Ataque profundo	1

4.2.3.7. Determinação da resistência às manchas

Para determinação da resistência do material às manchas inicia-se o processo limpando a peça antes da aplicação dos 3 agentes manchantes. Aplicam-se 3 ou 4 gotas de cada um dos agentes manchantes em zonas diferentes da superfície sujeita a ataque e cobre-se cada uma destas manchas com a parte convexa de um vidro de relógio, durante 24 horas. As zonas manchadas são lavadas (usando métodos de limpeza específicos) e é feito um exame visual, a olho nú, a uma distância de cerca de 25-35 cm (é permitida a análise com luz natural ou artificial mas não com luz solar direta). Deste modo, classificam-se as peças quanto à sua resistência às manchas (tabela 4.7).

Tabela 4.7 – Classificação da resistência às manchas.

Mancha	Classificação
Não visível	1
Pouco visível	2
Algo visível	3
Visível	4
Muito visível	5

ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

5. Análise e interpretação dos resultados

Este capítulo tem o propósito de apresentar os resultados obtidos no decorrer do estudo das matérias-primas, bem como a interpretação dos mesmos.

5.1. Resultados experimentais

Os dados que se apresentam foram obtidos através de trabalho laboratorial no departamento de Geociências, na UA. Para as diferentes matérias-primas: argilas, caulinos, feldspatos, dolomite e areia, foram estudados parâmetros como: teor de humidade, rendimento, caracterização química (elementos maiores, menores e vestigiais) e mineralógica.

Como referido no capítulo 4, a amostragem das matérias-primas foi realizada em três pontos distintos para cada tulha: P1, P2 e P3 (figura 4.1). Assim, cada um destes pontos ficou associado a um saco de amostra. Antes de dar início ao trabalho laboratorial, o conteúdo de cada saco foi comparado, tendo em conta essencialmente a sua coloração e granulometria visíveis a “olho nú”. A nível granulométrico não foram identificadas quaisquer diferenças. No entanto, quanto à cor, verificaram-se quatro padrões distintos: amostra homogénea, amostra mais escura, amostra mais clara e ainda se identificou uma amostra com aspeto mais amarelado em relação às demais. Tal divisão é resumida nas tabelas: 5.1, 5.10, 5.19, 5.28 e 5.36.

5.1.1. Argilas

De acordo com o mencionado anteriormente, a tabela 5.1, apresenta a divisão das argilas em estudo, tendo em conta as diferenças de cor verificadas (identifica-se essencialmente uma cor creme acinzentada com pequenas variações de tonalidade). A análise visual dos três sacos, provenientes dos três pontos de amostragem das matérias-primas de argila, leva a identificar a A1 e A4 como homogéneas no que respeita à cor. O mesmo não sucede com as argilas A2_T e A3_T que revelam variações.

Tabela 5.1 - Divisão das amostras de argila, tendo em conta a cor.

	Amostra homogénea	Amostra mais escura	Amostra mais clara	Amostra mais amarelada
A1	x			
A2_T	A2		x	
	A2'	x		
A3_T	A3		x	
	A3'			x
	A3''	x		
A4	x			

5.1.1.1. Determinação do teor de humidade

As percentagens de humidade obtidas para as matérias-primas de argila estão reveladas na tabela 5.2. A argila A4 é a que apresenta maior percentagem de humidade, seguida da A1, A2_T e, por fim da A3_T. Nesta última, verificam-se diferenças significativas nas sub-amostras, variando estas entre 4,9% (na A3) e 11,4% (na A3'').

Tabela 5.2 - Determinação do teor de humidade nas amostras de argila.

	Humidade (%)	
A1	16,4	
A2_T	A2	14,3
	A2'	16,2
A3_T	A3	4,9
	A3'	7,9
	A3''	11,4
A4	19,5	

5.1.1.2. Determinação do rendimento

A tabela 5.3 mostra os valores obtidos no cálculo da percentagem de rendimento, tanto para a fração inferior como para a superior a 63µm.

Os valores do rendimento determinados para a fração <63µm são, para todas as argilas em estudo, sempre superiores a 90% (à exceção da A1, cujo rendimento está ligeiramente abaixo).

Verifica-se que em A2_T a percentagem de partículas <63µm é ligeiramente superior em A2' quando comparado com A2. Por outro lado, na argila A3_T, as percentagens obtidas são mais próximas, para os três pontos de amostragem da tulha. A4 situa-se numa posição intermédia entre A2_T e A3_T.

É possível constatar na tabela 5.3, que as perdas de massa que ocorreram durante as etapas laboratoriais (peneiramento e/ou pesagem), foram mínimas. No entanto, verifica-se que em A1 e A2 estas perdas são ligeiramente superiores.

Tabela 5.3 – Determinação da percentagem de rendimento nas amostras de argila.

		Rendimento (%)		
		Fração <63µm	Fração >63µm	% Perdas de material
A1		88,6	7,8	3,6
A2 _T	A2	90,4	5,2	4,4
	A2'	94,4	5,2	0,4
A3 _T	A3	96,4	2,6	1,0
	A3'	96,6	3,0	0,4
	A3''	95,0	3,0	2,0
A4		94,8	2,4	2,8

5.1.1.3. Caracterização química

Apresenta-se nesta secção a composição química das matérias-primas de argila, determinada para os elementos maiores e perda ao rubro (P.R.), e ainda menores e vestigiais.

Os elementos Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca, Na, K, O, S e perda ao rubro, foram determinados por FRX, de acordo com a metodologia descrita no capítulo 4. Os dados foram obtidos (tabela 5.4) a partir da análise da fração <63µm.

Da análise da tabela, é possível verificar que o SiO₂ é o óxido dominante em todas as argilas, seguido do Al₂O₃. Estes correspondem a cerca de 84 a 87% em peso total da amostra. Os valores de Si são superiores em A3_T e menores em A4. Quanto ao Al, este tem maior expressão em A4 e menor em A3_T (comportamento oposto ao da Si).

As argilas estudadas têm baixa percentagem de Fe₂O₃ e de TiO₂, com valores médios a variar entre aproximadamente 1% e 2% para o primeiro e compreendidos entre 0,4% e 1,3% para o segundo.

A análise química a estas amostras revela baixas concentrações de óxidos de cálcio e magnésio e identifica-se ainda que quanto aos alcalis, o K₂O é predominante.

Os teores dos restantes óxidos P₂O₅ e SO₃ são muito baixos. Destaca-se contudo, a argila A2 com a maior concentração de SO₃ (0,5%).

Em relação à P.R., os valores variam entre 7,48 e 11,67% (argila A3_T com os valores mais baixos e A4 com o mais alto).

Tabela 5.4 – Composição química em elementos maiores e menores das argilas estudadas, expressa em percentagem.

	A1	A2 _T			A3 _T			A4	
		A2	A2'	$\overline{A2}_T$	A3	A3'	A3''	$\overline{A3}_T$	
SiO ₂	59,32	57,33	59,05	58,19	58,77	60,59	65,00	61,45	54,72
Al ₂ O ₃	26,18	27,14	25,89	26,52	27,55	26,53	22,25	25,44	30,09
Fe ₂ O ₃	2,07	2,21	1,66	1,94	0,94	1,01	0,90	0,95	1,02
TiO ₂	0,40	0,91	0,63	0,77	1,28	1,26	1,34	1,29	0,46
MgO	0,28	0,39	0,34	0,37	0,40	0,37	0,34	0,37	0,58
CaO	0,24	0,32	0,48	0,40	0,26	0,24	0,21	0,24	0,48
Na ₂ O	0,20	0,15	0,23	0,19	0,50	0,43	0,41	0,45	0,06
K ₂ O	2,31	1,24	1,34	1,29	1,92	1,85	1,85	1,87	0,63
P ₂ O ₅	0,09	0,07	0,07	0,07	0,06	0,07	0,06	0,06	0,03
SO ₃	0,12	0,19	0,50	0,35	0,05	0,03	0,04	0,04	0,06
P.R.	8,61	9,81	9,60	9,71	8,14	7,48	7,48	7,70	11,67
TOTAL	99,82	99,76	99,87	99,82	99,87	99,86	99,88	99,87	99,80

NOTA: “ $\overline{A2}_T$ ” e “ $\overline{A3}_T$ ” caracterizam a concentração média das argilas A2 e A3, respetivamente.

Analogamente ao sucedido para os elementos maiores, a determinação dos menores e vestigiais (tabela 5.5) também foi realizada a partir da fração <63µm.

As maiores concentrações de Cl, Mn, Br, Rb, Tl e Pb estão presentes na argila A1 (Cl unicamente surge nesta amostra e de todos é o que está presente com maior concentração). Destes elementos, Br e Rb são os que têm concentrações que variam de forma mais significativa, em A2_T e A3_T.

Na argila A2_T verificam-se os maiores teores de Co, Ni, Zn, As, Y, Zr, Cd, Sn, Sb, Ba Hf e Cs (maior presença de Zn, Zr e Ba). Nesta amostra, os elementos Ni, Zn, Y e Zr têm concentrações muito distintas nos diferentes pontos de amostragem (maiores em A2 do que em A2').

A3_T tem nitidamente as maiores concentrações de Sc, V, Cr, Cu, Ge, Sr e Nb. Apesar de V e Cr serem mais representativos nesta argila, é na A2_T que se observam as maiores diferenças no que respeita à presença destes elementos.

A argila A4 tem alto conteúdo em F, Se, Mo, W, Bi, Th e U, destacando-se os elevados teores de Th e muito mais elevados de F (unicamente presente nesta amostra).

Tabela 5.5 – Composição química em elementos vestigiais das argilas estudadas, expressa em ppm.

		F	Cl	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As
A1		ND	200	5,1	51,7	91,6	60,7	10,2	21,2	12,0	ND	ND	9,4
A2_T	A2	ND	ND	9,1	120,9	105,0	44,4	16,5	43,8	11,5	500,0	ND	11,1
	A2'	ND	ND	7,1	76,0	72,9	42,9	11,9	27,5	14,6	400,0	ND	9,3
A3_T	A3	ND	ND	11,1	140,6	153,0	18,5	ND	30,3	40,7	10,1	1,8	ND
	A3'	ND	ND	11,5	141,2	149,7	19,8	ND	28,7	37,5	10,5	1,6	5,9
	A3''	ND	ND	10,1	132,8	133,0	20,7	ND	26,8	28,8	10,1	1,3	ND
A4		1400	ND	9,7	63,7	73,6	14,0	12,4	18,6	5,2	38,6	ND	ND

		Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb
A1		0,9	34,3	151,0	63,0	20,3	ND	10,8	ND	ND	ND	15,0	ND
A2_T	A2	4,1	17,0	138,9	71,1	62,3	800,0	25,4	ND	ND	12,8	15,0	4,2
	A2'	1,8	10,7	127,4	73,4	35,4	600,0	17,3	ND	ND	ND	19,0	ND
A3_T	A3	ND	4,3	124,9	141,9	36,7	ND	25,4	1,1	ND	ND	7,8	ND
	A3'	ND	2,3	123,2	142,2	36,9	200,0	25,2	1,1	ND	ND	8,4	ND
	A3''	ND	10,6	134,3	150,4	35,2	100,0	27,7	1,3	ND	ND	8,1	ND
A4		5,6	8,4	36,8	52,5	26,0	95,6	8,8	1,4	ND	4,5	6,0	ND

		Te	I	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U
A1		ND	ND	13,2	500,0	5,7	ND	ND	2,9	89,6	ND	11,7	5,2
A2_T	A2	ND	ND	19,6	400,0	16,7	ND	4,2	2,6	59,2	ND	19,1	8,5
	A2'	ND	ND	18,7	400,0	13,5	ND	ND	2,4	63,0	ND	14,8	7,2
A3_T	A3	ND	ND	17,2	500,0	ND	ND	ND	ND	35,7	ND	24,0	5,4
	A3'	ND	ND	18,3	400,0	ND	ND	5,4	ND	33,8	ND	21,3	5,9
	A3''	ND	ND	16,7	500,0	4,9	ND	ND	ND	31,8	ND	21,9	5,5
A4		ND	ND	6,8	125,7	ND	ND	55,4	ND	10,8	17,8	106,1	47,2

NOTA: “ND” caracteriza \leq Min. LLD (ppm), valores tabelados no anexo VII.

Na tabela 5.6 estão os resultados obtidos da determinação da análise química aos elementos terras raras das amostras de argila.

A argila A2_T tem os teores mais elevados de Nd e Sm, e a A3_T é mais enriquecida em La, Ce e Ga. Comparando os resultados obtidos, verifica-se que entre A2 e A2' existe grande disparidade de valores nos elementos La, Ce e Nd (A2 com maiores concentrações). Importa referir, que o Ce é o que apresenta teores nitidamente mais elevados em todas as argilas (com exceção de A4, onde o valor de La é superior).

Tabela 5.6 - Composição química em elementos terras raras das argilas estudadas, expressa em ppm.

		La	Ce	Nd	Sm	Ga	Yb
A1		37,5	75,7	34,5	8,5	23,7	ND
A2_T	A2	58,2	124,9	64,9	11,8	30,7	ND
	A2'	41,0	87,4	43,2	8,2	29,2	ND
A3_T	A3	55,6	113,1	45,7	7,3	37,0	ND
	A3'	59,0	115,3	50,7	8,6	36,0	ND
	A3''	57,6	121,1	53,7	ND	36,2	ND
A4		44,7	8,3	ND	ND	13,3	ND

NOTA: “ND” caracteriza $\leq Min. LLD$ (ppm), valores tabelados no anexo VII.

5.1.1.4. Caracterização mineralógica

Apresentam-se os difratogramas obtidos por DRX dos agregados não orientados (ANO) no anexo I.

Pela análise dos difratogramas da fração total, verifica-se que as amostras de argila estudadas são constituídas essencialmente por filossilicatos e quartzo (tabela 5.7). Estas contêm também pequenas percentagens de feldspatos (feldspato potássico e plagioclase) e ainda outros minerais que pontualmente surgem em algumas argilas como: anatase, anidrire, dolomite, siderite, goethite e opala C/CT. A2 e A4 destacam-se pelas maiores percentagens de filossilicatos e menores de quartzo (argilas com maior interesse para a indústria cerâmica). Com grandes quantidades de quartzo aponta-se A3 (menos interessante).

Dentro da mesma tulla, quer para A2_T, quer para A3_T, verificam-se heterogeneidades consideráveis no que respeita à quantidade destes minerais (A2 e A3'' com mais filossilicatos em relação a A2', e a A3 e A3', respetivamente). Este facto poderá refletir a heterogeneidade (vertical e/ou horizontal) dos jazigos de onde foram extraídas.

A mineralogia verificada na fração <63µm (tabela 5.8) revela-se semelhante à da fração total. Nesta, observa-se maior percentagem de filossilicatos, ausência de alguns minerais e a presença de outros. Para esta fração, o comportamento de A1 muda significativamente, tornando-se mais interessante sob o ponto de vista cerâmico (a percentagem de filossilicatos aumenta consideravelmente e a de quartzo diminui). As argilas A2 e A4 apresentam um comportamento semelhante, embora muito menos expressivo do que em A1. Ao confrontar os resultados da determinação da fração <63µm (tabela 5.3) com a quantidade de filossilicatos determinada, constata-se não haver relação direta entre ambos

(na fração <63µm para além dos filossilicatos, também se encontram outros minerais com estas granulometrias).

Comparando as matérias-primas provenientes da mesma tulha, verifica-se que para a fração <63µm o comportamento é relativamente homogéneo (contrariamente ao visto na fração total).

Tabela 5.7 – Percentagem de minerais identificados nas argilas, na fração total.

	A1	A2 _T		A3 _T			A4
		A2	A2`	A3	A3`	A3``	
Σ Filossilicatos	39,8	44,6	27,0	30,8	29,8	36,0	55,5
Quartzo	52,1	50,0	59,5	61,8	62,5	59,5	39,5
Feldspato K	3,5	1,5	4,3	2,8	1,6	1,5	0,9
Plagioclase	1,4	2,6	3,3	1,2	2,0	1,9	1,1
Anatase	-	-	-	1,5	2,7	1,1	-
Anidrite	0,3	-	1,8	-	1,4	-	-
Dolomite	0,8	-	1,5	-	-	-	-
Siderite	2,1	-	1,5	1,9	-	-	-
Goethite	-	1,3	-	tr*	tr*	-	3,0
Opala C/CT	-	-	1,1	-	-	-	-

*tr-traços

Tabela 5.8 - Percentagem de minerais identificados nas argilas, na fração <63µm.

	A1	A2 _T		A3 _T			A4
		A2	A2`	A3	A3`	A3``	
Σ Filossilicatos	54,7	55,0	41,7	36,4	37,1	37,6	58,5
Quartzo	31,9	42,5	43,2	58,3	58,5	58,3	38,9
Feldspato K	6,6	0,9	11,1	1,1	1,1	1,3	-
Plagioclase	2,2	0,7	1,2	1,5	1,5	1,6	1,2
Anatase	-	-	-	1,2	1,8	1,2	-
Anidrite	0,8	-	-	-	-	-	-
Dolomite	2,0	-	0,9	-	-	-	-
Siderite	0,8	-	0,8	-	-	-	-
Goethite	-	0,9	1,1	1,5	-	-	1,4
Magnesite	1,0	-	-	-	-	-	-

Quanto aos minerais argilosos, estas amostras contêm maioritariamente caulinite (tabela 5.9). Identificam-se ainda ilite, pontualmente esmectite (apenas na A4), interstratificado ilite-esmectite (na A3_T) e clorite (A1, A2_T e A4). Destaca-se a argila A1,

A2 e A4 pelas maiores percentagens de caulinite (mineral argiloso de interesse quando se pretende o fabrico de cerâmica branca).

Tabela 5.9 - Percentagem de minerais identificados nas argilas, na fração <2µm.

	A1	A2 _T	A3 _T	A4
Caulinite	91,4	73,0	62,9	83,6
Illite	6,7	15,2	24,9	2,6
Esmectite	-	-	-	12,9
Interestratificado I-E	tr*	tr*	12,2	-
Clorite	1,9	11,8	-	0,9

*tr-traços

5.1.1.5. Discussão dos resultados

O estudo das argilas iniciou-se com a identificações de variações de cor em cada tulha, para posteriormente se tentar associar estas diferenças, com os resultados obtidos nas restantes etapas de estudo, isto é, verificar até que ponto está garantida a homogeneidade de cada matéria-prima. Estas amostras têm cor creme acinzentada, no entanto o que deve ser levado em conta é a cor resultante após cozedura (Andrade *et al.*, 2008). As variações de cor podem estar relacionadas com presença de impurezas (exemplo de óxido de ferro, de titânio e matéria orgânica). Da análise dos resultados obtidos, verifica-se que dentro da mesma tulha, os teores de humidade mais elevados coincidem com as colorações mais escuras (A2' e A3'') e vice-versa (A2 e A3). As maiores percentagens de humidade verificam-se em A1 e A4, onde não se verificam variações de cor (possivelmente a humidade aqui, encontrava-se bem distribuída). O teor de humidade das argilas influencia aspetos como a viscosidade das barbotinas, podendo interferir por consequência no resto do processo. Quanto menor a percentagem de humidade, menor a viscosidade das respetivas barbotinas, sendo a quantidade de água adicionada à carga menor. As baixas humidades podem estar ainda associadas a uma maior eficiência energética do processo e, consequentemente, a um menor custo operacional (Nandi *et al.*, 2011). Recorrendo às especificações da empresa (anexo II), verifica-se que os resultados obtidos estão de acordo com o pretendido.

As argilas estudadas são constituídas essencialmente por frações mais finas (<63µm), que correspondem a argila+silte (Wentworth, 1922). A granulometria é fator determinante na

plasticidade das argilas. Geralmente, as que possuem granulometria mais fina, são as que apresentam os índices de plasticidade mais elevados (Andrade *et al.*, 2008).

Os resultados da análise química revelam-se coincidentes com a mineralógica. Os teores dos óxidos dos principais elementos, a sílica e a alumina (cerca de 84 a 87%, em peso total da amostra) devem-se à presença dos principais minerais constituintes das argilas em estudo. Estas são constituídas essencialmente por filossilicatos e quartzo e, em muito menor percentagem, feldspatos (feldspato potássico e plagioclase). Como minerais argilosos identifica-se essencialmente a presença de caulinite. De acordo com Motta *et al.* (2008), a sílica é o maior componente das argilas, estando presente em todos os minerais argilosos, no quartzo, feldspato, etc., enquanto que a quantidade de alumina verificada nas argilas, dá indicação da quantidade de minerais argilosos presentes (quanto maior a percentagem de Al_2O_3 , maior a quantidade de minerais argilosos).

Os baixos teores de ferro registados ($A1$ e $A2_T$ com cerca de 2%, e as restantes com valores muito próximos de 1%), estão de acordo com a fraca presença de minerais que incorporam Fe na sua composição. Identifica-se pontualmente a presença de siderite, goethite e magnesite-maghemite. Os valores de óxido de titânio registados em maior quantidade na argila $A3_T$ (aproximadamente 1%) coincidem com a presença de anatase nesta amostra. Salienta-se que este elemento pode ainda surgir na estrutura de outros minerais como a moscovite e a caulinite. Os óxidos de ferro e o titânio são considerados os principais elementos de coloração (o Fe dando uma cor vermelha, e o Ti um tom mais alaranjado). Para evitar contaminações na cor das pastas cerâmicas, pretende-se que as matérias-primas apresentem baixa concentração destes óxidos colorantes (Oliveira, 1998). A presença destes não é desejável, sobretudo em teores acima de 1%, em peso (Motta *et al.*, 2008; McCuiston e Wilson, 2006; Santos, 1975).

Os elementos mais eficientes para promover a formação de fases líquidas são os óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O) e os alcalino-terrosos (CaO e MgO), (Riella *et al.*, 2002). Realça-se a maior presença de K_2O em $A1$ e $A3_T$. Sendo este um óxido fundente, atua de forma a tornar a pasta menos refratária (Motta *et al.*, 2008). O mesmo autor refere ainda que o ideal é que o potássio esteja associado aos minerais de argila, como por exemplo à illite (mais presente em $A3_T$). As baixas concentrações de Ca e Mg indicam para o primeiro caso a escassa presença de minerais carbonatados (siderite) e no segundo as pequenas quantidades de esmectite ou interstratificados deste mineral argiloso ($A4$ com mais MgO

tem esmectite e A3 tem interestratificado ilite-esmectite). Na₂O e K₂O estão presentes geralmente sob a forma de feldspatos, conferindo resistência mecânica e o CaO e MgO tendem a diminuir a refratariedade das peças (Más, 2002).

Os teores dos restantes óxidos, P₂O₅ e de SO₃ são muito baixos (sobressaindo a A2' com maior percentagem de SO₃, cerca de 0,5%). A presença de espécies químicas como nitratos, fosfatos, sulfatos e sulfuretos em argilas é indesejável, podendo impossibilitar a sua aplicação na cerâmica (Sanchez-Muñoz *et al.*, 2002).

Observa-se que as amostras mais siliciosas e iliticas apresentam valores de P.R. mais baixos (A3_T), e as amostras com maior percentagem de minerais argilosos (sobretudo caulinite) apresentam P.R. maior (A4). Segundo Más (2002), a P.R. indica o teor de matéria orgânica e de CO₂ (proveniente da decomposição dos carbonatos). Pode indicar ainda a presença de água estrutural das argilas.

No que respeita aos elementos menores e vestigiais, de um modo geral constata-se nestas argilas a presença de concentrações elevadas de V, Cr, Rb e Sr. No entanto, há elementos que unicamente estão presentes em determinada argilas, também com concentrações muito elevadas, como é exemplo do F (em A4) e do Cl (em A1). Destaca-se ainda Zn, Zr e Ba, todos presentes em teores notavelmente mais altos na argila A2, em comparação com as restantes.

Quanto às terras raras, o Ce faz-se realçar, apresentando as maiores concentrações.

5.1.2. Caulinos

Ao comparar as amostras provenientes dos três pontos de amostragem de cada uma das tulhas de caulino, constata-se que estes não revelam variações de cor, sendo classificados como homogéneos (tabela 5.10).

Tabela 5.10 – Divisão das amostras de caulino, tendo em conta a cor.

	Amostra homogénea	Amostra mais escura	Amostra mais clara	Amostra mais amarelada
C1	x			
C2	x			

5.1.2.1. Determinação do teor de humidade

O caulino C2 apresenta maior percentagem de humidade em relação ao C1, sendo este valor cerca de três vezes superior (tabela 5.11).

Tabela 5.11 – Determinação do teor de humidade nas amostras de caulino.

Humidade (%)	
C1	6,0
C2	18,6

5.1.2.2. Determinação do rendimento

Na tabela 5.12 estão apresentados os valores da percentagem de rendimento obtidos para as amostras de caulino estudadas. Observa-se que a fração granulométrica <63 μ m, é muito representativa nestas amostras, correspondendo à quase totalidade das mesmas (C1 - 98,6% e C2 - 99,2%).

Tabela 5.12 – Determinação da percentagem de rendimento nas amostras de caulino.

Rendimento (%)			
	Fração <63 μ m	Fração >63 μ m	% Perdas de material
C1	98,6	0,4	1,0
C2	99,2	0,8	0,0

5.1.2.3. Caracterização química

Apresentam-se nesta secção os resultados das análises químicas realizadas aos caulinos.

No que respeita aos elementos maiores (tabela 5.13) verifica-se que os óxidos de Si, Al, Fe, Na e P estão presentes de forma equitativa em ambas as amostras. A sílica e a alumina são óxidos principais, com representatividade de cerca de 84% a 85% em peso total da amostra.

Estes caulinos têm baixo teor de Fe₂O₃ e de TiO₂. A presença de Fe₂O₃ corresponde a cerca de 1% em ambos os caulinos, sendo a de TiO₂ inferior a 0,5%.

No que respeita aos alcalis, verifica-se que a percentagem de K₂O é superior à de Na₂O, nas duas situações.

Estas amostras apresentam concentrações muito baixas de MgO e CaO e ainda mais baixas de P₂O₅ e SO₃.

A P.R. é semelhante para ambas as amostras, cerca de 12% e 13%, para C1 e C2 respetivamente.

Tabela 5.13 – Composição química em elementos maiores e menores dos caulinos estudados, expressa em percentagem.

	C1	C2
SiO₂	49,08	50,74
Al₂O₃	35,21	34,00
Fe₂O₃	1,02	1,12
TiO₂	0,07	0,45
MgO	0,11	0,22
CaO	0,01	0,37
Na₂O	0,08	0,06
K₂O	1,28	0,79
P₂O₅	0,09	0,09
SO₃	0,07	0,03
P.R.	12,91	12,05
TOTAL	99,94	99,91

A análise aos elementos menores e vestigiais (tabela 5.14) revela concentrações mais elevadas de Mn, Zn, Rb, Nd, Sn, Cs e U no caulino C1. Destes elementos, o Mn e o Rb têm maior peso nesta amostra (o segundo muito mais que o primeiro).

Por outro lado, os maiores teores de Cr, Cu, Br, Sr, Y, Zr, Ba, Pb e Th, estão presentes em C2 (Zr, Ba e Pb com valores mais elevados). Constata-se ainda que há elementos que unicamente surgem em C2, nomeadamente: Sc, V, Ni, Ge e As.

Quanto à análise química dos elementos terras raras (tabela 5.15), observam-se concentrações nitidamente mais elevadas de La, Ce, Nd e Sm no C2 (Sm apenas é detetável nesta amostra). O Ga é o único elemento que surge com maior peso em C1, embora em concentrações muito semelhantes à amostra C2. O mesmo não sucede nos restantes elementos, onde se verificam grandes diferenças no que respeita às suas concentrações nestas amostras.

Tabela 5.14 - Composição química em elementos vestigiais dos caulinos estudados, expressa em ppm.

	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Br
C1	ND	ND	3,1	93,5	ND	ND	4,8	36,1	ND	ND	ND	4,7
C2	5,3	34,3	54,4	41,7	ND	14,8	7,4	23,7	1,1	4,6	ND	9,3

	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Te	I
C1	200,0	38,8	10,6	46,2	15,2	ND	ND	ND	33,6	ND	ND	ND
C2	71,5	60,1	25,5	122,9	13,2	ND	ND	ND	13,6	ND	ND	ND

	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U
C1	38,7	40,5	ND	ND	ND	ND	57,2	12,0	6,0	11,9
C2	8,7	161,5	ND	ND	ND	ND	86,7	ND	16,3	6,5

NOTA: “ND” representa \leq Min. LLD (ppm), valores tabelados no anexo VII.

Tabela 5.15 – Composição química em elementos terras raras dos caulinos estudados, expressa em ppm.

	La	Ce	Nd	Sm	Ga	Yb
C1	14,3	23,6	15,7	ND	36,5	ND
C2	64,9	104,2	72,5	13,6	30,6	ND

NOTA: “ND” representa \leq Min. LLD (ppm), valores tabelados no anexo VII.

5.1.2.4. Caracterização mineralógica

Os difratogramas obtidos por DRX dos ANO apresentam-se no anexo I.

O estudo da fração total (tabela 5.16), bem como da $<63\mu\text{m}$ (tabela 5.17), mostra a presença de filossilicatos e quartzo (minerais que predominam), e ainda feldspatos (feldspato potássico e plagioclase), siderite, calcite e minerais argilosos (caulinite, ilite e esmectite).

O caulino C1 é o que apresenta maior percentagem de filossilicatos e menor de quartzo, em ambas as frações. Deste modo, no que respeita à formulação das pastas cerâmicas, C1 é mineralogicamente mais interessante que C2.

O principal mineral argiloso é a caulinite, em quantidades muito semelhantes nos dois caulinos.

Comparando com a percentagem de fração $<63\mu\text{m}$ destas amostras (tabela 5.12), constata-se não haver relação entre estes valores e os das percentagens de filossilicatos determinadas.

Tabela 5.16 – Percentagem de minerais identificados nos caulinos, na fração total.

	C1	C2
Σ Filossilicatos	77,6	63,7
Quartzo	15,8	33,2
Feldspato K	1,2	1,5
Plagioclase	3,9	1,1
Siderite	1,5	-
Calcite	-	0,5

Tabela 5.17 - Percentagem de minerais identificados nos caulinos, na fração <63µm.

	C1	C2
∑ Filossilicatos	83,0	70,8
Quartzo	13,8	25,8
Feldspato K	1,4	1,2
Plagioclase	1,8	0,7
Siderite	-	0,7
Calcite	-	0,8

Tabela 5.18 - Percentagem de minerais identificados nos caulinos, na fração <2µm.

	C1	C2
Caulinite	94,9	96,2
Ilite	4,9	3,8
Esmectite	tr*	

*tr-traços

5.1.2.5. Discussão dos resultados

Nas tulas dos dois caulinos estudados não se observam variações de cor nos diferentes pontos de amostragem. Comparando ambas as amostras a “olho nú”, C1 é o caulino mais branco, enquanto C2 apresenta uma coloração ligeiramente amarelada (figura 4.2). Geralmente os caulinos são adicionados às pastas cerâmicas por cozerem branco, com o objetivo de conferir ao produto final essa brancura (Santos *et al.*, 2010; Luz *et al.*, 2008; Andrade *et al.*, 2008). Tal, deve-se ao facto destes apresentarem quantidades de impurezas mais baixas que as argilas (Santos *et al.*, 2010).

Confrontando os teores de humidade obtidos com as especificações da empresa (anexo II), verifica-se que para o caulino C2 o limite máximo de humidade desejável é excedido. A percentagem de humidade determinada tem influência na alimentação do moinho. É necessário ter em conta a humidade de cada matéria-prima e definir a quantidade correspondente à composição percentual.

Estas amostras possuem granulometria muito fina. A quantidade de amostra <63µm (argila+silte, segundo Wentworth, 1992) é elevada (C1 - 98,6% e C2 - 99,2%).

Através das técnicas usadas, verifica-se que os teores dos óxidos dos principais elementos se correlacionam com a mineralogia identificada nestas amostras. As análises químicas aos elementos maiores, para ambos os caulinos, são muito semelhantes. Estas diferem apenas na percentagem de alguns elementos (Ti, Mg e Ca mais expressivos no C2, e SO₃ com maior percentagem no C1).

O SiO_2 e o Al_2O_3 são os principais óxidos presentes, apresentando valores que estão de acordo com os teores de filossilicatos (essencialmente caulinite) e quartzo identificados nestas amostras. Os caulinos são um suporte fundamental de óxido de alumínio (Al_2O_3), que durante a fase de vitrificação da peça, regula a reação de equilíbrio (Luz *et al.*, 2008).

Em ambas as amostras, as concentrações de Fe_2O_3 e de TiO_2 são baixas. Em teores elevados, os óxidos de ferro e de titânio atuam como contaminantes, dando cor ao caulino (Velho, 2005). No setor cerâmico, o teor de ferro permitido nestas matérias-primas é muito baixo (<1%). Pequenas quantidades de Fe resultam numa cor fracamente escura após a queima (Andrade *et al.*, 2008), enquanto que a presença de Ti pode dar cor ligeiramente amarelada após cozedura.

A percentagem dos óxidos fundentes (óxidos presentes em caulinos em função da ocorrência natural de mica nos mesmos) é baixa.

Quanto à P.R., esta é semelhante em ambos os caulinos. Muito provavelmente está relacionada com a água presente na caulinite, principal constituinte do caulino, com composição teórica de cerca de 13,96% de H_2O (Velho, 2005).

Dos elementos vestigiais destacam-se as concentrações mais elevadas de Mn e Rb em C1, e Zr, Ba e Pb na C2. Esta última é a mais enriquecida em elementos terras raras, nomeadamente em La, Ce e Nd.

5.1.3. Feldspatos

Ao observar as amostras vindas dos diferentes pontos de amostragem de cada tulha de feldspatos, verifica-se que F1_T e F2_T , apresentam variações no que respeita à cor (tabela 5.19). O mesmo não sucede com F3 , que mantém constante a sua coloração nos três pontos referidos.

Tabela 5.19 - Divisão das amostras de feldspato, tendo em conta a cor.

		Amostra homogénea	Amostra mais escura	Amostra mais clara	Amostra mais amarelada
F1_T	F1		x		
	F1'			x	
F2_T	F2			x	
	F2'		x		
F3		x			

5.1.3.1. Determinação do teor de humidade

Os teores de humidade determinados nas amostras de feldspato são baixas. Os valores mais elevados são identificados em F1_T, seguido do F2_T e por fim o F3 (tabela 5.20). Constatase que existem variações a considerar no que respeita às diferenças do teor de humidade para a mesma tulha (F1 superior a F1', e F2' a F2).

Tabela 5.20 – Determinação do teor de humidade nas amostras de feldspato.

		Humidade (%)
F1 _T	F1	2,2
	F1'	0,9
F2 _T	F2	0,6
	F2'	1,4
F3		0,5

5.1.3.2. Determinação do rendimento

Observa-se na tabela 5.21 que as amostras apresentam baixa quantidade de material fino.

Tabela 5.21 – Determinação da percentagem de rendimento nas amostras de feldspato.

		Rendimento (%)		
		Fração <63µm	Fração >63µm	% Perdas de material
F1 _T	F1	13,0	86,8	0,2
	F1'	12,5	82,9	4,6
F2 _T	F2	5,3	94,6	0,1
	F2'	4,5	94,5	1,0
F3		9,8	90,2	0,1

Ao comparar os três feldspatos, constata-se que o rendimento correspondente à fração <63µm (tabela 5.21), é menor em F2_T e maior em F1_T. Numa posição intermédia em relação a estes, posiciona-se F3.

5.1.3.3. Caracterização química

A análise química aos elementos maiores dos feldspatos (tabela 5.22) revela que estes têm composição química semelhante, à exceção de F3, que apresenta maiores diferenças em relação aos demais.

Como principais óxidos identificam-se SiO_2 e Al_2O_3 (cerca de 86% a 87% em peso total da amostra).

Os teores de Fe_2O_3 são baixos e os de TiO_2 muito baixos. O Fe está presente em valores muito próximos de 1% em todas as amostras, à exceção da F3, onde este valor é cerca de metade. É também nesta amostra que se verifica maior concentração de Ti, cerca de 0,5%.

As percentagens de óxidos de cálcio e magnésio são baixas. O Ca está mais presente que o Mg em F1_T e F2_T, verificando-se o oposto em F3.

Quanto aos alcalis, Na_2O existe em maiores concentrações em todas as amostras (em F3 a diferença é mais acentuada, cerca de 8% de Na e menos de 1% de K).

Os teores de P_2O_5 são superiores em F1_T (cerca de 1%), e os de SO_3 são baixíssimos em todas as amostras.

A P.R. varia entre 1,90% e 3,74%, sendo o maior valor referente a F2_T.

Em relação aos elementos menores e vestigiais (tabela 5.23), observa-se que F3 apresenta as maiores concentrações de V, Sr, Zr, Y, Ba e Th, e ainda Sc, Mn, Sb e Hf, estes últimos unicamente presentes neste feldspato. Destes elementos, o Sr e o Zr são os que têm mais peso. Importa referir que as concentrações de Sr são semelhantes em todos os feldspatos.

A2_T apresenta os teores mais elevados de F, Cr, Br, Mo, Bi e U, destacando os valores bastante elevados de F. Comparando as amostras do feldspato F2_T, verifica-se que existem diferenças no que respeita aos valores da concentração de determinados elementos. F2 apresenta teores consideravelmente superiores de Cu e Ba, e F2' é mais enriquecido em Zn, Br, Sr e U.

A mostra F1_T tem teores mais elevados em Zn, Rb, Sn e o Cs. Apesar de não ser a amostra com mais F, este elemento está presente nesta amostra em concentrações elevadas. Em F1_T também se observam diferenças entre F1 e F1'. Os elementos Zn, As, Br, Rb, Sr, Sn, Cs e Pb estão presentes em maior quantidade em F1.

Tabela 5.22 – Composição química em elementos maiores e menores dos feldspatos estudados, expressa em percentagem.

	F1 _T			F2 _T			F3
	F1	F1'	$\overline{F1}_T$	F2	F2'	$\overline{F2}_T$	
SiO ₂	66,38	66,83	66,61	65,86	64,89	65,38	67,20
Al ₂ O ₃	19,92	20,16	20,04	20,48	21,33	20,91	19,28
Fe ₂ O ₃	0,90	0,88	0,89	1,00	1,08	1,04	0,47
TiO ₂	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04	0,05	0,51
MgO	0,51	0,47	0,49	0,40	0,42	0,41	0,77
CaO	0,82	0,86	0,84	0,69	0,70	0,70	0,69
Na ₂ O	3,61	3,53	3,57	3,55	3,37	3,46	8,17
K ₂ O	2,64	2,67	2,66	3,13	3,23	3,18	0,63
MnO	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	-
P ₂ O ₅	1,11	1,05	1,08	0,70	0,70	0,70	0,28
SO ₃	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
P.R.	3,63	3,10	3,37	3,74	3,74	3,74	1,90
TOTAL	99,63	99,67	99,65	99,68	99,58	99,63	99,91

NOTA: “ $\overline{F1}_T$ ” e “ $\overline{F2}_T$ ” caracterizam a concentração média dos feldspatos F1 e F2, respetivamente.

Tabela 5.23 – Composição química em elementos vestigiais dos feldspatos estudados, expressa em ppm.

		F	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se
F1 _T	F1	2390	ND	3,8	10,6	-	ND	8,4	10,7	300,0	3,8	59,8	ND
	F1'	2040	ND	3,3	15,3	-	ND	9,7	8,3	260,0	3,7	48,9	ND
F2 _T	F2	2160	ND	4,5	49,2	-	ND	6,2	11,8	142,4	2,3	39,0	ND
	F2'	2910	ND	2,8	50,8	-	ND	8,3	6,6	165,7	2,4	43,5	ND
F3		ND	3,3	18,5	32,5	80,9	ND	5,9	5,9	8,4	ND	5,6	ND

		Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Te
F1 _T	F1	19,3	530,0	139,6	ND	20,3	49,0	1,2	ND	4,6	179,5	ND	ND
	F1'	8,4	510,0	126,8	ND	16,4	48,9	ND	ND	4,4	152,1	ND	ND
F2 _T	F2	17,1	440,0	77,0	8,7	49,8	24,4	1,2	ND	ND	83,0	ND	ND
	F2'	23,9	500,0	92,5	10,7	32,3	25,9	1,5	ND	ND	84,3	ND	ND
F3		9,0	38,9	136,3	78,0	200,0	23,1	1,0	ND	ND	9,0	6,3	ND

		I	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U
F1 _T	F1	ND	77,8	31,0	ND	21,1	13,4	4,4	65,3	3,7	ND	19,8
	F1'	ND	67,1	27,6	ND	17,9	9,9	4,3	56,2	3,2	ND	16,4
F2 _T	F2	ND	58,8	44,2	ND	7,7	7,0	4,1	48,8	13,5	4,4	37,9
	F2'	ND	68,5	33,7	ND	9,4	6,7	4,3	51,7	17,3	5,5	46,4
F3		ND	ND	42,6	4,5	ND	ND	ND	25,5	ND	42,1	7,5

NOTA: “-” representa elementos quantitativos nos maioritários; “ND” caracteriza \leq Min. LLD (ppm), valores tabelados no anexo VII.

Pela análise dos elementos terras raras (tabela 5.24), verifica-se que a argila F3 é a única que apresenta na sua composição a presença de todos os elementos terras raras analisados. É possível observar que o Ga surge em maiores concentrações no feldspato F3, apesar deste valor não ser muito distinto nas restantes amostras. Com presença exclusiva em F3 identificam-se La, Sm e Yb. Os elementos Ce e Nd, apenas surgem em F2' e F3, sendo os teores neste último mais elevados.

Tabela 5.24 – Composição química em elementos terras raras dos feldspatos estudados, expressa em ppm.

		La	Ce	Nd	Sm	Ga	Yb
F1_T	F1	ND	ND	ND	ND	22,8	ND
	F1'	ND	ND	ND	ND	22,4	ND
F2_T	F2	ND	ND	ND	ND	25,3	ND
	F2'	ND	12,3	6,9	ND	27,2	ND
F3		15,9	29,3	23,2	8,2	20,0	6,3

NOTA: “ND” representa $\leq \text{Min. LLD (ppm)}$, valores tabelados no anexo VII.

5.1.3.4. Caracterização mineralógica

De acordo com as tabelas 5.25 e 5.26, estas amostras caracterizam-se mineralogicamente pela presença de quartzo e feldspatos (significativamente mais plagioclase do que feldspato potássico). Verifica-se ainda uma pequena quantidade de filossilicatos.

Aponta-se como feldspato de interesse para a cerâmica o que apresenta menor percentagem de quartzo (F1 na fração total). Aceitam-se também os valores obtidos para F2 e F3 (em ambas as frações), contudo, F1' e F2' revelam quantidades de quartzo acima do desejável. Verificam-se pequenas heterogeneidades a nível mineralógico para estas matérias-primas (percentagens de quartzo superiores em F1' e F2' em relação a F1 e F2, respetivamente).

A fração <2 μm apresenta composição irregular que pode estar associada a diferentes estágios de alteração (F1_T com baixos teores em caulinite e altos em esmectite, e vice-versa para os restantes). As amostras com maior percentagem de filossilicatos encontram-se mais alteradas justificando-se deste modo a presença de mais esmectite (F1_T). Por outro lado, as amostra com menos filossilicatos, encontram-se mais frescas (F2_T e F3). Associa-se a presença de elevadas percentagens de esmectite em F1_T à sua granulometria mais fina (tabela 5.21), enquanto F2 e F3, sendo mais grosseiros, apresentam mais caulinite.

Tabela 5.25 - Percentagem de minerais identificados nos feldspatos, na fração total.

	F1_T		F2_T		F3
	F1	F1'	F2	F2'	
∑ Filossilicatos	7,4	7,0	2,3	2,8	1,9
Quartzo	32,5	45,2	38,4	51,1	38,4
Feldspato K	23,4	12,8	7,2	12,3	22,8
Plagioclase	36,7	35,0	52,1	33,8	36,9

Tabela 5.26 - Percentagem de minerais identificados nos feldspatos, na fração <63µm.

	F1_T		F2_T		F3
	F1	F1'	F2	F2'	
∑ Filossilicatos	9,5	16,9	13,5	14,6	4,4
Quartzo	37,9	45,2	37,1	40,0	18,0
Feldspato K	11,0	8,2	11,2	14,6	21,1
Plagioclase	41,6	29,7	38,2	30,8	56,5

Tabela 5.27 - Percentagem de minerais identificados nos feldspatos, na fração <2µm.

	F1_T	F2_T	F3
Caulinite	5,6	45,3	48,1
Illite	31,1	28,9	31,1
Esmectite	43,5	20,5	16,9
Clorite	19,9	5,3	4,0

5.1.3.5. Discussão dos resultados

Os feldspatos apresentam coloração próxima de tons creme (F1 mais acinzentada e F3 mais amarelada). Constatam-se diferenças de cor nas diferentes amostragens efetuadas nas tulas de F1_T e F2_T. Deste modo, pretende-se associar estas diferenças aos parâmetros que se seguem.

A percentagem de humidade presente nestas amostras é muito baixa (sempre inferior ao limite máximo especificado pela empresa – anexo II). Nos feldspatos onde se identificaram diferenças de cor, nos diferentes pontos de amostragem, verifica-se a relação: amostras mais escuras, maior teor de humidade presente, e vice-versa (exemplo de F1_T e F2_T). Tal, pode associar-se à presença de mais ou menos água nestas amostras, mas também à

presença de determinados elementos químicos que podem contribuir para a ocorrência de variações de cor.

Os feldspatos têm um baixo rendimento para a fração <63 μ m (argila+silte, de acordo com Wentworth, 1992), sendo maioritariamente compostos por partículas de dimensões >63 μ m (valores sempre superiores a 80%), o que vai de encontro com as características granulométricas da matéria-prima em estudo (Darolt, 2011).

Os elementos com mais peso na análise química das matérias-primas de feldspato são os óxidos de Si e o Al (86 a 87%), tendo os restantes menor expressão. Tais resultados vão de encontro com os obtidos pela análise mineralógica, onde se identificam maioritariamente quartzo e feldspatos (sobretudo plagioclase).

Estes feldspatos apresentam-se enriquecidos em K₂O e Na₂O, sendo contudo feldspatos sódicos. Destaca-se F3, com as maiores concentrações de óxido de Na (cerca de 8%) e as menores de K (<1%). A percentagem de feldspato potássico determinada não é corroborada pela baixa concentração de K₂O analisada, o que leva a inferir acerca de uma grande heterogeneidade desta amostra. F3 é na sua generalidade a amostra que apresenta maiores diferenças em relação às restantes. Salientam-se as maiores percentagens de óxidos de Ti, Mg e Na (cerca de 0,5%, 0,8% e 8%, respetivamente) e a sua cor mais amarelada (podendo esta estar relacionada com a presença de Ti).

Quanto às concentrações de óxido de ferro, observa-se cerca de 1% em F2_T, e valores inferiores nas restantes. É conveniente que todas as matérias-primas tenham baixas concentrações de óxidos de ferro, não sendo os feldspatos exceção.

Identificam-se ainda baixas concentrações de óxidos de Mg, Ca e P e baixíssimas concentrações de Mn e S.

Devido à pouca matéria orgânica e água na sua estrutura, a P.R. é baixa. Os valores são semelhantes para todos os feldspatos, à exceção do F3, onde este valor é muito baixo.

Os elementos vestigiais presentes em maior peso nestas amostras são: Zn, Rb e Sr (essencialmente com as maiores concentrações em F1_T). A amostra F3 é a que tem na sua composição todas as terras raras analisadas.

5.1.4. Dolomite

As amostras colhidas na tulha de dolomite não apresentam variações de cor, como se resume na tabela 5.28

Tabela 5.28 – Divisão da amostra de dolomite, tendo em conta a cor.

	Amostra homogénea	Amostra mais escura	Amostra mais clara	Amostra mais amarelada
D1	x			

5.1.4.1. Determinação do teor de humidade

A determinação do teor de humidade na dolomite revela um valor muito baixo (tabela 5.29).

Tabela 5.29 – Determinação do teor de humidade na amostra de dolomite.

	Humidade (%)
D1	0,6

5.1.4.2. Determinação do rendimento

A tabela 5.30 mostra os resultados da determinação da percentagem de rendimento da dolomite. Verifica-se que nesta amostra, a fração superior a 63 μ m prevalece à inferior.

Tabela 5.30 – Determinação da percentagem de rendimento na amostra de dolomite.

	Rendimento (%)		
	Fração <63 μ m	Fração >63 μ m	% Perdas de material
D1	26,5	73,3	0,2

5.1.4.3. Caracterização química

Pela análise da composição química dos elementos maioritários da amostra de dolomite (tabela 5.31), observa-se que a percentagem de MgO, CaO e a P.R., correspondem a cerca de 99% do peso total da amostra. As concentrações de Ca são bem mais superiores às de Mg e os valores obtidos para a P.R. são muito elevados, cerca de 45%. Os restantes elementos analisados apresentam concentrações muito baixas.

Dos elementos vestigiais detetados na dolomite (tabela 5.32), Cl, Mn e Sr são os que têm concentrações mais elevadas.

Como é possível constatar na tabela 5.32, os únicos elementos terras raras que se verificam nesta amostra de dolomite são o Ce e o Nd, sendo a concentração baixa.

Tabela 5.31- Composição química da dolomite estudada, expressa em percentagem.

D1	
SiO₂	0,81
Fe₂O₃	0,17
MgO	13,23
CaO	41,02
Na₂O	0,03
K₂O	0,02
P₂O₅	0,01
SO₃	0,08
P.R.	44,61
TOTAL	99,97

Tabela 5.32 – Composição química da dolomite estudada, expressa em ppm.

	Cl	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se
D1	100	11,0	ND	10,2	79,6	ND	2,9	ND	ND	ND	ND	ND
	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Te
D1	1,5	3,1	70,8	1,5	ND	ND	1,6	ND	ND	ND	ND	ND
	I	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U	
D1	ND	4,1	ND	ND	2,0							

NOTA: “ND” representa \leq Min. LLD (ppm), valores tabelados no anexo VII.

Tabela 5.33 – Composição química dos elementos terras raras da dolomite estudada, expressa em ppm.

	La	Ce	Nd	Sm	Ga	Yb
D1	ND	15,7	8,8	ND	ND	ND

NOTA: “ND” caracteriza \leq Min. LLD (ppm), valores tabelados no anexo VII.

5.1.4.4. Caracterização mineralógica

A amostra D1 apresenta composição típica de dolomite (tabelas 5.34 e 5.35). Verifica-se que da passagem da fração total para a $<63\mu\text{m}$, há diminuição da percentagem do mineral dolomite e aumento de calcite.

Tabela 5.34 - Percentagem de minerais identificados na dolomite, na fração total.

	D1
Dolomite	85,4
Calcite	12,9
Anidrite	1,7

Tabela 5.35 - Percentagem de minerais identificados na dolomite, na fração <63µm.

	D1
Dolomite	68,7
Calcite	29,3
Anidrite	2,0

5.1.4.5. Discussão dos resultados

A dolomite é homogénea quanto à cor, apresentando cor branca, como é comum que assim seja (Sampaio *et al.*, 2008). Esta amostra apresenta baixa percentagem de humidade (cerca de 5%) e baixo rendimento para a fração <63µm (argila+silte, de acordo com Wentworth, 1992), indicando que nesta amostra predominam as partículas com dimensões superiores a esta fração.

A análise química aos elementos maiores revela a existência de elevada percentagem de cálcio e magnésio (essencialmente cálcio), sendo os restantes elementos pouco expressivos. Tais factos, estão coincidentes com a mineralogia identificada, dolomite, calcite e pouquíssima anidrite.

A P.R. é muito elevada (aproximadamente 45%), o que pode estar em grande parte relacionado com a libertação de CO₂ presente na calcite sob a forma de óxidos, aquando da análise química.

5.1.5. Areia

Ao comparar os três sacos provenientes da tulha de areia, constata-se que esta amostra é homogénea quanto à cor (tabela 5.36).

Tabela 5.36 - Divisão da amostra de areia, tendo em conta a cor.

	Amostra homogénea	Amostra mais escura	Amostra mais clara	Amostra mais amarelada
AREIA	x			

5.1.5.1. Determinação do teor de humidade

Pela determinação da percentagem do teor de humidade da areia (tabela 5.37), observa-se que esta é de cerca de 5,6%.

Tabela 5.37 - Determinação do teor de humidade na amostra de areia.

Humidade (%)	
AREIA	5,6

5.1.5.2. Determinação do rendimento

Pela análise da tabela 5.38, verifica-se que esta amostra é essencialmente constituída por partículas com dimensões >63µm.

Tabela 5.38 - Determinação da percentagem de rendimento na amostra de areia.

Rendimento (%)			
	Fração <63µm	Fração >63µm	% Perdas de material
AREIA	4,2	95,7	0,1

5.1.5.3. Caracterização química

De acordo com a análise química aos elementos maiores (tabela 5.39), constata-se que a areia apresenta grandes quantidades de Si e Al. Estes elementos correspondem a cerca de 88% de peso total da amostra. O restante peso corresponde à presença de Fe₂O₃ e TiO₂ (ambos inferiores a 1%), MgO e CaO (com concentrações inferiores a 0,2%), Na₂O e K₂O (onde o K₂O é predominante, cerca de 5%) e ainda baixíssimas concentrações de MnO, P₂O₅ e SO₃.

Dos elementos vestigiais detetados nesta análise química à areia (tabela 5.40), sobressaem Cl, Rb, Zr e Ba, por terem as concentrações mais elevadas. Destes elementos, o Ba está presente em quantidades superiores.

Quanto aos elementos terras raras (tabela 5.41), unicamente se identificam os elementos Ga, La, Ce e Nd, e os teores de Ce são superiores aos restantes.

Tabela 5.39- Composição química da areia estudada, expressa em percentagem.

AREIA	
SiO₂	61,71
Al₂O₃	25,80
Fe₂O₃	0,75
TiO₂	0,24
MgO	0,19
CaO	0,08
Na₂O	0,23
K₂O	4,46
MnO	0,01
P₂O₅	0,07
SO₃	0,01
P.R.	6,39
TOTAL	99,91

Tabela 5.40 - Composição química em elementos vestigiais da areia estudada, expressa em ppm.

	Cl	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se
AREIA	100	3,7	16,6	24,9	43,1	ND	11,6	4,7	20,8	ND	ND	ND

	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Te
AREIA	8,6	200	64,5	8,5	102,5	7,2	ND	ND	ND	10,1	ND	ND

	I	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U
AREIA	ND	14,9	450	ND	ND	ND	2,9	53,4	ND	6,6	3,5

NOTA: “ND” representa \leq Min. LLD (ppm), valores tabelados no anexo VII.

Tabela 5.41 – Composição química dos elementos terras raras da areia estudada, expressa em ppm.

	La	Ce	Nd	Sm	Ga	Yb
AREIA	19,2	29,3	14,4	ND	21,1	ND

NOTA: “ND” representa \leq Min. LLD (ppm), valores tabelados no anexo VII.

5.1.5.4. Caracterização mineralógica

Como esperado, a areia é sobretudo constituída por grãos de quartzo. Verifica-se que da passagem da fração total para a <63µm há diminuição da presença de quartzo e aumento da de filossilicatos. Destaca-se ainda a presença de um teor significativo de feldspatos (essencialmente feldspato potássico).

Quanto aos minerais argilosos, é a caulinite que predomina, podendo justificar-se a sua presença pela alteração de feldspato em meio mais silicatado (Gomes, 1988).

Tabela 5.42 - Percentagem de minerais identificados na areia, na fração total.

AREIA	
Σ Filossilicatos	1,5
Quartzo	81,6
Feldspato K	15,2
Plagioclase	0,6
Magnetite-Maghemite	1,1

Tabela 5.43 - Percentagem de minerais identificados na areia, na fração <63 μ m.

AREIA	
Σ Filossilicatos	8,2
Quartzo	55,5
Feldspato K	24,2
Plagioclase	2,0
Anidrite	2,2
Dolomite	2,7
Calcite	5,2

Tabela 5.44 - Percentagem de minerais identificados na areia, na fração <2 μ m.

AREIA	
Caulinite	83,1
Ilite	16,4
Clorite	0,5

5.1.5.5. Discussão dos resultados

A areia estudada é homogénea quanto à cor, sendo o seu teor de humidade de cerca de 5,6% (inferior ao limite máximo da especificação da empresa – anexo II).

Esta amostra é constituída maioritariamente por partículas com dimensões >63 μ m, revelando pouca presença de argila+silt (Wentworth, 1992).

No que respeita à sua análise química, verificam-se grandes percentagens de sílica e alumínio e, ainda, algum potássio, o que é corroborado pelos resultados da análise mineralógica onde se observa essencialmente a presença de quartzo e feldspato potássico.

A areia de quartzo tem como função fornecer SiO₂ à pasta cerâmica, pela sua elevada dureza, alta temperatura de fusão, baixo custo e a capacidade de formar vidros

(Luz *et al.*, 2008). Contudo, as quantidades de feldspato verificadas nesta amostra devem ser tidas em conta no equilíbrio com as restantes matérias-primas na formulação das pastas cerâmicas. Neste caso, a incorporação desta areia nas pastas não corresponde unicamente à introdução de quartzo.

5.2. Conclusões

Dos resultados obtidos no estudo das matérias-primas da Margres salienta-se:

- As diferenças de cor verificadas a “olho nú” relacionam-se por vezes com a presença de determinados elementos químicos e noutras com os teores de humidade registados (teores de humidade mais elevados coincidem com colorações mais escuras). Deste modo, no que respeita a estes aspectos, verificam-se heterogeneidades nas tulhas de algumas matérias-primas (A2_T, A3_T, F1_T e F2_T).
- As amostras com maior percentagem de fração <63µm são os caulinos, seguindo-se as argilas, a dolomite, os feldspatos e a areia. Contudo, de acordo com os resultados obtidos, nem sempre as frações mais finas estão associadas à presença de mais filossilicatos. Apenas nos feldspatos se verifica esta relação.
- Para todas as matérias-primas, os teores dos óxidos principais correlacionam-se com as características mineralógicas observadas, salvo exceção da mostra F3 onde a percentagem de feldspato potássico determinada não é corroborada pela baixa concentração de K₂O analisada (amostra com grande heterogeneidade).
- Verifica-se pela observação dos resultados da análise mineralógica que, de um modo geral, a passagem da fração total para a <63µm revela acréscimo de filossilicatos e diminuição de quartzo nas amostras.
- As argilas com maior interesse para a cerâmica, isto é, as que apresentam maior quantidade de filossilicatos e menor de quartzo, são a A2_T e a A4, na fração total e junta-se a estas a A1 na fração <63µm. Para a primeira fração, observa-se que a tulha de A2_T revela heterogeneidades no que respeita essencialmente à presença de filossilicatos, o que não acontece na fração <63µm, não só nesta matéria-prima, mas em todas.
- Quanto aos caulinos, sob o ponto de vista cerâmico, C1 é mais interessante que C2 em ambas as frações.

- Pela baixa presença de quartzo, F1_T destaca-se dos restantes feldspatos como sendo o mais interessante em ambas as frações. Verifica-se que este comportamento é melhorado da passagem da fração total para a <63µm.
- A amostra D1 apresenta composição típica de uma dolomite, quer química quer mineralogicamente.
- A areia para além da forte presença de quartzo, apresenta também considerável percentagem de feldspato potássico, que deve ser tida em conta na formulação das pastas cerâmicas.
- Quanto à presença dos minerais argilosos nestas matérias-primas, verifica-se essencialmente a presença de caulinite em todas, à exceção do feldspato F1_T, onde o mineral argiloso mais abundante é a esmectite. Tal sugere diferentes estágios de alteração dos feldspatos estudados (F1_T mais alterada, e F2_T e F3 mais frescas).

Capítulo 6

CONTROLO ESTATÍSTICO DOS PROCESSOS

6. Controlo estatístico dos processos

O controlo estatístico do processo teve por base o tratamento de dados fornecidos pela Margres (matérias-primas, pastas cerâmicas e produto acabado para os anos de 2012 e 2013), sendo para tal aplicado *software* apropriado: *Microsoft Excel* e *Statistica 8*. O uso destas ferramentas permitiu elaborar gráficos de barras e de dispersão (no *Excel*) e proceder à execução de histogramas, *box plot* e ainda à Análise em Componentes Principais – ACP (*Statistica 8*).

6.1. Gráficos de barras

A elaboração dos gráficos de barras (com a média, máximos e mínimos registados) surge com o intuito de fornecer uma perspetiva abrangente e geral do comportamento das matérias-primas, das pastas cerâmicas e do produto acabado ao longo de dois anos, tendo sempre em atenção os valores especificados pela empresa (anexo II). Esta informação é ainda complementada com gráficos de dispersão organizados por trimestre (anexo III), onde estão presentes os resultados obtido para cada carga de matéria-prima em cada ensaio executado.

6.1.1. Matérias-primas

Apresentam-se nesta secção os gráficos de barras para as diferentes matérias-primas, organizados por ensaio para os dois anos de estudo.

6.1.1.1. Argilas

As argilas A1 e A2 foram as mais usadas nos anos 2012 e 2013 (maior número de cargas). Analisando os parâmetros de controlo de qualidade aplicados na Margres, verifica-se que no que respeita à determinação da percentagem de humidade, todos os meses apresentam valores médios inferiores aos limites máximos especificados, à exceção da A1 no mês de janeiro de 2013. Os valores médios registados apresentam-se relativamente constantes. Associa-se muitas vezes (comparando 2012 e 2013) os maiores teores de humidade aos meses de maior precipitação (anexo IV).

Nestas representações gráficas, destaca-se a determinação da percentagem de resíduo >45 μ m da argila A1 em 2012, onde os valores médios registados são em todos os meses do

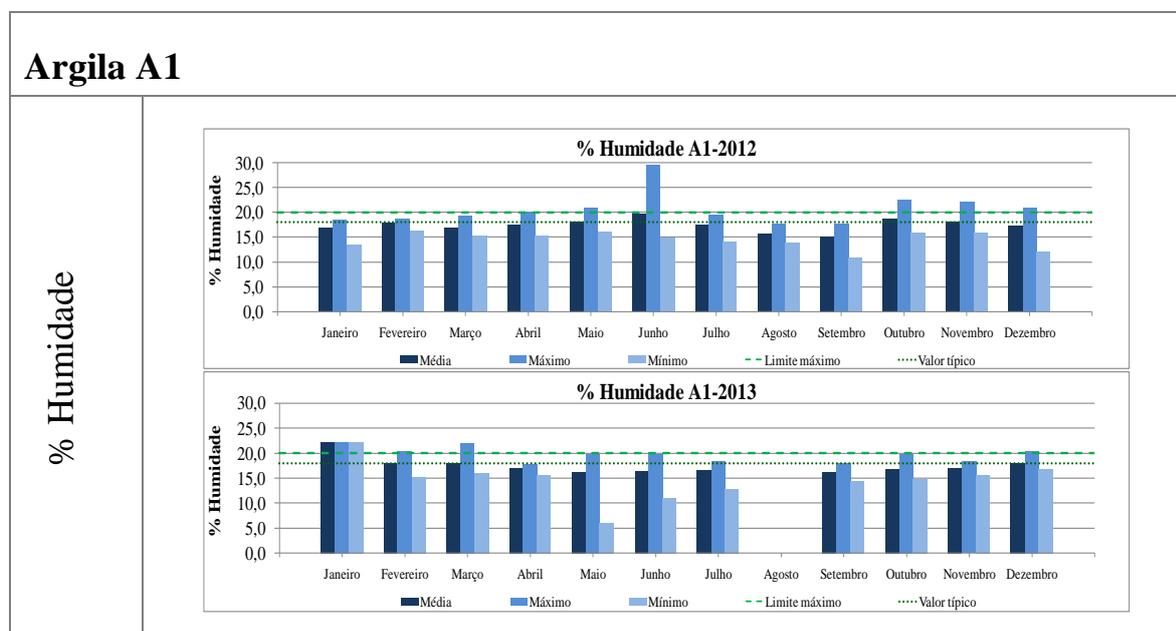
ano superiores ao limite máximo especificado para esta matéria-prima. Estes valores são considerados atípicos em relação aos valores especificados. Nas restantes situações, apesar de se verificarem variações nos valores médios, estes estão abaixo do limite máximo especificado e, deste modo, vão ao encontro do que a empresa pretende.

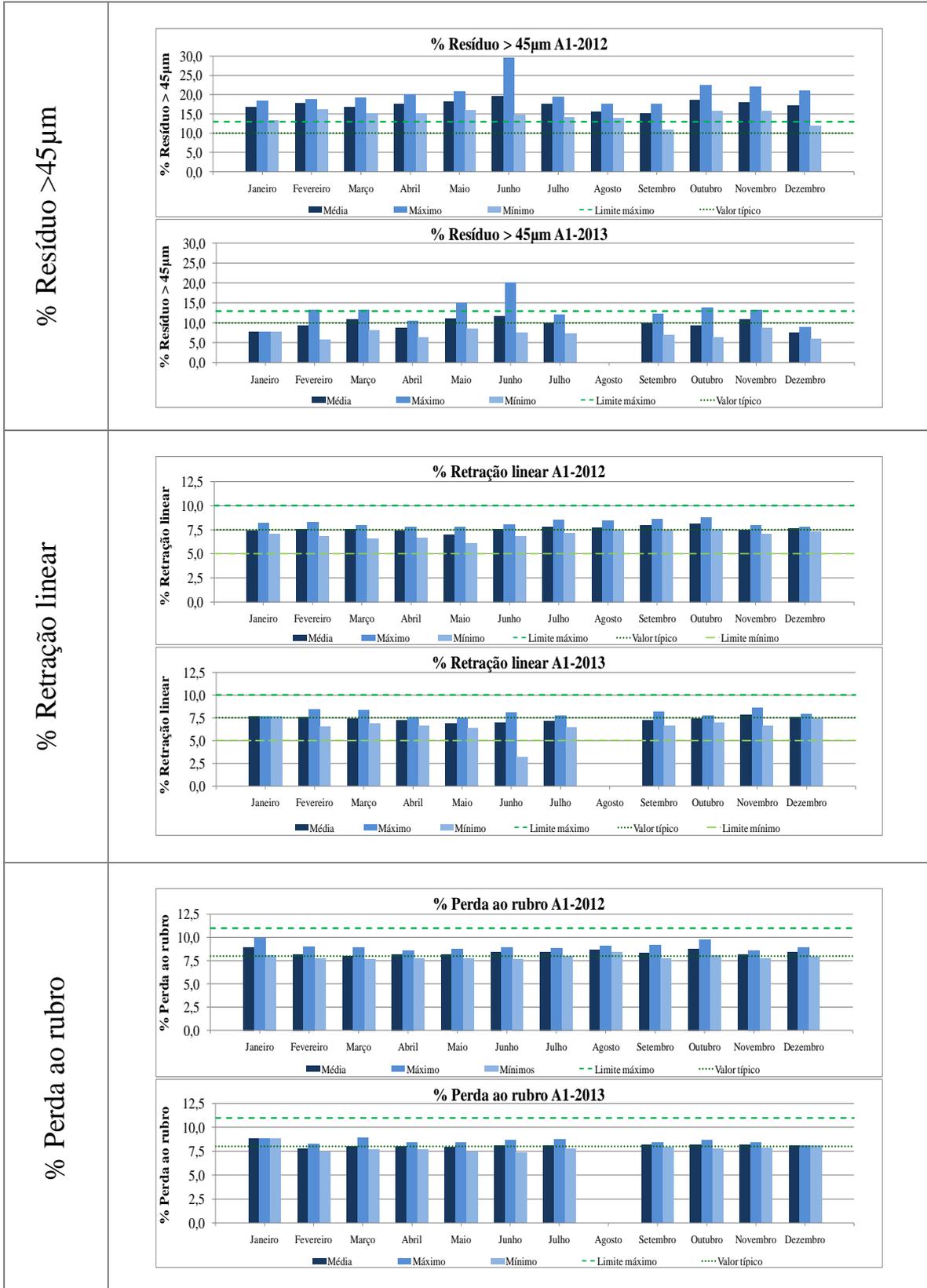
Dos resultados obtidos para a retração linear, é de salientar dois aspetos fundamentais: 1) o comportamento da argila A3 em janeiro de 2012, onde não são atingidos os valores mínimos pretendidos; 2) os valores obtidos nas cargas da argila A4 em 2012 e 2013, onde se verifica que em 2012 o limite máximo é quase atingido e em 2013 chega mesmo a ser ligeiramente ultrapassado.

Os valores médios da determinação da percentagem da perda ao rubro são muito semelhantes (entre os dois anos em A1 e A2) e encontram-se todos abaixo do limite máximo pretendido pela empresa.

As maiores variações da percentagem de absorção de água registam-se em A1 e A2, em ambos os anos. Nestas duas amostras, os valores médios não excedem o limite máximo especificado. No entanto, é possível observar que há valores (os máximos) que ultrapassam esse limite.

Apesar das variações verificadas ao longo dos meses, os valores mínimos pretendido para o módulo de rutura em seco e em cozido são cumpridos, satisfazendo deste modo as exigências da empresa.





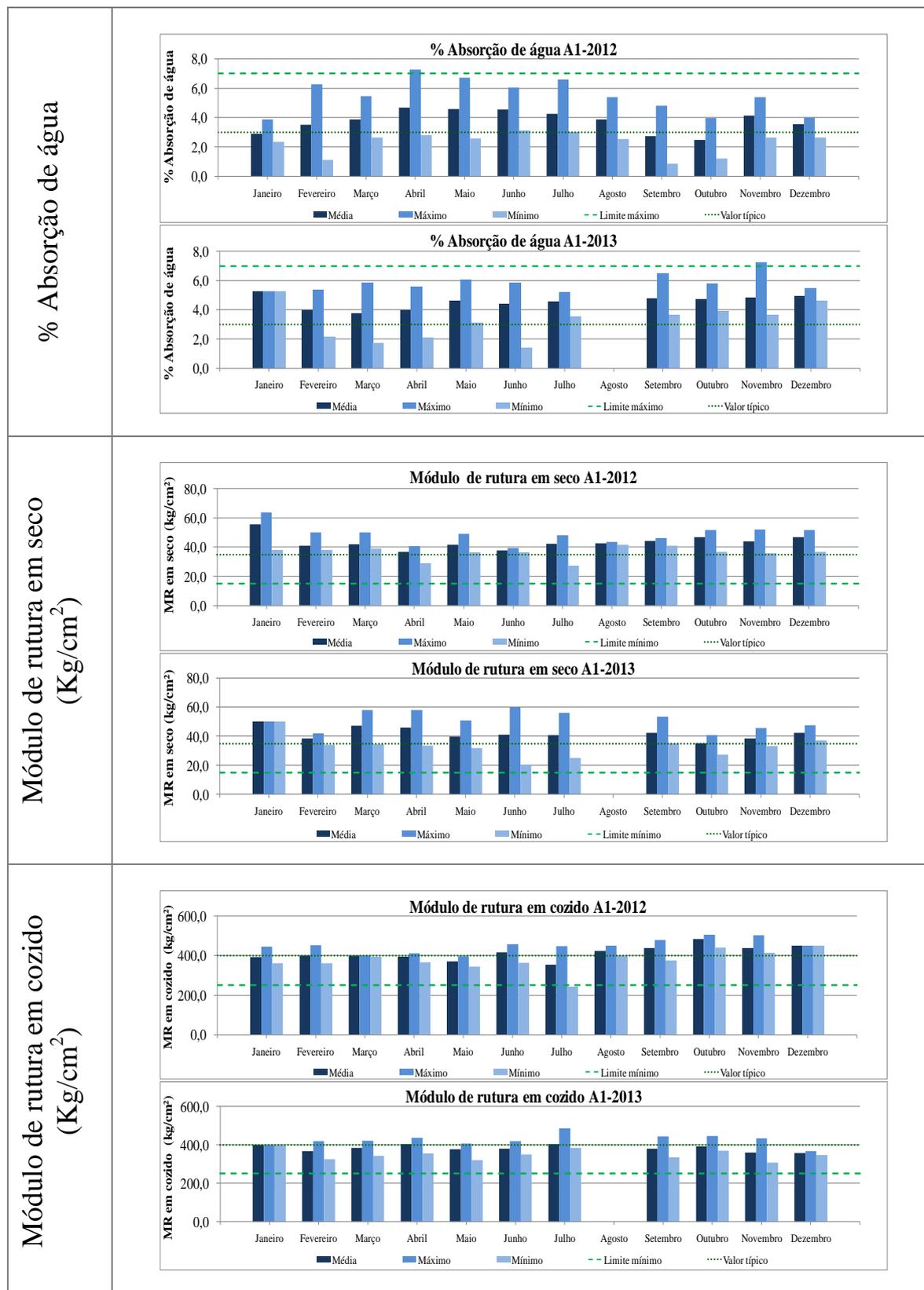
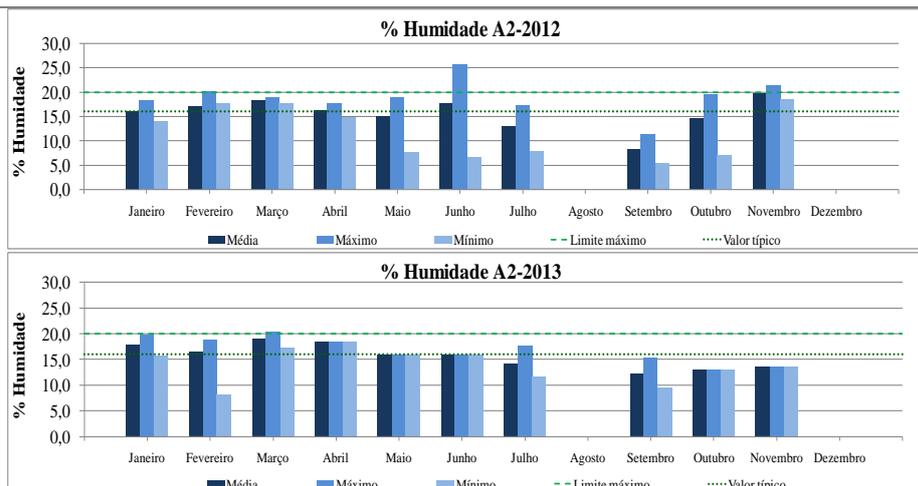


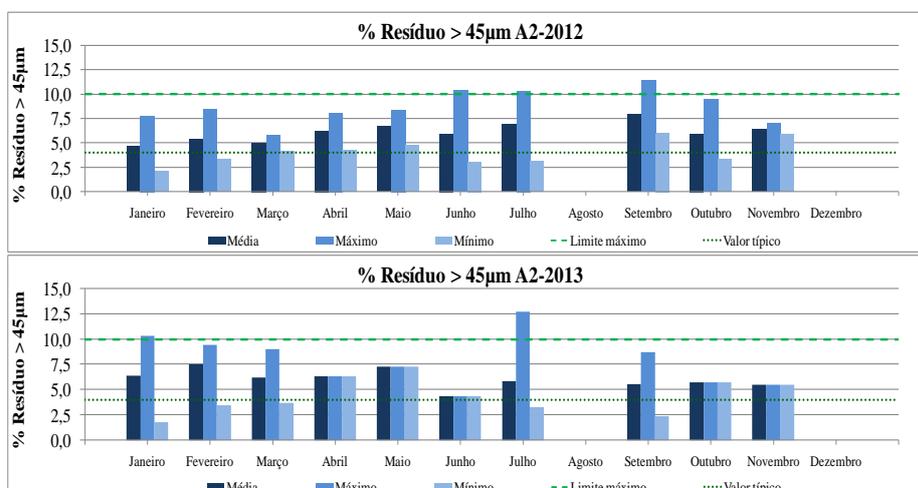
Figura 6.1 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres à argila A1, para 2012/2013.

Argila A2

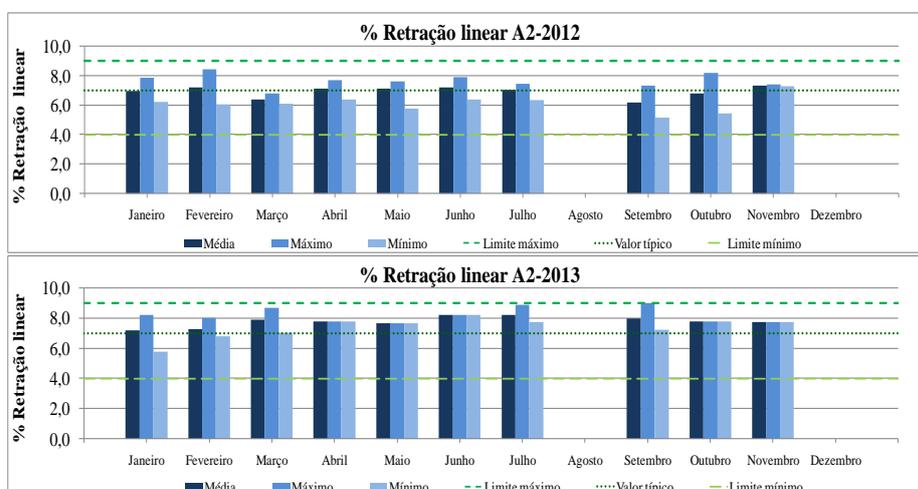
% Humidade

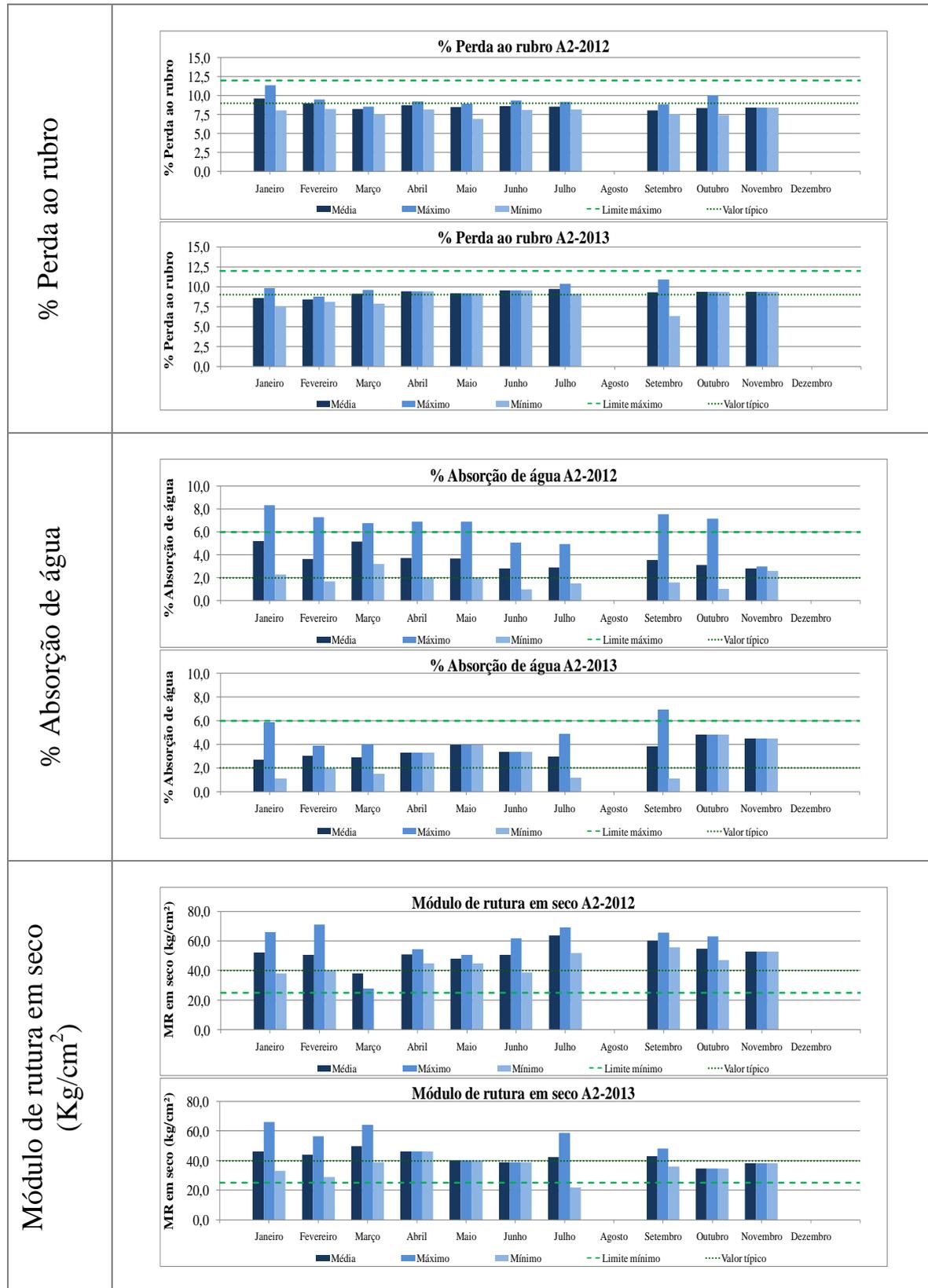


% Resíduo >45µm



% Retração linear





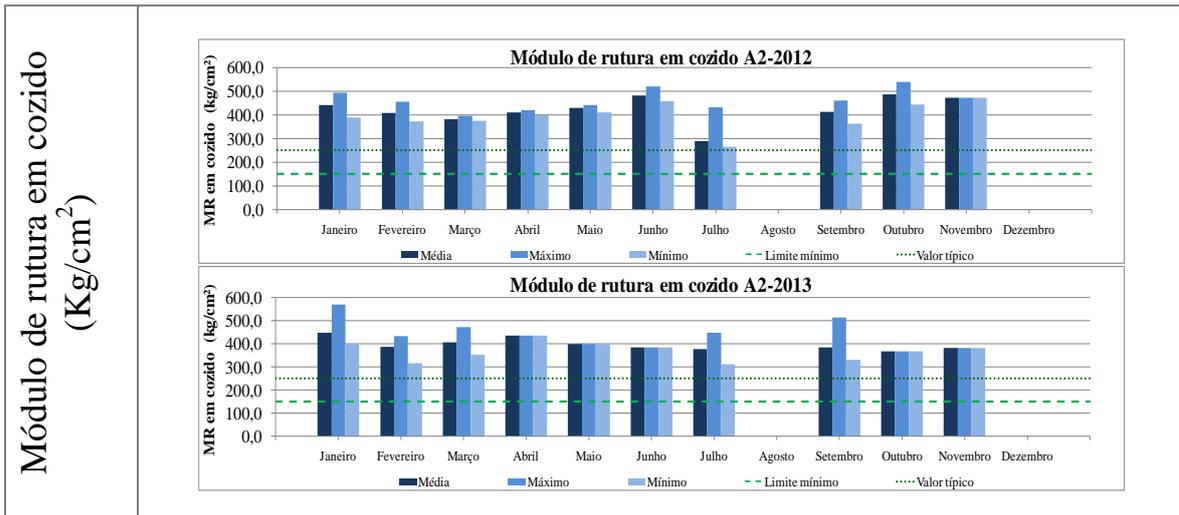
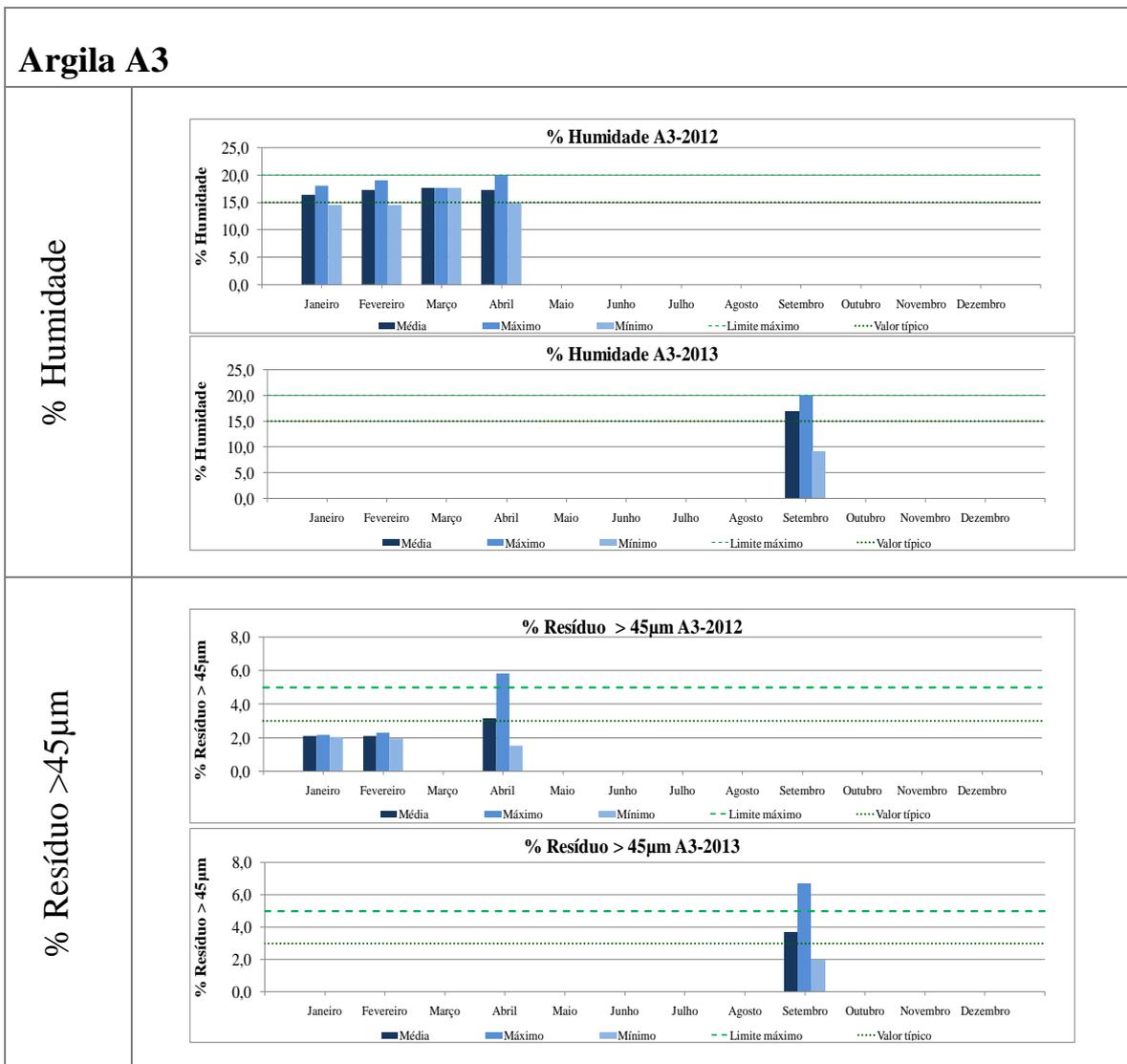
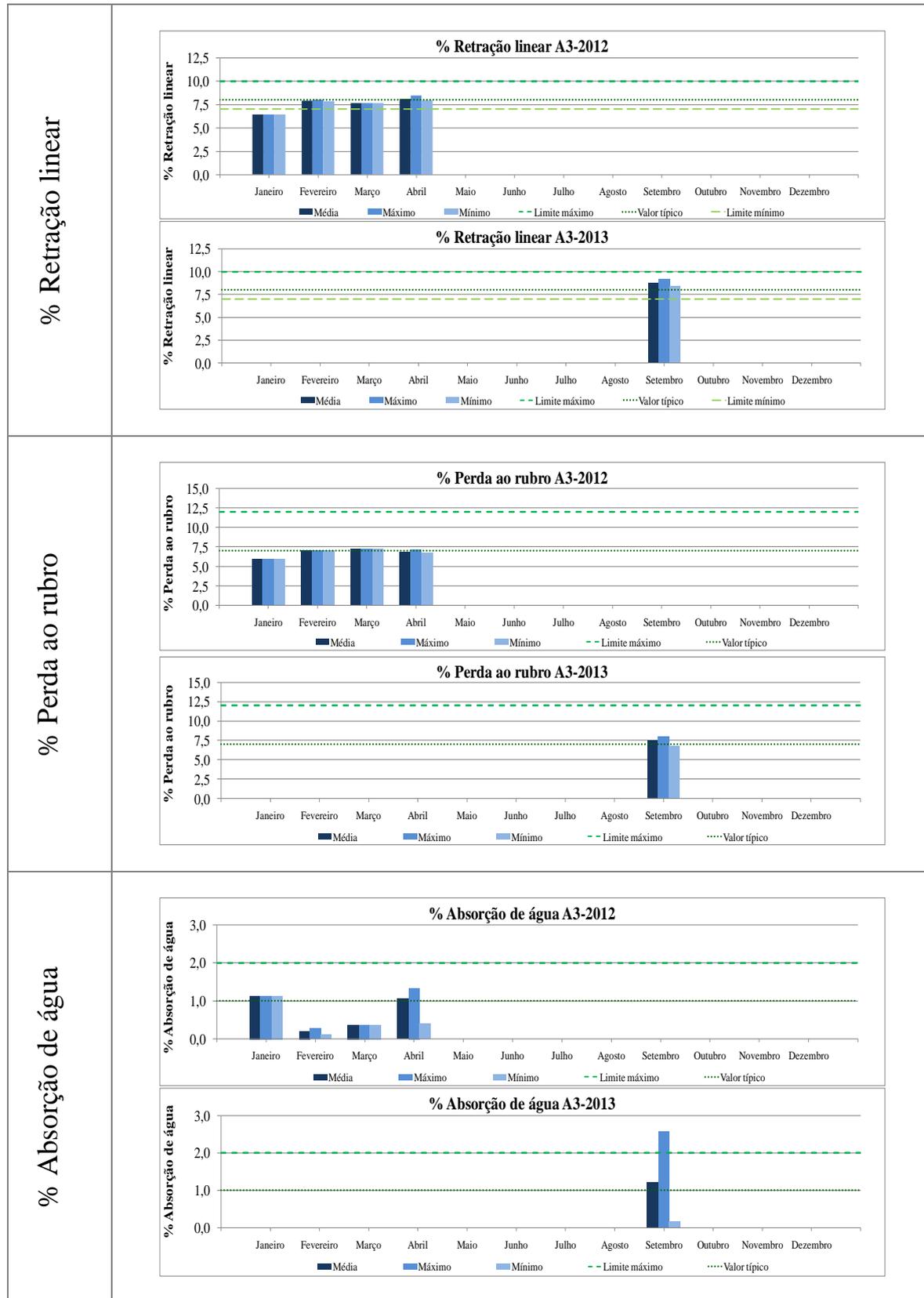


Figura 6.2 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres à argila A2, para 2012/2013.





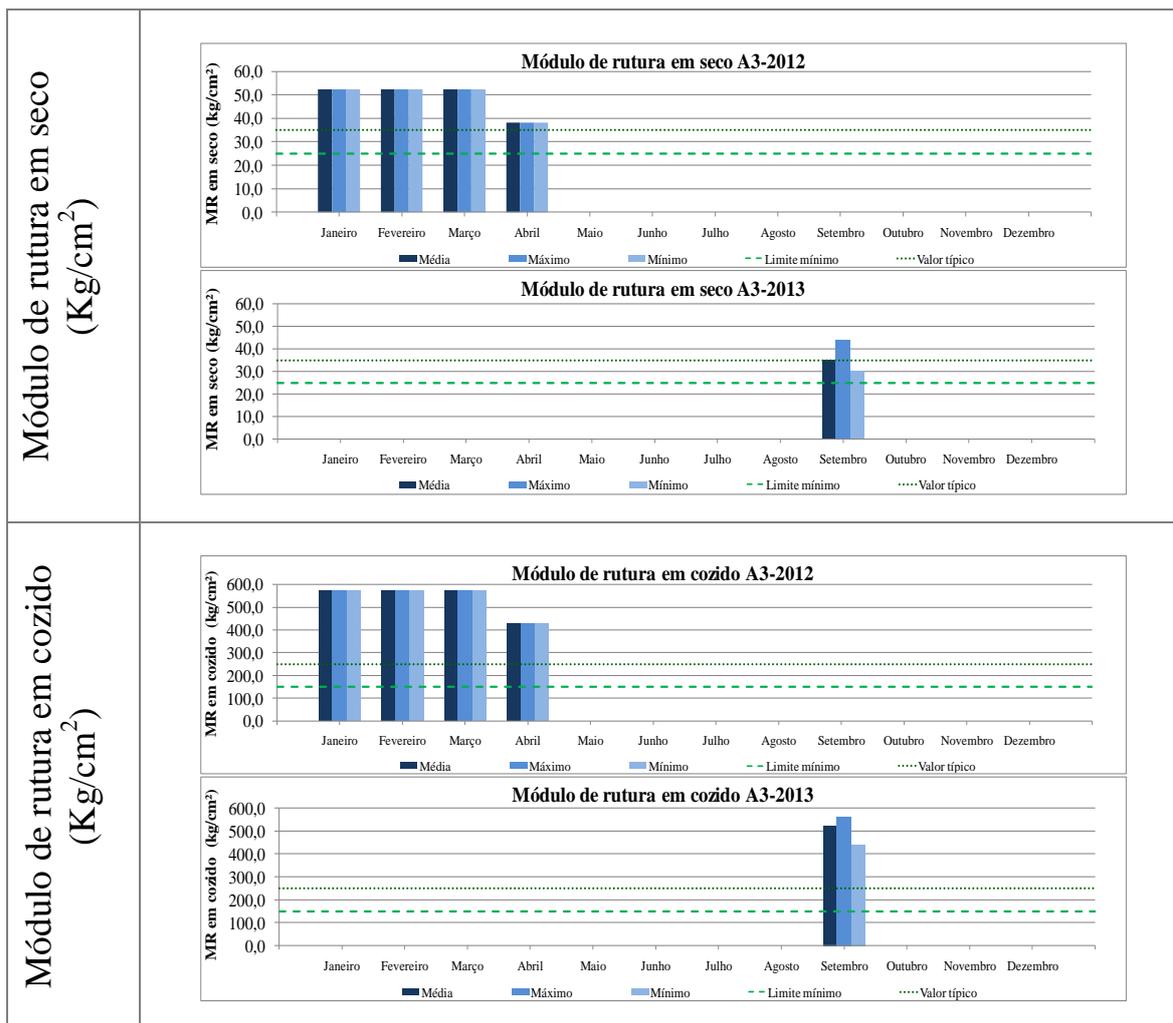
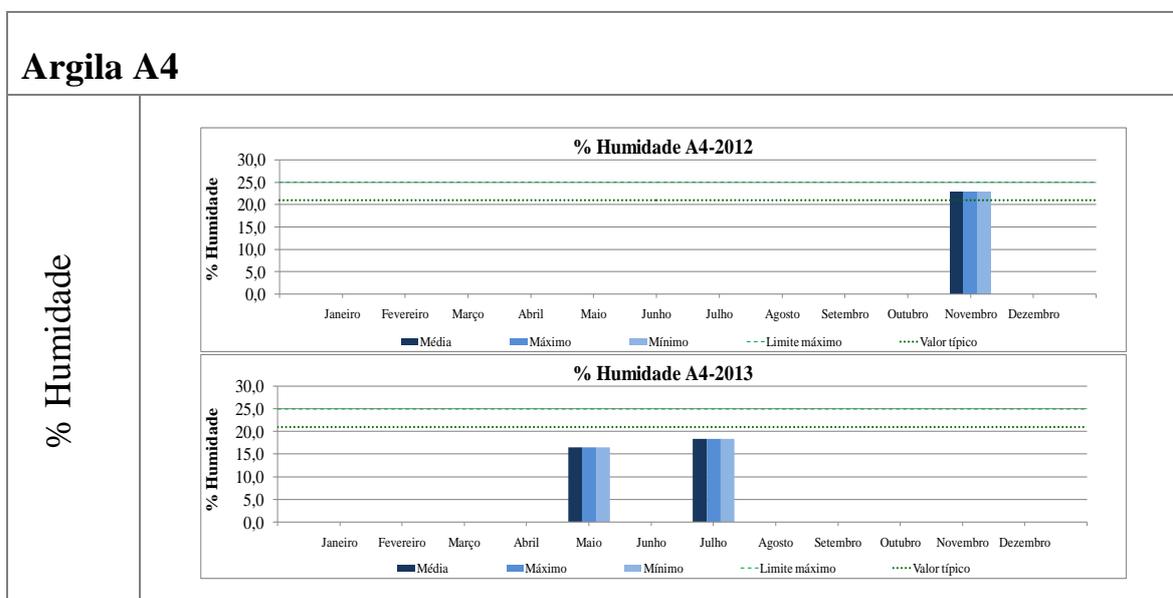
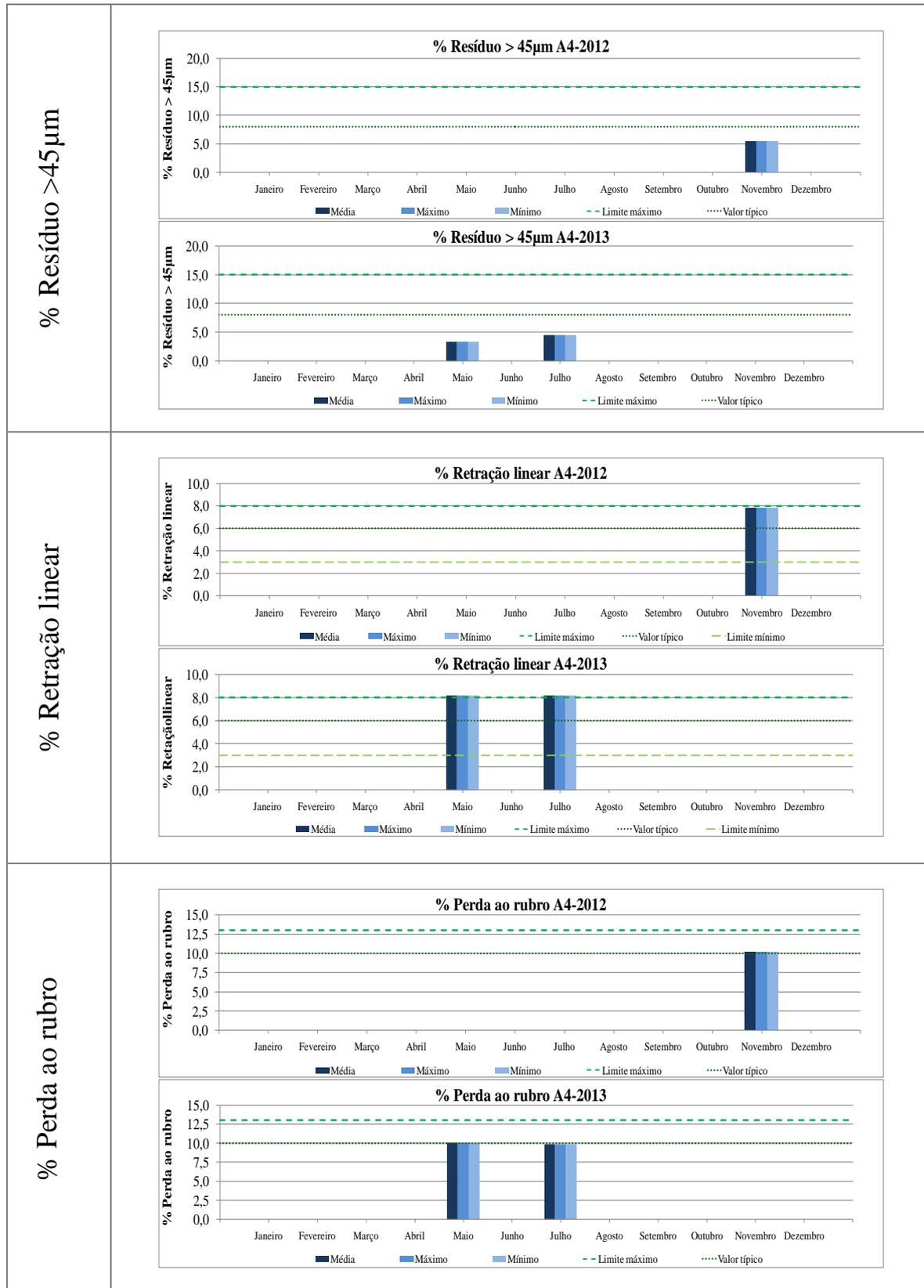


Figura 6.3 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres à argila A3, para 2012/2013.





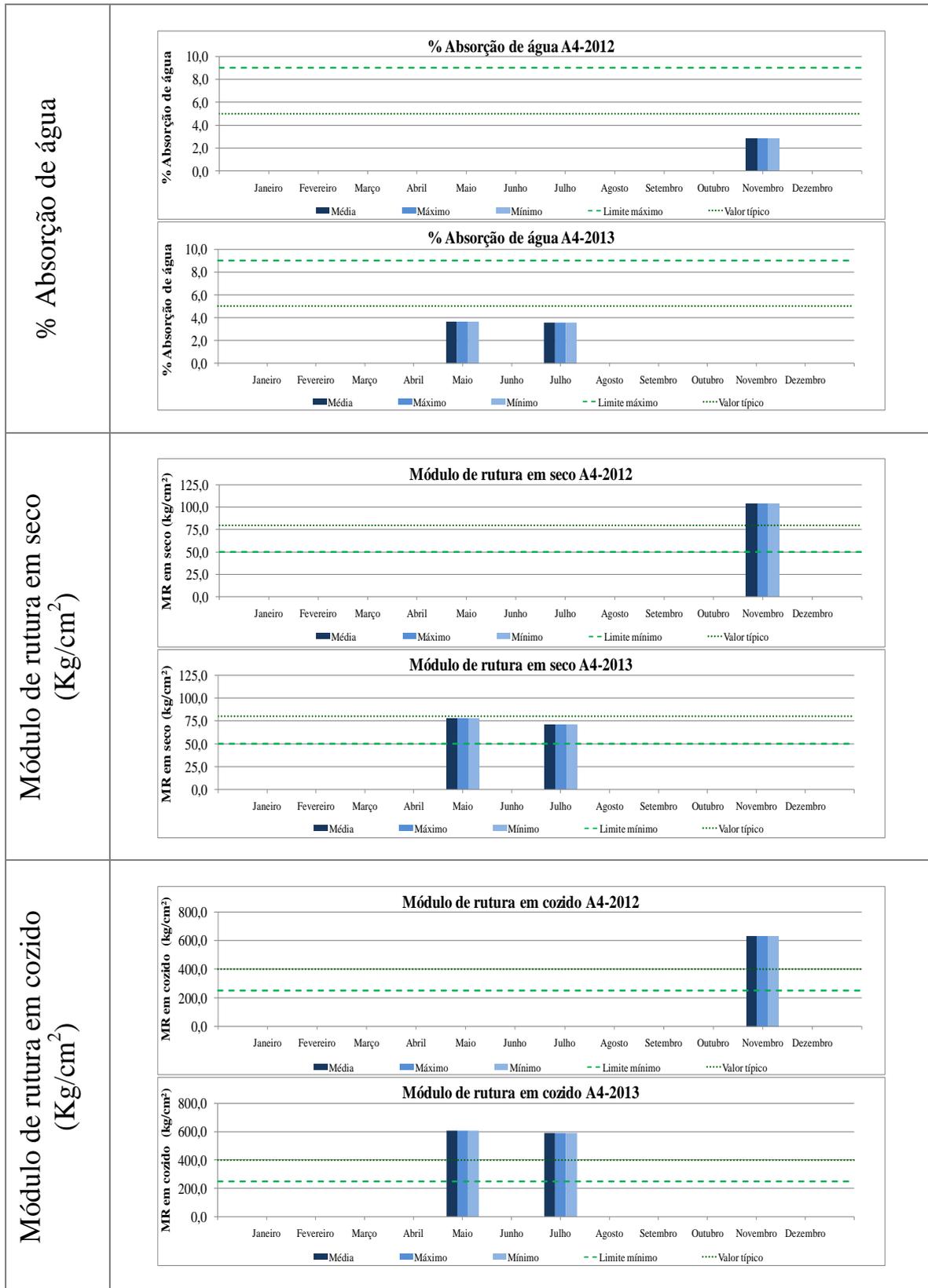


Figura 6.4 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres à argila A4, para 2012/2013.

6.1.1.2. Caulino

Verifica-se que a Margres recebeu mais cargas do caulino C1 do que do C2, dando-se por isso mais ênfase ao primeiro.

Em C1 os valores médios dos teores de humidade para os dois anos estão muitas vezes ligeiramente acima do desejado. Verifica-se que tanto em 2012 como em 2013, o teor de humidade determinado é maior nos meses de inverno (maior precipitação – anexo IV).

No que respeita à determinação da percentagem de resíduo, constata-se que o limite máximo especificado (anexo II), apenas é excedido em C1 em junho de 2012. Os restantes valores, apesar de variarem ligeiramente ao longo dos meses, encontram-se sempre abaixo do limite máximo.

A análise dos gráficos da retração linear revela que os valores médios deste ensaio para C1, são muito mais constantes em 2012 do que em 2013. Neste último ano, verifica-se que em maio o limite mínimo pretendido pela empresa não é atingido.

Os valores médios de perda ao rubro são muito constantes em C1, em ambos os anos. Destaca-se o mês de fevereiro em 2013 onde se registam valores máximos mais elevados em relação aos restantes (no entanto, o limite máximo especificado nunca é ultrapassado).

Observa-se que os resultados obtidos para a absorção de água são muito semelhantes em todos os meses dos dois anos em estudo. É de salientar o registo de valores máximos mais elevados em fevereiro de 2013 no caulino C1.

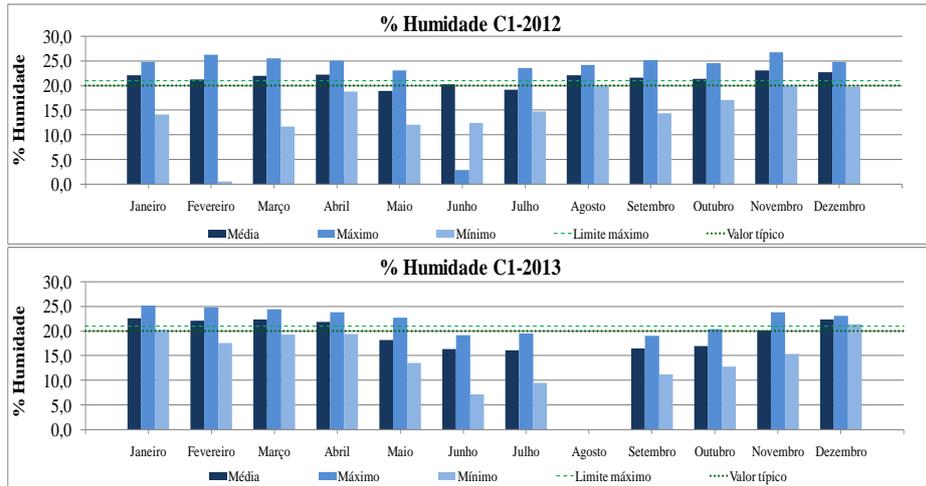
O módulo de rutura em seco de C1 em 2012 é muito mais constante que em 2013, no entanto em ambos os anos é sempre cumprido o especificado (anexo II).

No que respeita ao módulo de rutura em cozido, verifica-se que apesar da variação dos resultados obtidos de mês para mês, estes estão sempre dentro dos limites desejados. Importa destacar os valores de dezembro de 2013 para C1, onde o limite mínimo da especificação é atingido, mas não excedido.

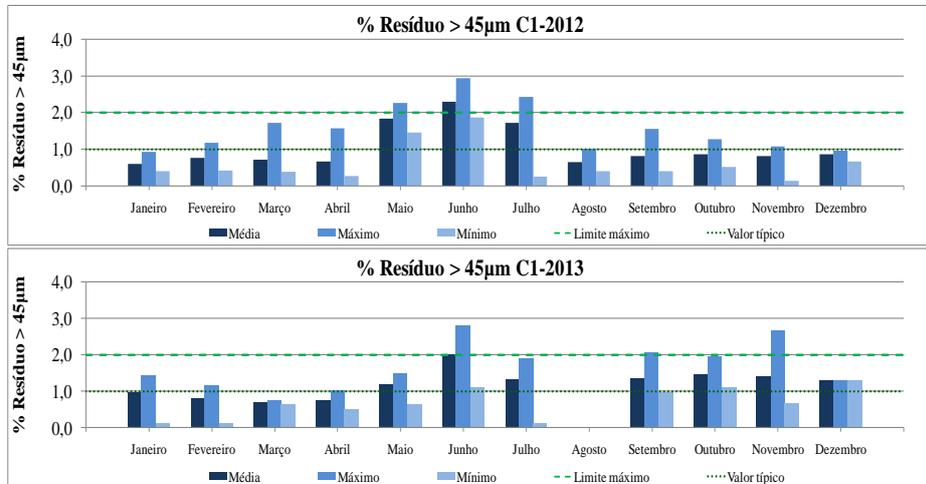
De um modo geral, o caulino C2 apresenta um comportamento que vai sempre de encontro com os limites especificados no anexo II. Destaca-se com maior importância os resultados do módulo de rutura quer em seco, quer em cozido, pois verifica-se uma diferença acentuada entre os dois meses onde se procedeu à realização destes ensaios, em 2013. Deste modo, abril tem consideravelmente os resultados mais elevados em relação a julho (em ambos os casos).

Caulino C1

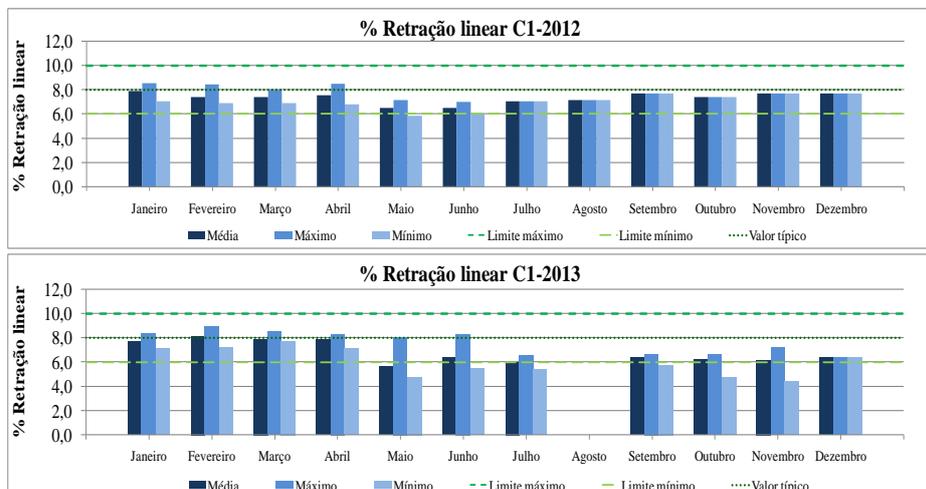
% Humidade

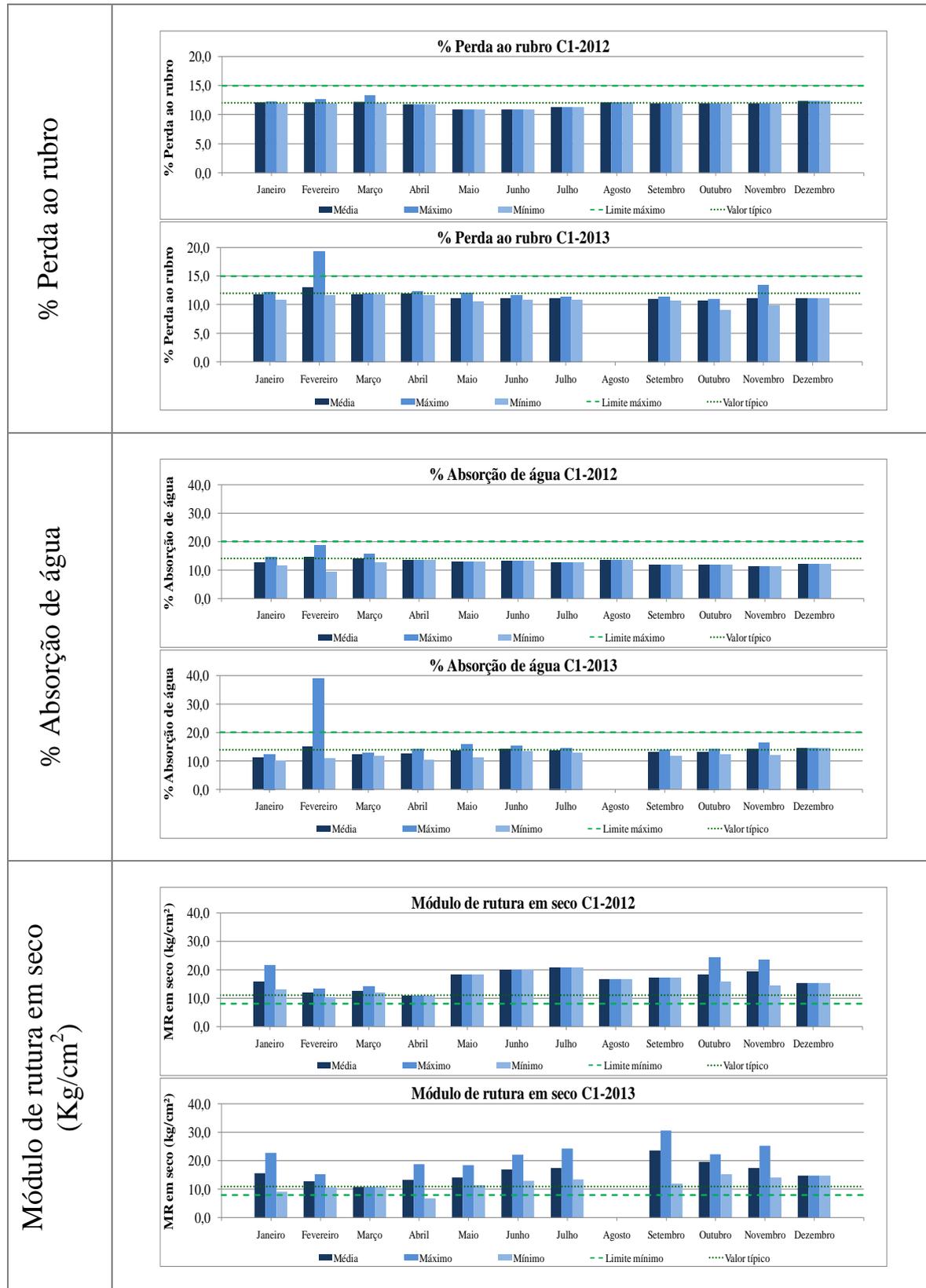


% Resíduo >45µm



% Retração linear





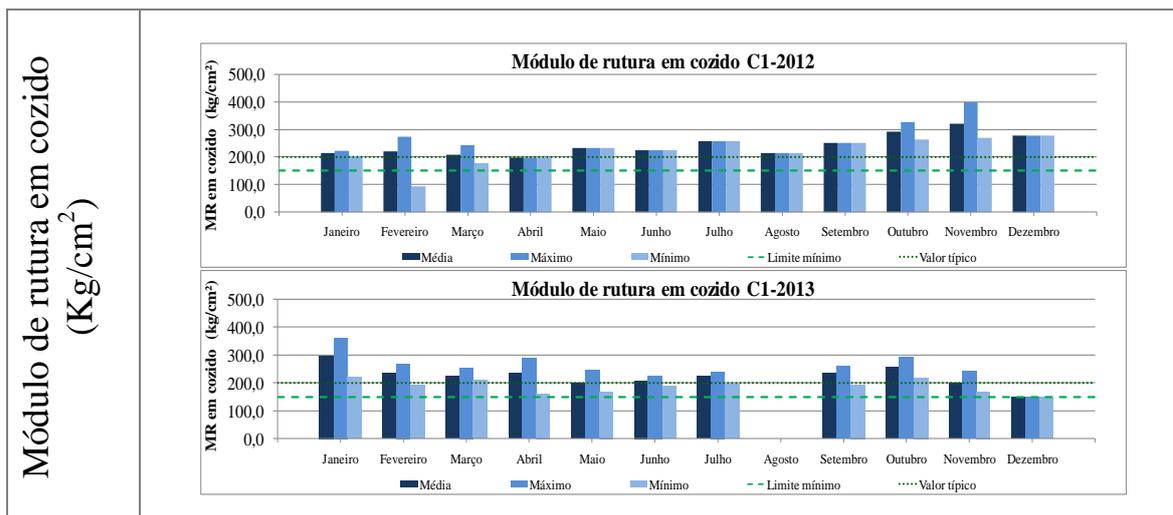
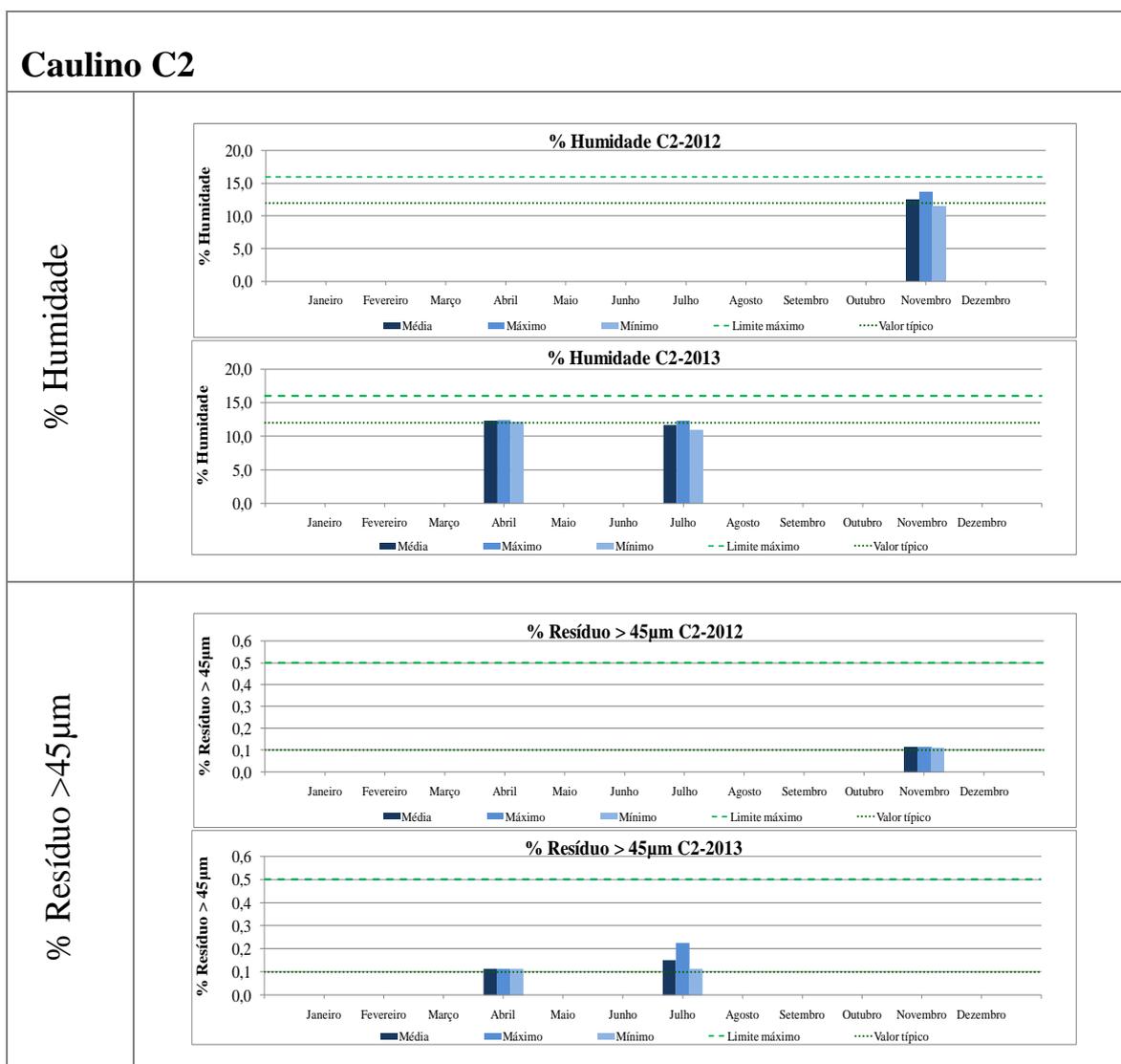
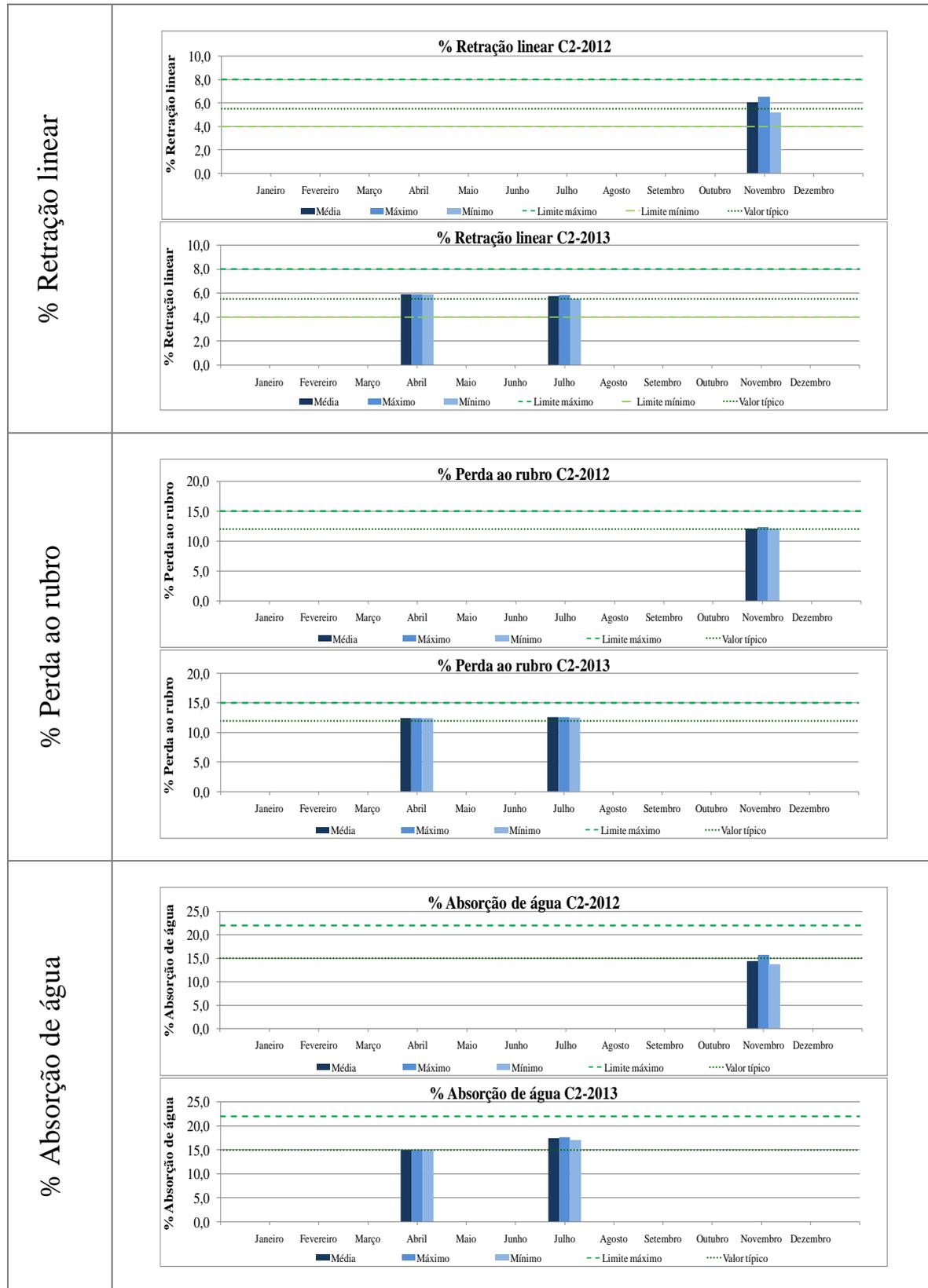


Figura 6.5 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Marges ao caulino C1, para 2012/2013.

Caulino C2





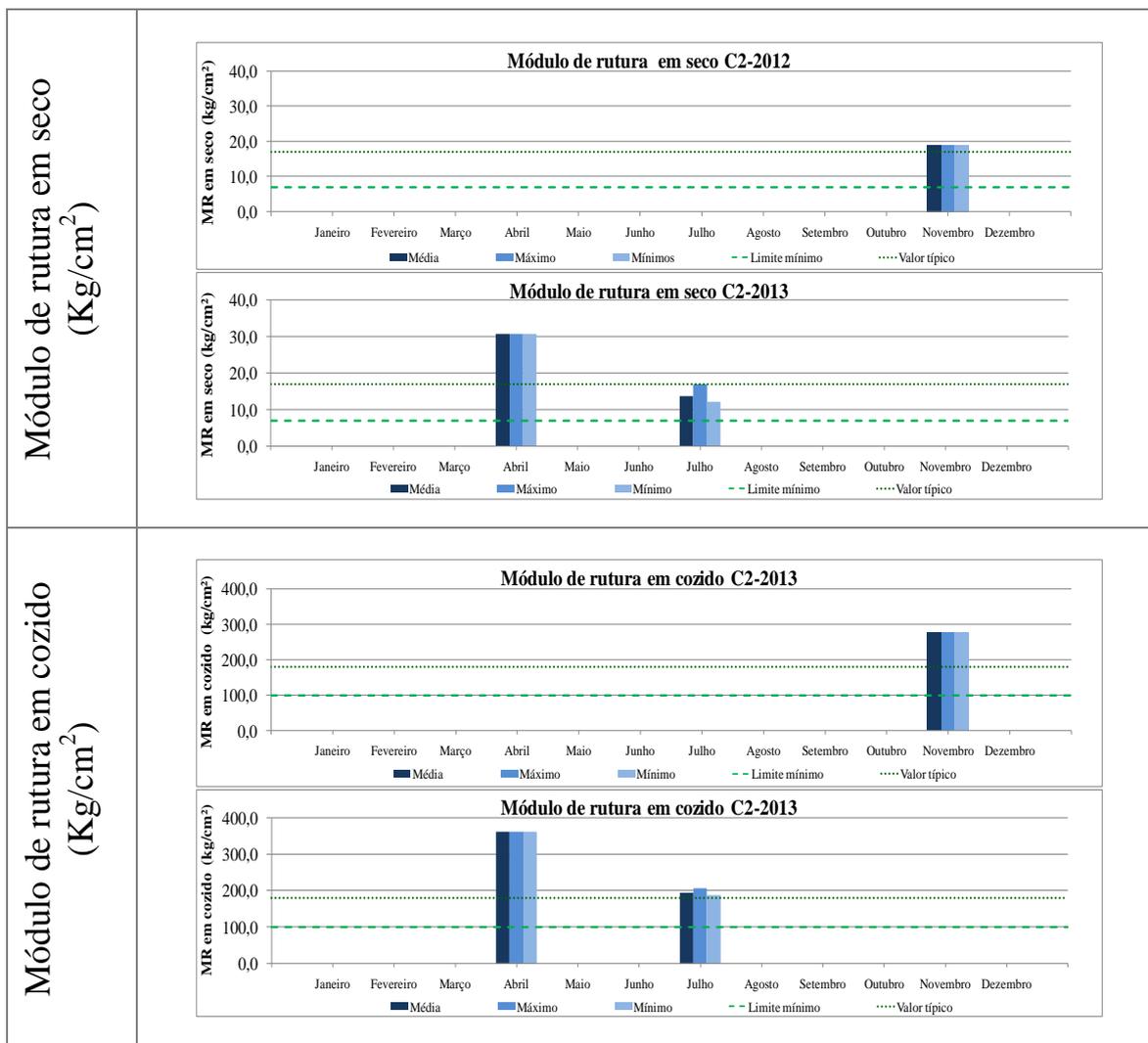


Figura 6.6 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres ao caulino C2, para 2012/2013.

6.1.1.3. Feldspatos

F1 e F2 foram os feldspatos mais usados em 2012 e 2013 e, por isso, terão mais destaque nesta descrição.

F1 é o feldspato com valores médios de humidade mais constantes nos dois anos (o máximo registado em novembro de 2012 sobressai como caso isolado). Os restantes resultados estão consideravelmente abaixo do limite máximo especificado (anexo II) em ambos os anos. Em F2 a percentagem de humidade registada é menos constante, observando-se uma diferença considerável entre máximos e mínimos. Contudo, o limite máximo especificado nunca é ultrapassado pelos valores médios obtidos, com exceção de julho e outubro de 2012.

Os valores obtidos para a retração linear de F1 em 2013 são sempre superiores aos de 2012. De janeiro a junho de 2013, o limite máximo especificado é sempre excedido. Em 2012, apenas em dezembro acontece tal situação. Verifica-se ainda que em 2012, existe grande amplitude entre os valores máximos e mínimos, sendo que os máximos registados se encontram acima do especificado em diversos meses do ano. A retração linear de F2 é mais uniforme, sendo que os valores médios nunca atingem o máximo desejado pela empresa.

A percentagem de perda ao rubro determinada é em média constante em todos os meses de 2012 e 2013 para todos os feldspatos, nunca atingindo os valores máximos especificados (exceção de F1 em novembro de 2012, onde são registados valores dispares em relação aos demais). É de destacar ainda que em janeiro de 2013 o feldspato F2 apresenta certos valores de perda ao rubro (os máximos) que ultrapassam o desejável.

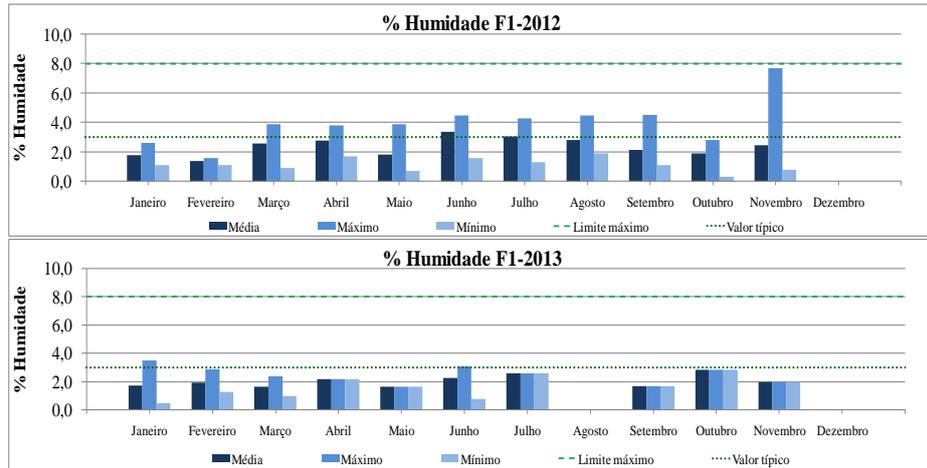
É evidente a tendência para a baixa percentagem de absorção de água de F1, onde graficamente se torna difícil identificar esta percentagem em alguns meses de tão baixa ser. No entanto, consta-se a existência de valores máximos registados pela empresa que passam o limite máximo especificado (outubro e novembro de 2012 e janeiro, fevereiro, abril e maio de 2013). Quanto a F2, os valores de absorção de água apesar de variarem ligeiramente de mês para mês, nunca atingem o limite máximo discriminado.

Os valores do módulo de rutura em cozido em F1 são relativamente constante em todos os meses, cumprindo a especificação. Destacam-se certos valores mínimos que não atingem o pretendido (junho de 2012 e janeiro, fevereiro e maio de 2013). F2 revela um módulo de rutura em cozido consideravelmente superior ao limite mínimo exigido.

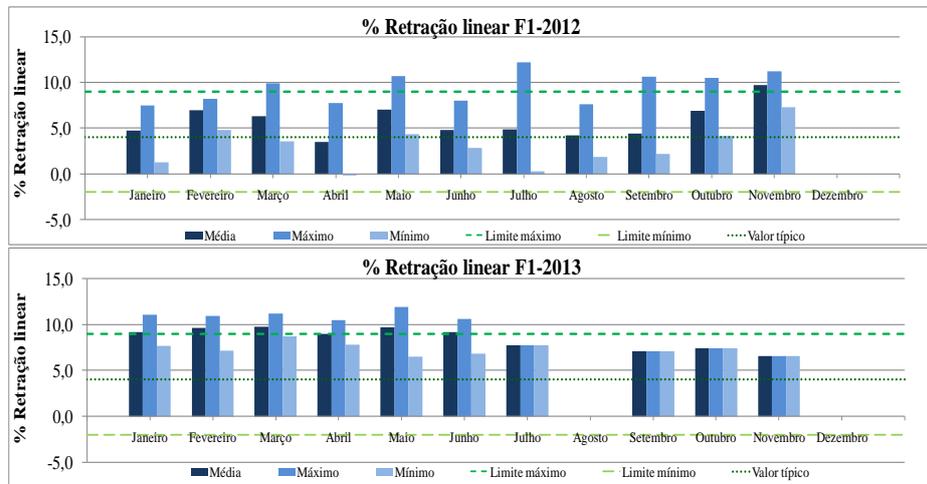
Tendo em consideração as poucas cargas de F3 rececionadas nos dois anos de estudo e, conseqüentemente, os poucos dados existentes no que respeita ao controlo de qualidade desta matéria-prima, verifica-se que F3 é um feldspato com um bom comportamento em relação ao que se pretende deste. Este cumpre o exigido (exceção da retração linear no mês de outubro de 2012).

Feldspato F1

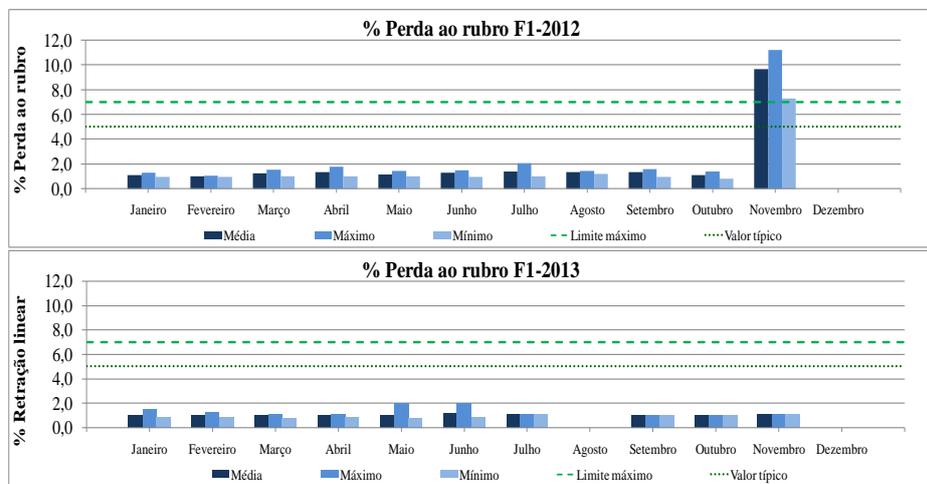
% Humidade



% Retração linear



% Perda ao rubro



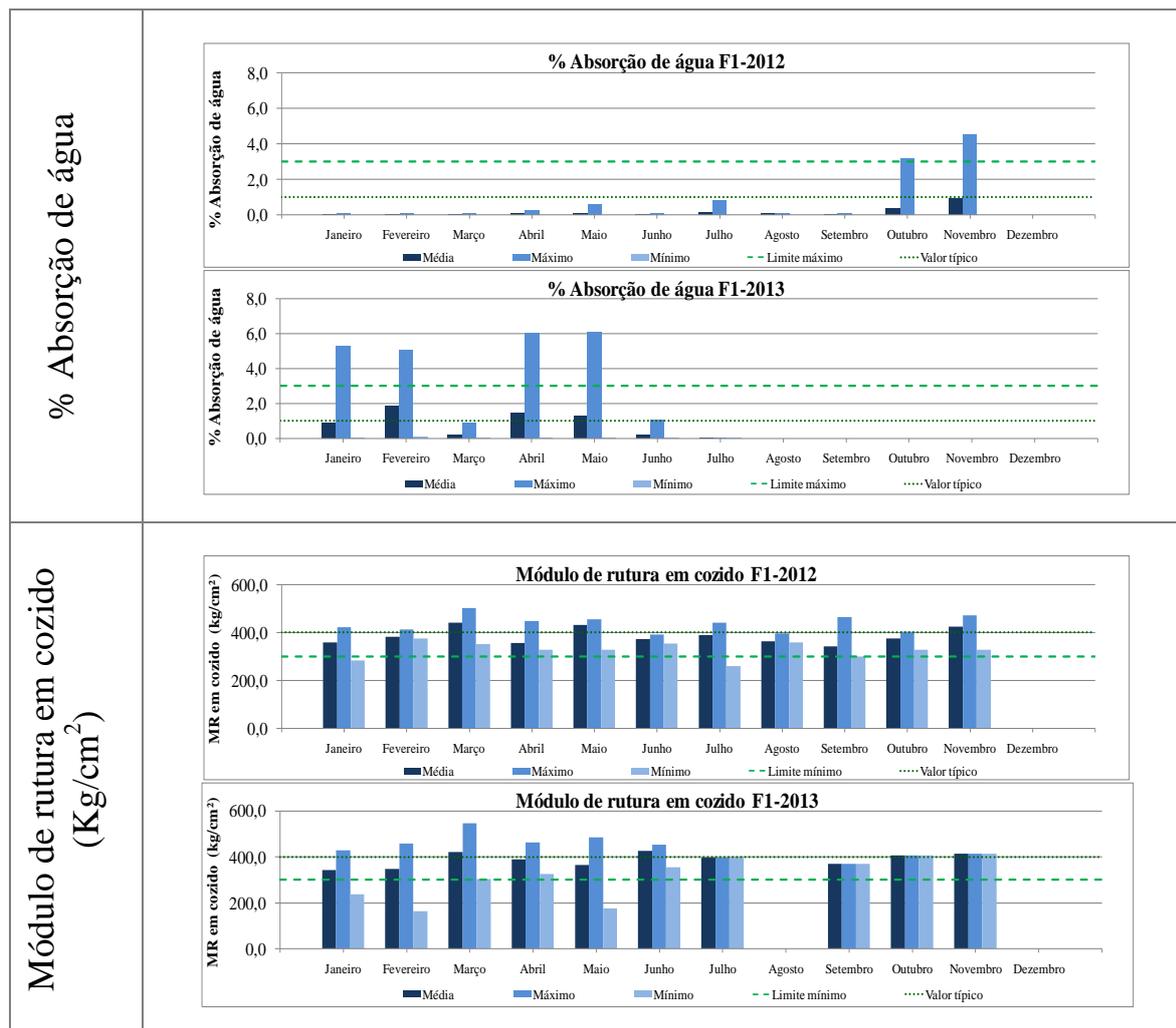
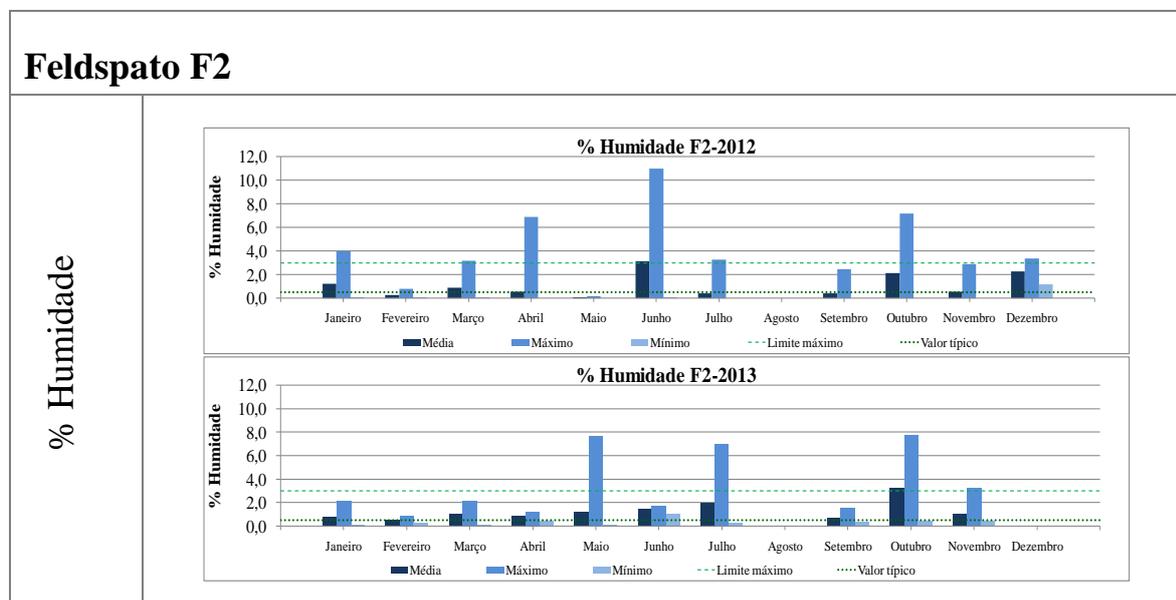
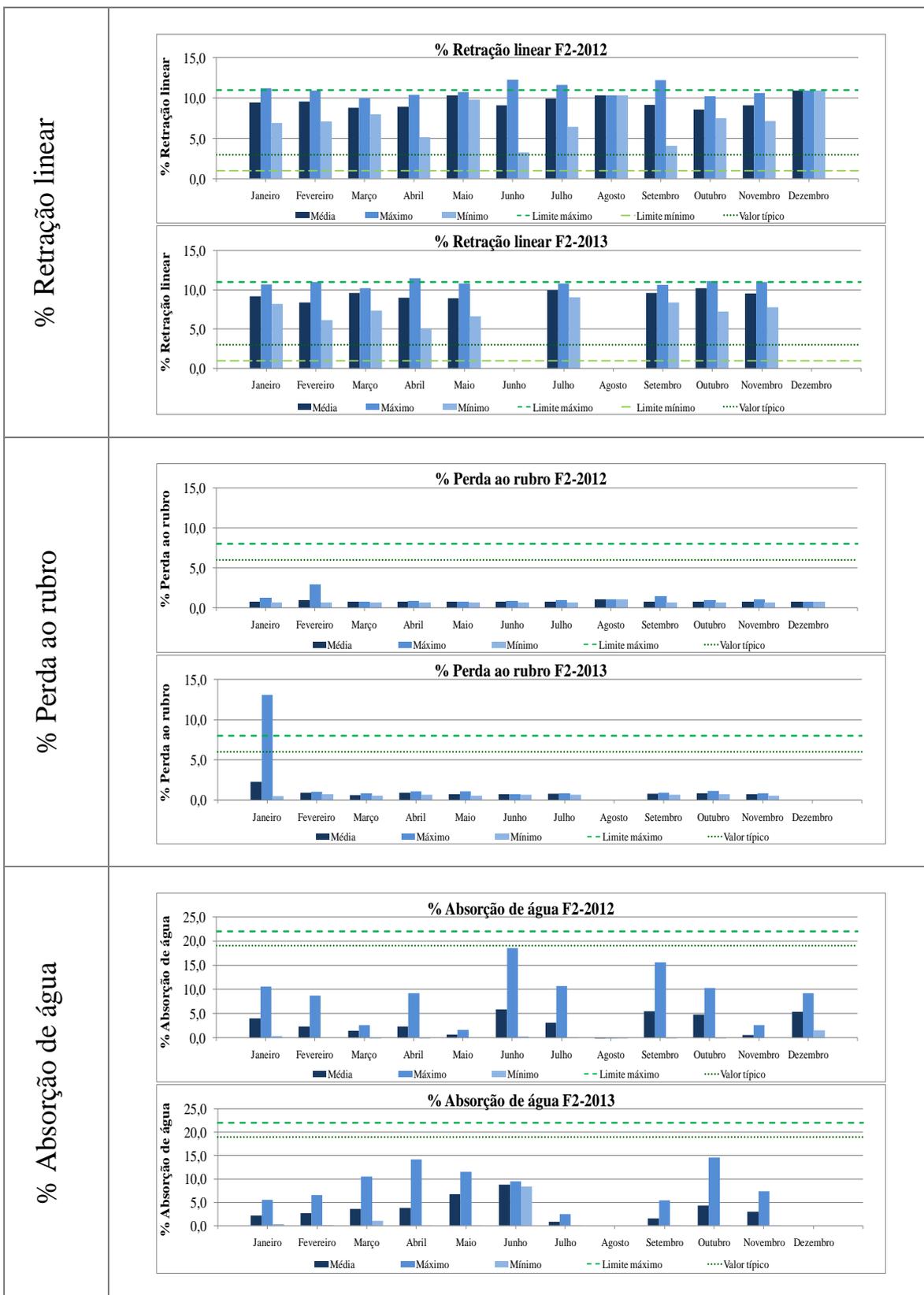


Figura 6.7 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres ao feldspato F1, para 2012/2013.





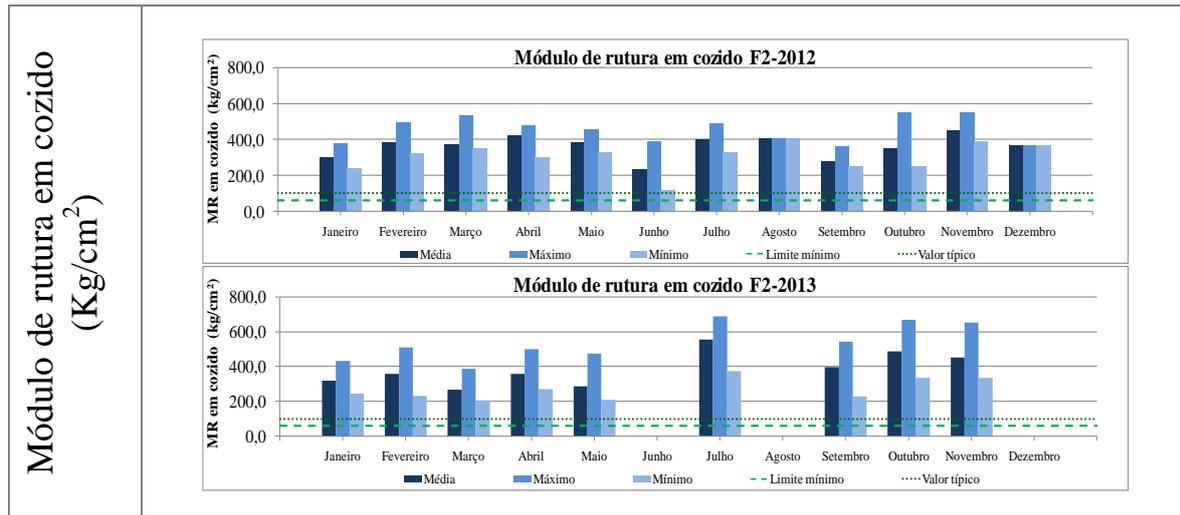
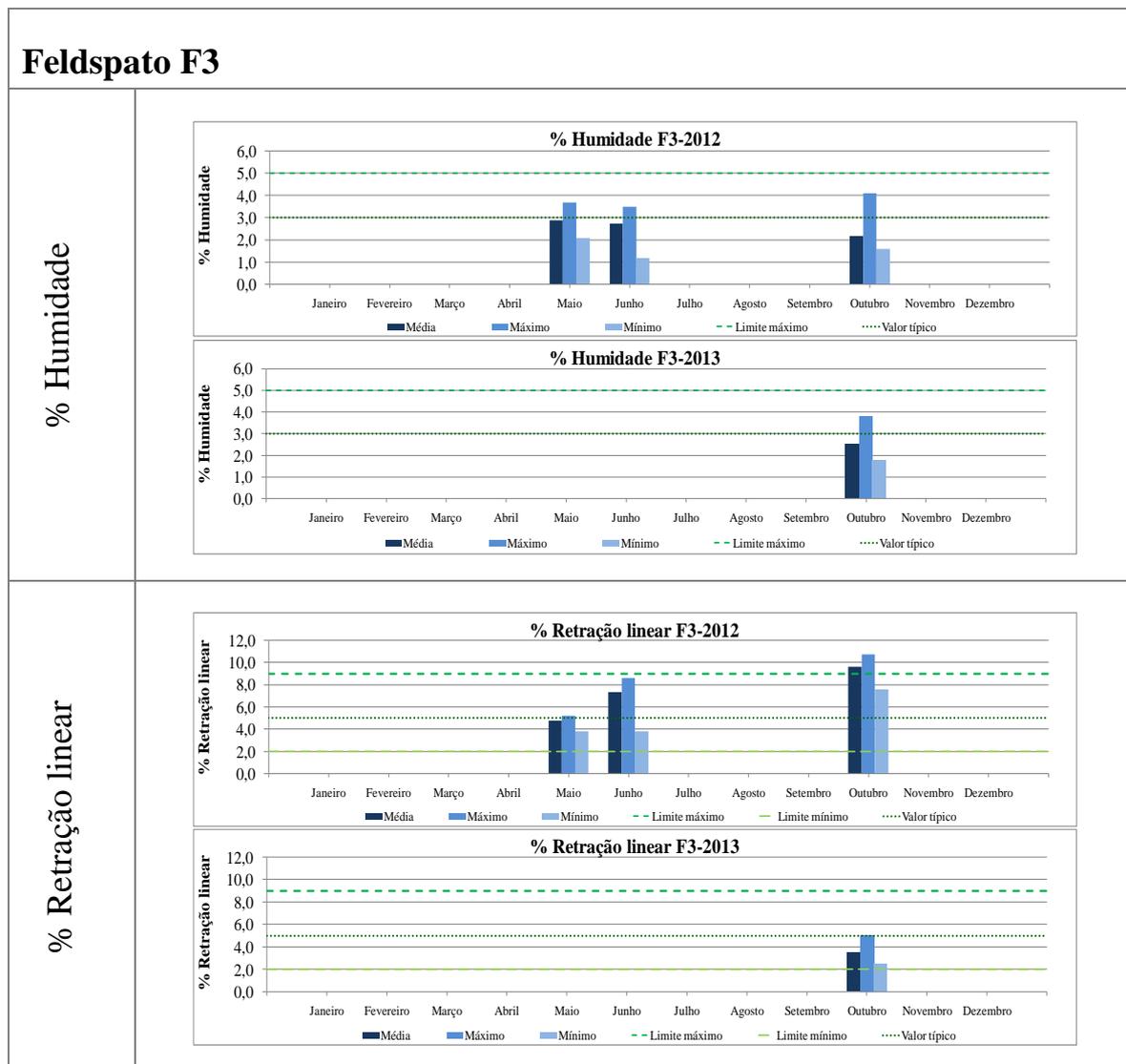


Figura 6.8 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres ao feldspato F2, para 2012/2013.



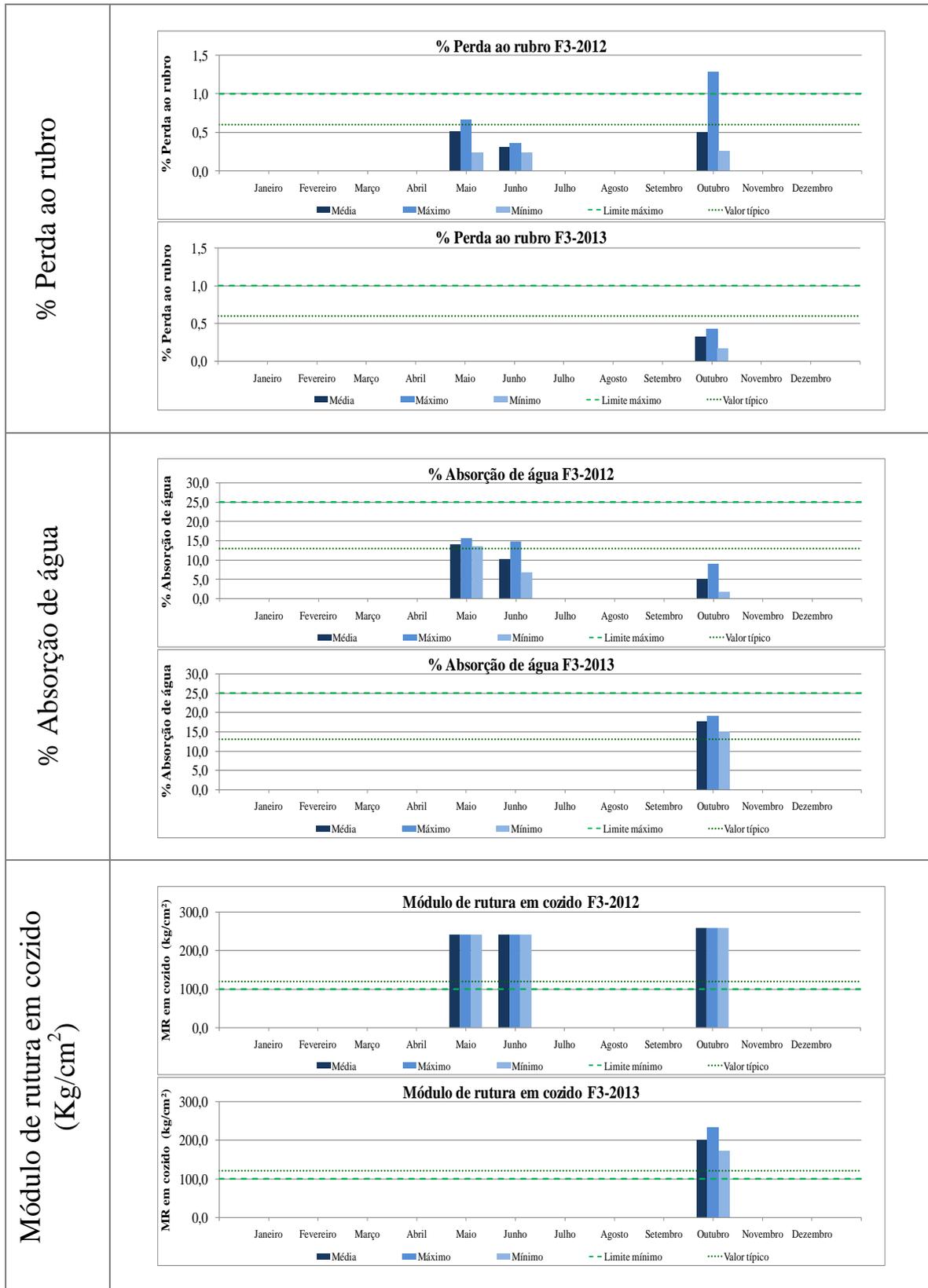


Figura 6.9 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres ao feldspato F3, para 2012/2013.

6.1.1.4. Areia

O controlo de qualidade da areia no laboratório da Margres consiste em determinar a percentagem de humidade e da fração <45µm. Os valores médios para ambos os ensaios estão de acordo com o pretendido (anexo II). Contudo, pontualmente observam-se situações (cargas) em que o máximo registado excede os limites máximos desejáveis. É possível verificar que o teor de humidade na areia em 2013 é superior a 2012 (o que vai de encontro com os níveis de precipitação – anexo IV).

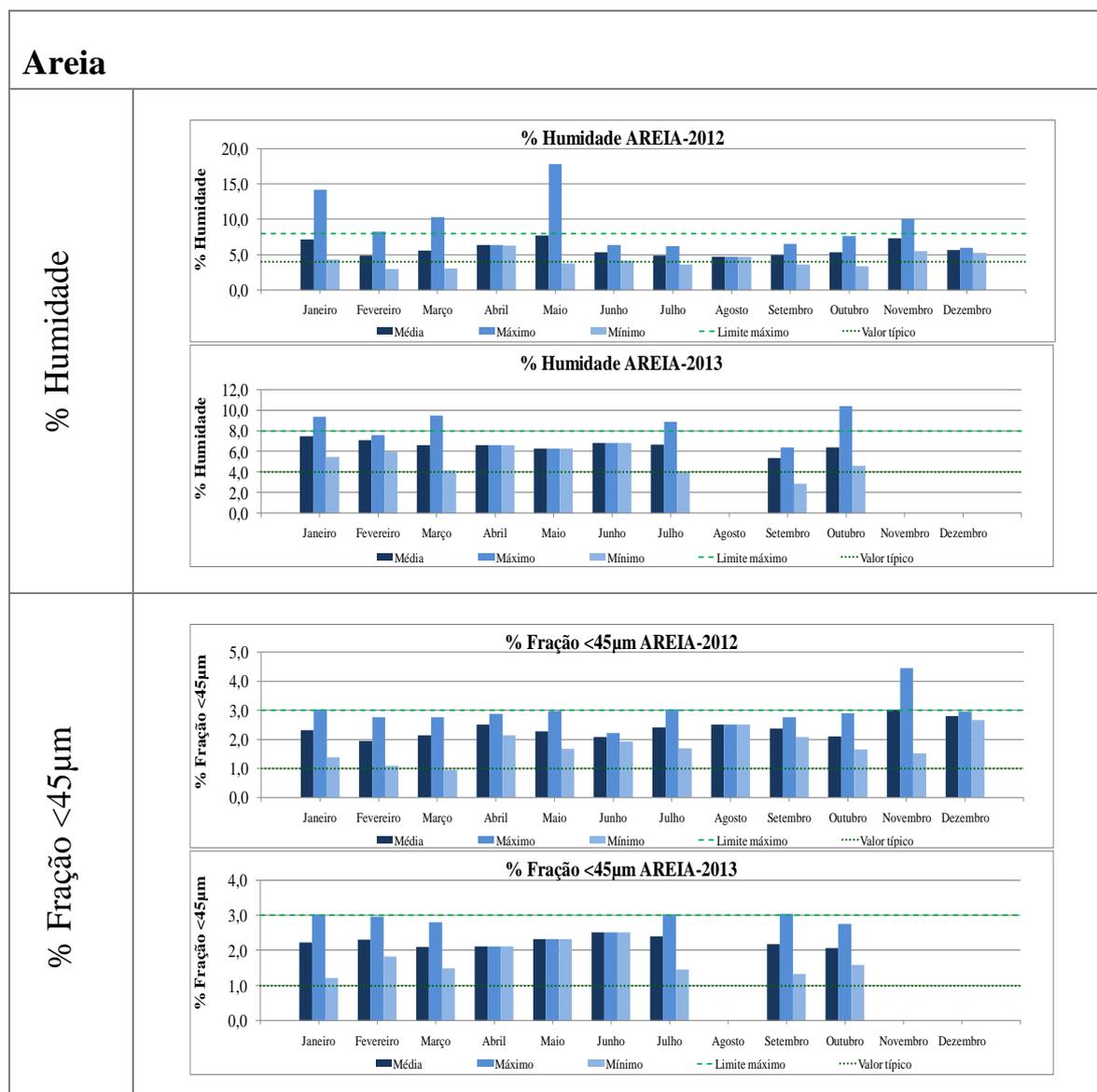


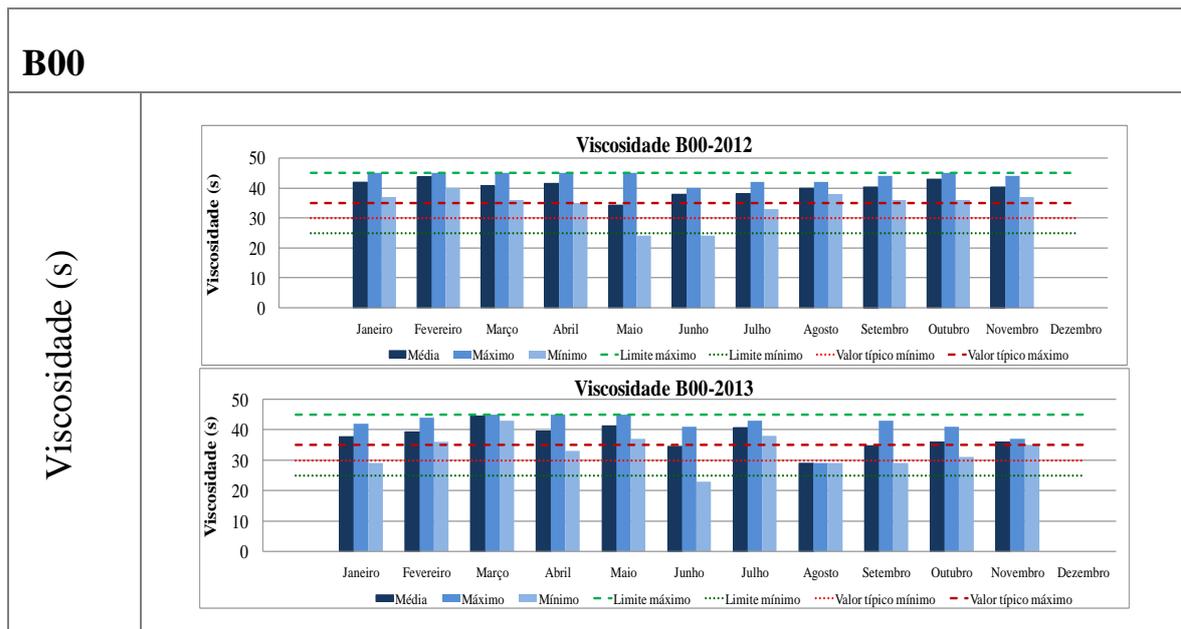
Figura 6.10 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres à AREIA, para 2012/2013.

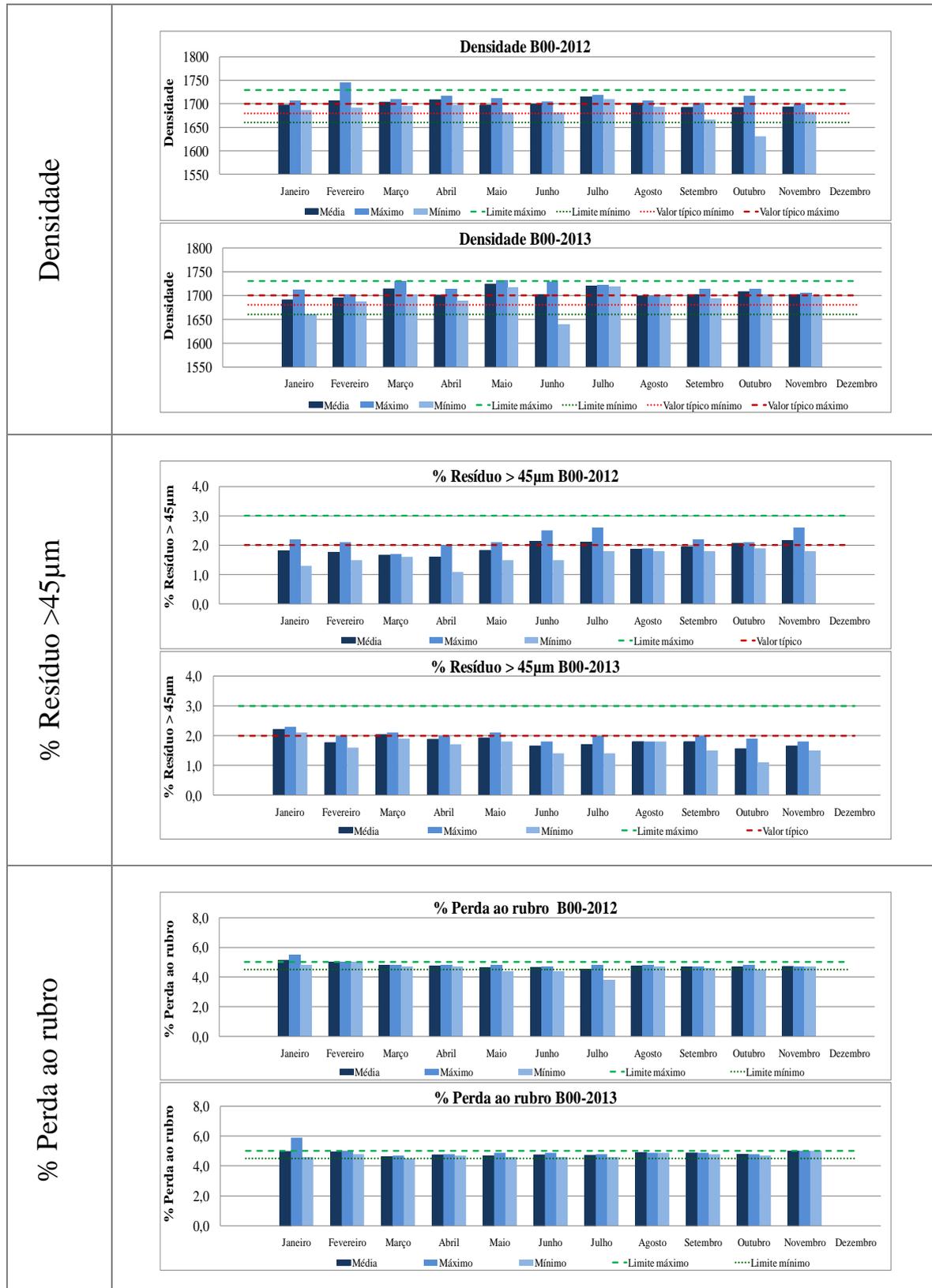
6.1.2. Pastas cerâmicas

No que respeita às pastas cerâmicas, as maiores diferenças verificadas ao longo dos meses são a nível de percentagem de absorção de água, módulo de rutura em cozido e na cor (sendo estes parâmetros essenciais no tipo de material produzido pela Margres).

Em ambas as pastas, os limites máximos raramente são atingidos (anexo II). No entanto, verifica-se que em alguns meses: 1) a percentagem de absorção de água, excede largamente o pretendido (na pasta B00 em março e junho de 2012 e maio de 2013, e na pasta B75 em março, abril, maio e junho de 2012 e maio e junho de 2013; 2) há valores muito acima do pretendido na determinação do ΔE (em B00, março, maio, junho e setembro de 2012 e , março, maio, julho, agosto, setembro e outubro de 2013). Este último aspeto está relacionado com as alterações que são feitas às pastas, sendo por isso normal que aconteça. Estas variações de cor sucedem-se porque se tem como padrão o melhor STD (amostra *standad*).

É de referir ainda que os valores de densidade aparente registados estão muito próximos, ou ate mesmo abaixo do limite mínimo desejável pela empresa (B75, em março de 2012).





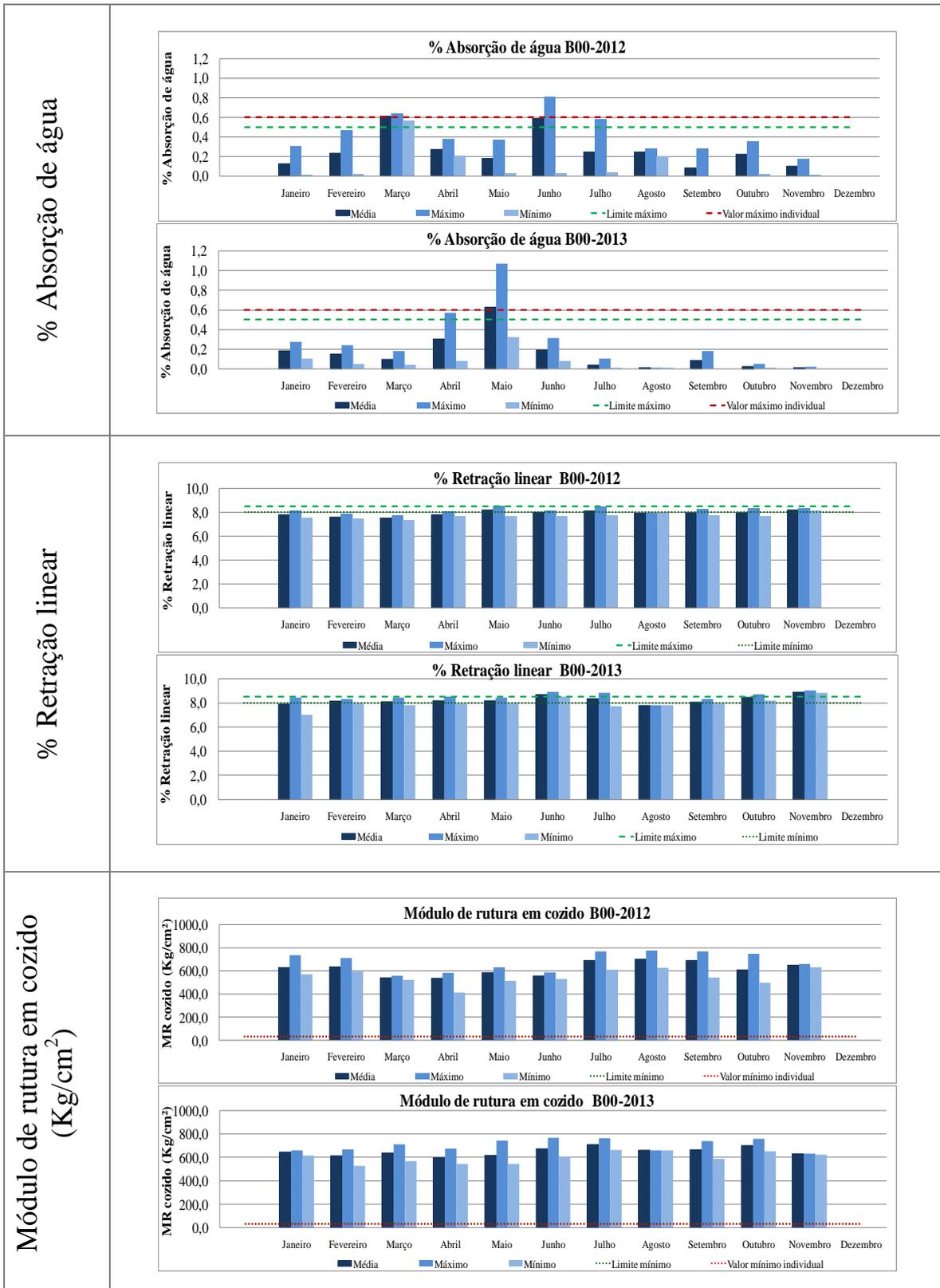
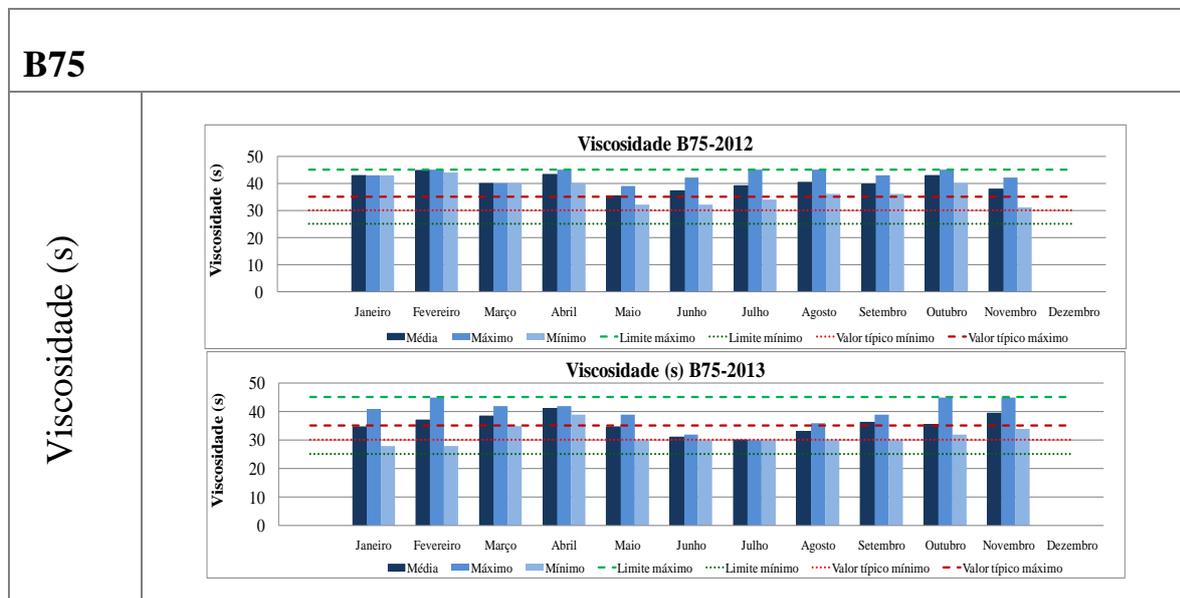
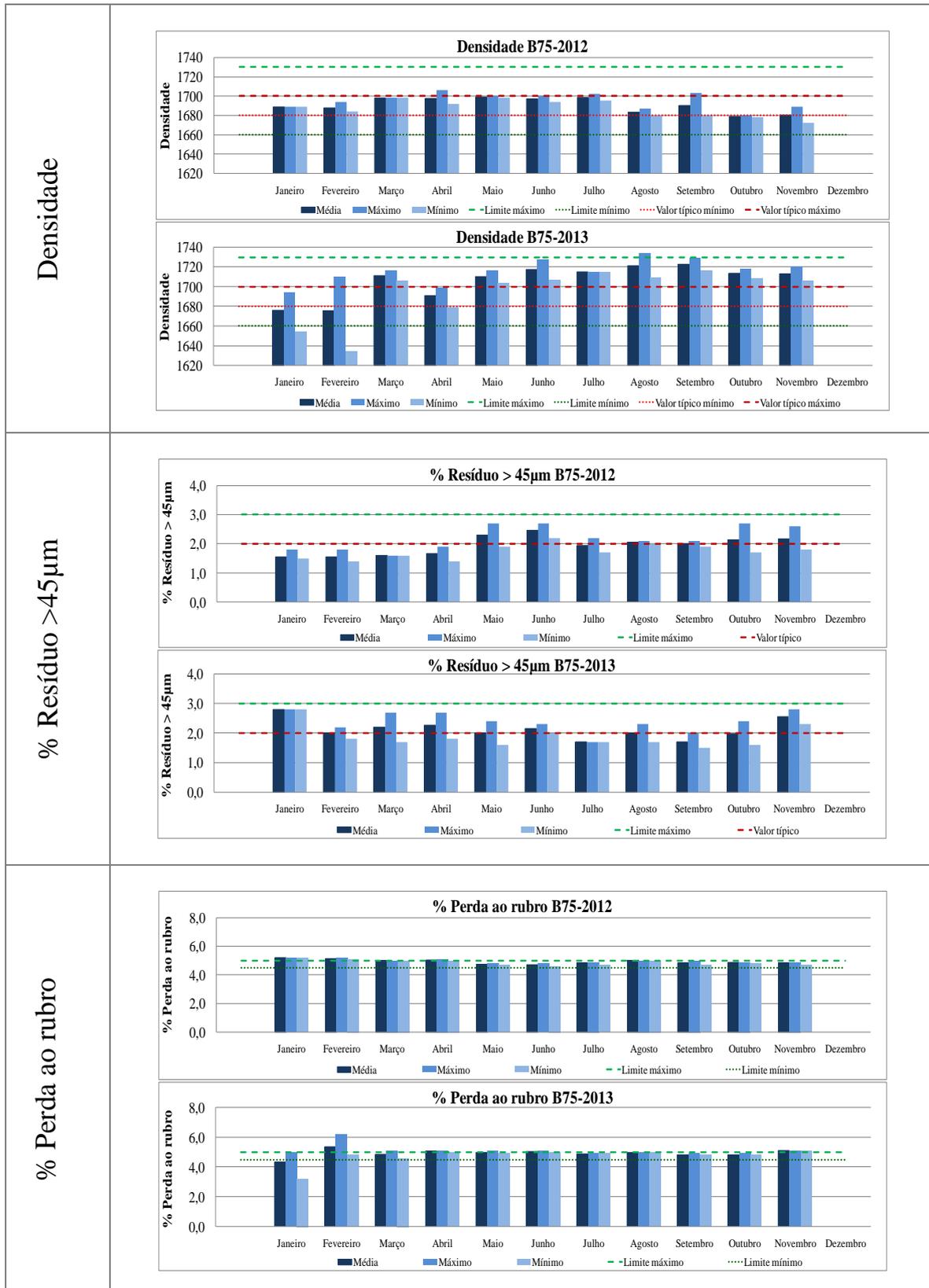
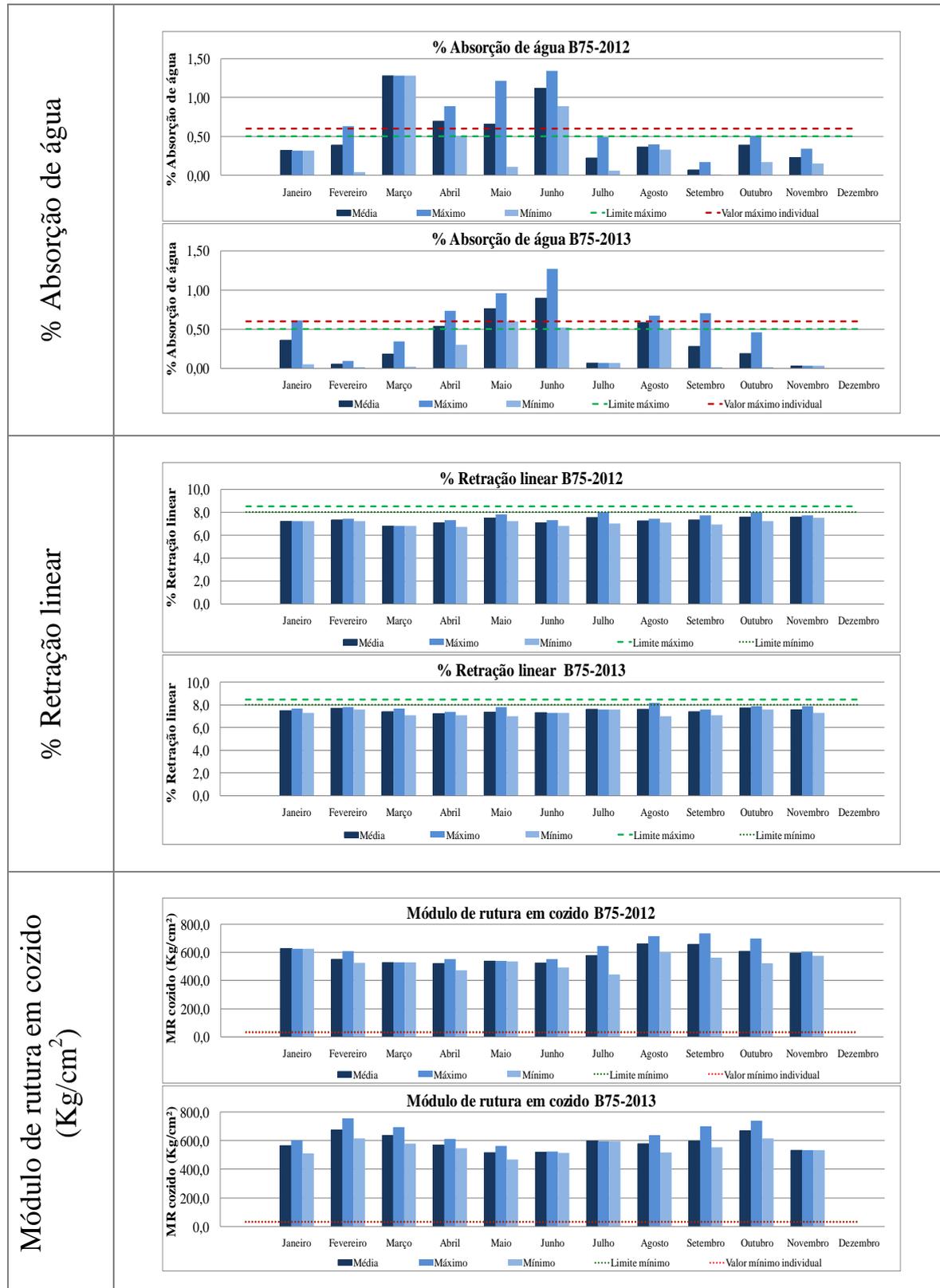




Figura 6.11 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres à pasta cerâmica B00, para 2012/2013.







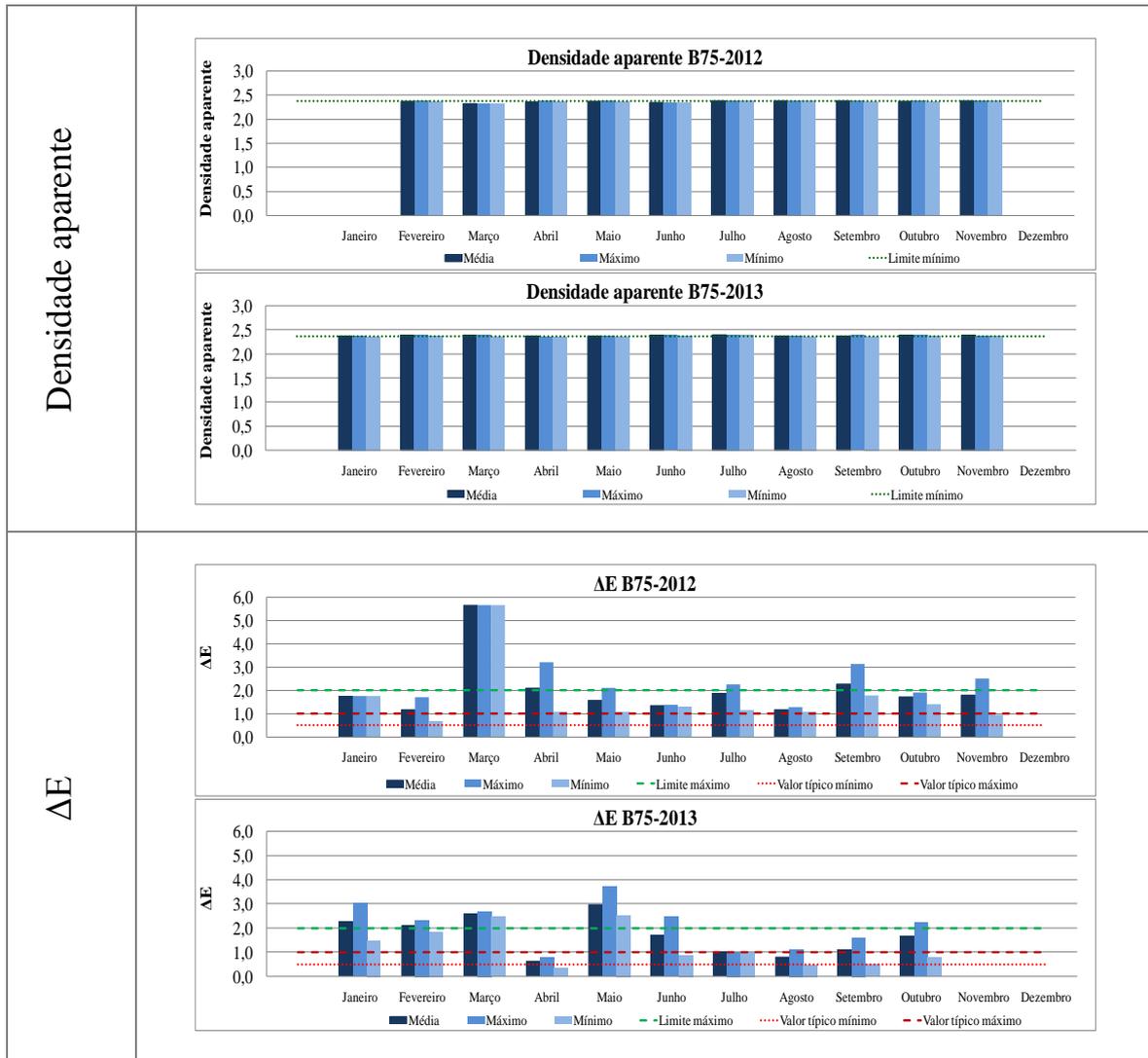


Figura 6.12 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres à pasta cerâmica B75, para 2012/2013.

6.1.3. Produto acabado

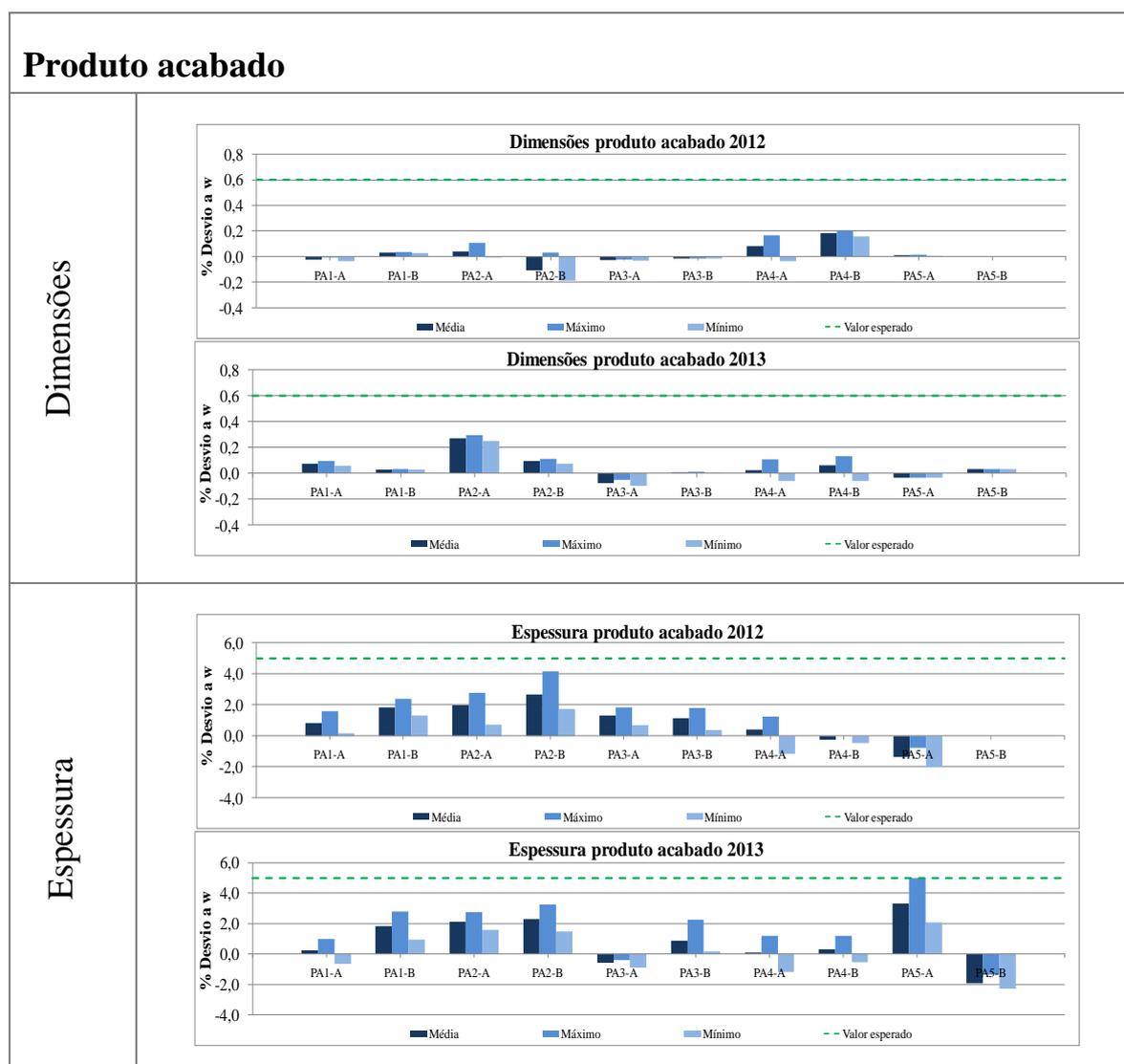
O controlo estatístico do produto final consistiu em seleccionar cinco referências distintas do material final. De cada referência foram escolhidas 2 controlos do produto acabado (ao acaso), tanto para o ano 2012 como para 2013.

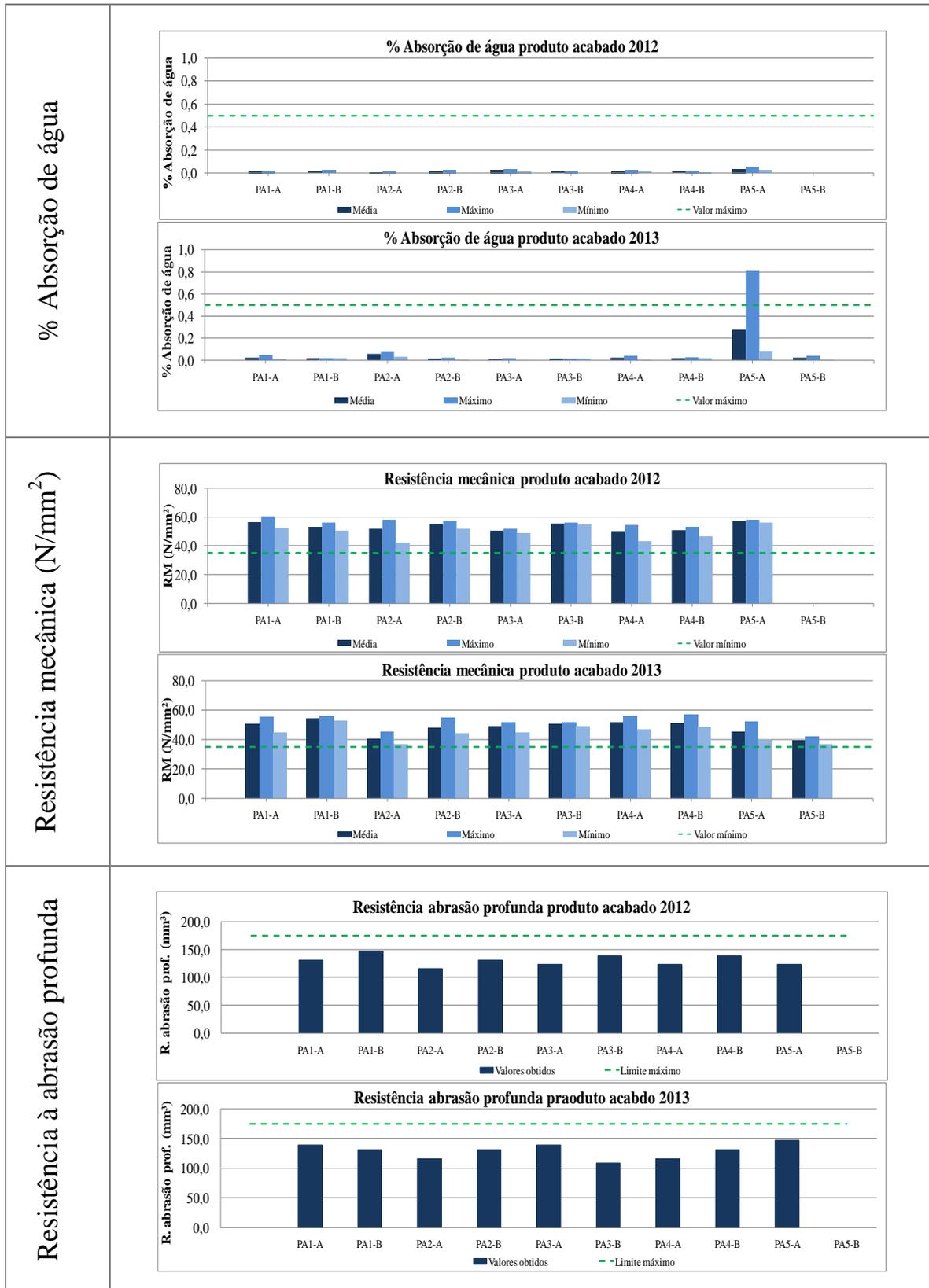
Pela observação destes gráficos, verifica-se que as dimensões médias e as espessuras das peças seleccionadas, estão abaixo do valor esperado (Norma EN 14411: 2012 – anexo II).

Como referido anteriormente, as características mais importantes para o tipo de material fabricado pela Margres, são a absorção de água e a resistência mecânica. Quanto ao primeiro, verifica-se que o comportamento é sempre constante (absorção de água sempre abaixo de 0,2%, com excepção do material PA5-A em 2013, que apresenta valores mais

elevados, não passando contudo o limite máximo). Quanto à resistência mecânica, os valores determinados estão sempre de acordo com o pretendido.

Para além destes ensaios, o produto acabado é ainda sujeito à determinação: 1) da resistência à abrasão profunda (valores sempre abaixo do limite máximo nos dois anos); 2) da resistência química (não se verificando nenhuma alteração nas peças selecionadas; 3) resistência às manchas (algo visível, no PA4-B em 2013 pelo agente manchante azeite e muito visível pela aplicação dos restantes agentes em todos os materiais nos dois anos – possivelmente devido às características dos materiais selecionados, não vidrados).





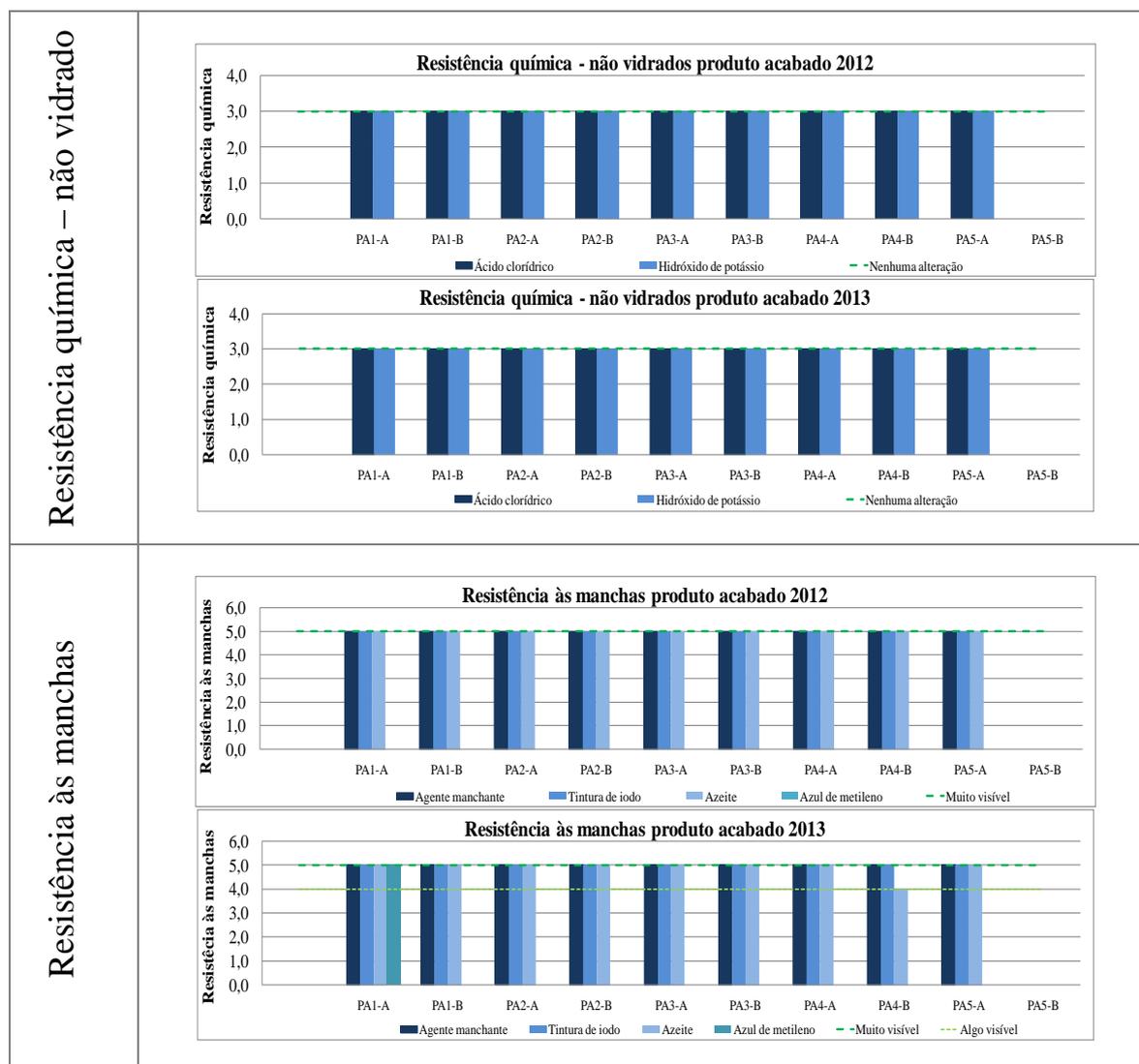


Figura 6.13 – Gráficos de barras para os diferentes ensaios realizados na Margres ao produto acabado, para 2012/2013.

6.2. Histogramas e box plot

O principal objetivo da elaboração dos histogramas neste trabalho (anexo V) consiste em identificar quais os intervalos onde se verifica o maior número de observações para cada ensaio realizado. Tendo por base estes resultados, é possível ver de imediato se o comportamento da maior parte das amostras vai de encontro com o especificado (anexo II). Como complemento a estas representações gráficas, procedeu-se ainda à realização de *box plot* (anexo VI).

6.2.1. Matérias-primas

Apresentam-se as tabelas 6.1 e 6.2 que resumem os dados considerados importantes quer dos histogramas (intervalos com mais observações), quer dos *box plot* (medianas). Importa salientar que as matérias-primas: A1, A2_T, C1, F1_T, F2_T e AREIA, são as únicas que apresentam número de dados suficientes para a elaboração de histogramas fidedignos.

Tabela 6.1 – Intervalo de valores com mais observações para cada ensaio às matérias-primas.

		% Hum.	% R >45 μ m	% RL	% PR	% AA	MRs	MRc
A1	2012	[16; 20]	[7; 10]	[7,5; 8]	[8; 8,5]	[3; 4]	[36; 41]	[375; 420]
	2013	[16; 20]	[7; 10]	[7,5; 8]	[7,5; 8]	[4; 5]	[36; 41]	[375; 420]
A2	2012	[16; 20]	[4; 7]	[7; 7,5]	[8,5; 9]	[2; 3]	[61; 66]	[375; 420]
	2013	[16; 20]	[4; 7]	[8; 8,5]	[9; 9,5]	[3; 4]	[36; 41]	[375; 420]
C1	2012	[18; 22]	[0,5; 1]	[7,5; 8]	[12; 12,5]	[12; 13]	[11; 16]	[195; 240]
	2013	[18; 22]	[0,5; 1]	[6; 6,5]	[11; 11,5]	[13; 14]	[11; 16]	[195; 240]
F1	2012	[1; 2]	-	[4; 6]	[1; 1,2]	[0; 1]	-	[420; 465]
	2013	[1; 2]	-	[8; 10]	[1; 1,2]	[0; 1]	-	[375; 465]
F2	2012	[0; 1]	-	[8; 10]	[0,6; 0,8]	[0; 1]	-	[330; 375]
	2013	[0; 1]	-	[8; 10]	[0,6; 0,8]	[0; 1]	-	[240; 285]
AREIA	2012	[16; 20]	[2; 3]*					
	2013	[16; 20]	[1; 2]*					

*Fração <45 μ m

Analisando os intervalos de valores mais observados (tabela 6.1), e comparando-os com as especificações (anexo II), conclui-se que a percentagem de humidade determinada para o C1 e para a AREIA nos dois anos, está acima do pretendido. No primeiro caso, o limite máximo é ligeiramente excedido, mas no caso da areia a diferença é substancial. Destaca-se ainda o F1 em 2013, onde o intervalo da retração linear excede por pouco o desejável.

Na tabela 6.2, é possível observar que a maior parte dos valores da mediana são muito próximos do valor típico especificado. Estes, apesar de variarem entre 2012 e 2013 (ligeiramente na maior parte dos casos), estão sempre dentro dos limites especificados,

com exceção da percentagem de humidade quer no C1, em 2012, quer em ambos os anos na areia.

Tabela 6.2 – Medianas dos valores obtidos para cada ensaio às matérias-primas.

		% Hum.	% R >45µm	% RL	% PR	% AA	MRs	MRc
A1	2012	17,6	10,1	7,9	8,3	3,7	41,8	402,6
	2013	17,1	10,1	7,3	8,0	4,5	40,5	390,3
A2	2012	16,1	6,1	7,7	8,6	3,0	54,4	420,0
	2013	16,2	5,8	7,8	9,3	3,3	40,6	394,8
C1	2012	21,5	0,9	8,6	12,0	12,7	16,0	235,1
	2013	19,3	1,0	6,5	11,3	13,3	15,4	223,4
F1	2012	2,3	-	5,7	1,2	0,02	-	392,6
	2013	1,9	-	8,7	1,0	0,1	-	387,4
F2	2012	0,3	-	6,8	1,0	2,1	-	360,2
	2013	0,8	-	9,7	0,7	3,5	-	370,0
AREIA	2012	19,7	1,8*					
	2013	17,2	1,7*					

*Fração <45µm

6.2.2. Pastas cerâmicas

Analogamente ao que foi realizado para as matérias-primas, procedeu-se à elaboração de tabelas que resumem os resultados obtidos nos histogramas (anexo V) e *box plot* (anexo VI).

Os intervalos de valores com maior número de observações identificados nos histogramas (tabela 6.3), indicam que a maior parte dos resultados obtidos vai de encontro com o especificado (anexo II). No entanto, verificam-se ligeiros desvios aos valores pretendidos, nomeadamente na perda ao rubro da B75 em 2013 onde o limite máximo é ligeiramente excedido, na retração linear em que não é alcançado o limite mínimo e ainda na cor onde os valores mais verificados estão acima do desejável. Verifica-se ainda que a pasta B75 é a que revela maiores diferenças entre 2012 e 2013 (viscosidade, densidade, perda ao rubro e retração linear), enquanto que a B00 varia de 2012 para 2013 na resistência mecânica e na

densidade aparente. Ressalta ainda o comportamento das duas pastas no que respeita à absorção de água (registam-se maiores valores de absorção de água na B75).

Tabela 6.3 – Intervalo de valores com mais observações para cada ensaio às pastas cerâmicas.

		Vis.(s)	Dens.	% Res.	% PR	% AA	% RL	MRC	Dens. Ap.	ΔE
B00	2012	[40;45]	[1700;1725]	[1,5; 2]	[7,5; 8]	[0; 0,2]	[7,8; 8]	[550; 600]	[2,36; 2,37]	[1,5; 2]
	2013	[40;45]	[1700;1725]	[1,5; 2]	[7,5; 8]	[0; 0,2]	[7,8; 8]	[650; 700]	[2,38; 2,39]	[2,5; 3]
B75	2012	[40;45]	[1675;1700]	[1,5; 2]	[7; 7,5]	[0; 0,4]	[7; 7,2]	[500; 550]	[2,37; 2,38]	[1,5; 3]
	2013	[30; 35]	[1700;1725]	[1,5; 2]	[8; 8,5]	[0; 0,4]	[7,2;7,8]	[500; 550]	[2,37; 2,38]	[1,5; 3]

Quanto às medianas (tabela 6.4), são raros os valores que não se encontram dentro dos intervalos mencionados acima na tabela 6.3. Contudo, destacam-se os resultados da resistência mecânica da pasta B75 nos dois anos, cuja mediana se encontra consideravelmente acima dos referidos intervalos. Importa ainda referir a acentuada diferença entre os valores de absorção de água registados na pasta B00 nos dois anos, onde em 2013, a absorção de água é muito inferior a 2012.

Tabela 6.4 - Medianas dos valores obtidos para cada ensaio às pastas cerâmicas.

		Vis.(s)	Dens.	% Res.	% PR	% AA	% RL	MRC	Dens. Ap.	ΔE
B00	2012	40	1701	1,9	4,7	0,21	7,9	606,8	2,37	1,95
	2013	39	1707	1,8	4,8	0,09	8,2	653,2	2,39	2,75
B75	2012	41	1692	1,95	4,9	0,34	7,3	563,1	2,37	1,78
	2013	35	1710	2	5	0,32	7,5	582,8	2,38	1,69

6.2.3. Produto acabado

Como os resultados obtidos nos ensaios ao produto acabado apresentam resultados muito semelhantes entre si, não se procedeu à realização de histogramas nem *box plot*.

6.3. Análise em Componentes Principais (ACP)

Devido ao grande volume de dados fornecidos pela Margres, estes foram agrupados por trimestre. Deste modo, procedeu-se à determinação dos valores médios (por trimestre) para os ensaios comuns às matérias-primas e às pastas cerâmicas. Estes valores foram posteriormente tratados no *Statistica 8*, com o objetivo de tentar descobrir qual o comportamento dos ensaios realizados no laboratório de controlo de qualidade da Margres às matérias-primas e às pastas cerâmicas, bem como tentar inferir, por comparação, acerca da identidade das matérias-primas usadas no processo de fabrico.

Para tal, procedeu-se à Análise de Componentes Principais (ACP). Determinaram-se os fatores de correlação, autovalores de correlação e, graficamente, projetaram-se os ensaios realizados (círculo de correlação unitário) e as matérias-primas e pastas cerâmicas.

Considerando as quatro variáveis comuns ao controlo de qualidade realizado às matérias-primas e as pastas cerâmicas (PR - perda ao rubro, AA - absorção de água, RL - retração linear e MRc - módulo de rutura em cozido) e analisando-se os resultados obtidos na tabela 6.5 e 6.6, segundo o critério de Kaiser (Reis, 1997; Saad, 2009) verifica-se que: 1) para 2012 o primeiro e segundo autovalor são maiores que 1 e explicam 50,6% e 26,5% da variância, respetivamente. Como os restantes autovalores são menores que 1, os dados serão resumidos no primeiro plano fatorial (fator 1 e 2); 2) para 2013, somente o primeiro autovalor é maior do que 1 e explica 63,9% da variância. Deste modo, os dados de 2013 serão resumidos no primeiro eixo fatorial.

Tabela 6.5 – Autovalor, % da variância total, autovalor acumulado para as matérias-primas e pastas cerâmicas, 2012.

Eigenvalues of correlation matrix, and related statistics (Untitled (B2:AI35)) Active variables only				
	Eigenvalue	% Total - variance	Cumulative - Eigenvalue	Cumulative - %
1	2,022392	50,55980	2,022392	50,5598
2	1,058300	26,45749	3,080692	77,0173
3	0,804674	20,11685	3,885366	97,1341
4	0,114634	2,86585	4,000000	100,0000

Tabela 6.6 – Autovalor, % da variância total, autovalor acumulado para as matérias-primas e pastas cerâmicas, 2013.

Eigenvalues of correlation matrix, and related statistics (Untitled (B2:AI35)) Active variables only				
	Eigenvalue	% Total - variance	Cumulative - Eigenvalue	Cumulative - %
1	2,556648	63,91620	2,556648	63,9162
2	0,791640	19,79099	3,348288	83,7072
3	0,519458	12,98644	3,867745	96,6936
4	0,132255	3,30637	4,000000	100,0000

Nas tabelas 6.7 e 6.8 pode observar-se que as variáveis se agrupam por fatores. Ao analisar os resultados, verifica-se que os fatores 1 e 2 explicam o pretendido.

Tabela 6.7 – Componentes principais para as variáveis analisadas, 2012.

Factor coordinates of the variables, based on correlations (Untitled (B2:AI35))				
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
% PR	0,656089	-0,444931	0,594217	0,135978
% AA	0,947445	0,191698	0,082439	-0,242496
% RL	-0,282366	0,799835	0,528714	0,031562
MRc (Kg/cm ²)	-0,783937	-0,428780	0,406505	-0,190640

Tabela 6.8 – Componentes principais para as variáveis analisadas, 2013.

Factor coordinates of the variables, based on correlations (Untitled (B2:AI35))				
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
% PR	0,631393	0,723813	0,267484	0,076749
% AA	0,950256	-0,105045	0,055300	-0,287961
% RL	-0,801819	-0,046776	0,586343	-0,105356
MRc (Kg/cm ²)	-0,782362	0,504492	-0,317889	-0,179842

Pela análise do gráfico da figura 6.14 (valores de 2012), é possível constatar que o eixo 1 (*Factor 1*) explica o módulo de rutura em oposição à absorção de água e à perda ao rubro e o eixo 2 (*Factor 2*) explica a retração linear. Quanto ao gráfico da figura 6.15 (valores de 2013), o eixo 1 explica a absorção de água associada à perda ao rubro em oposição à retração linear e ao módulo de rutura.

Projection of the variables on the factor-plane (1 x 2)

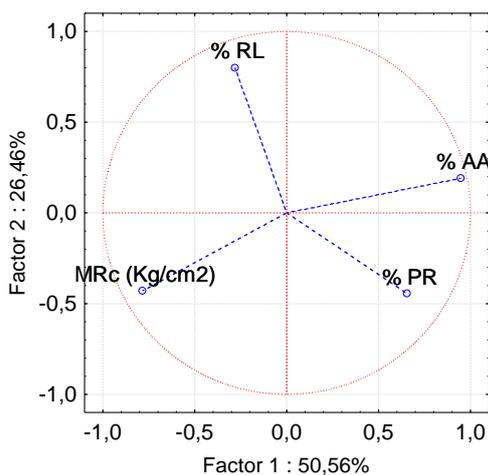


Figura 6.14 – Projeção das variáveis MRc, AA, PR e RL no primeiro plano fatorial referente ao ano de 2012.

Projection of the variables on the factor-plane (1 x 2)

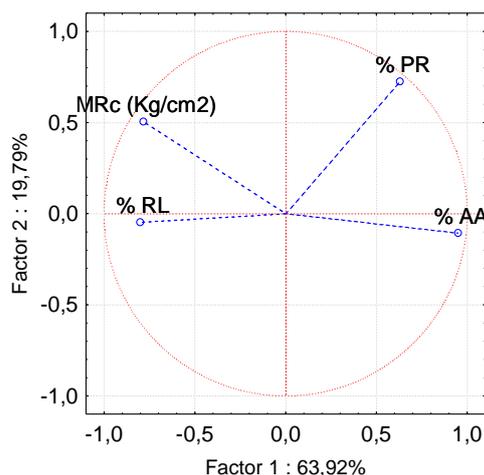


Figura 6.15 – Projeção das variáveis MRc, AA, PR e RL no primeiro plano fatorial referente ao ano de 2013.

As figuras 6.16 e 6.17 mostram o primeiro plano fatorial dos indivíduos em 2012 e 2013. Na figura 6.16 pode observar-se a projeção das matérias-primas e das pastas cerâmicas para 2012 no primeiro plano fatorial. Comparando as figuras 6.14 e 6.16, verifica-se que o

grupo A composto pelos feldspatos (F2 para os quatro trimestres, F1 e F3 do quarto trimestre) está associado a valores elevados de RL. O grupo B, composto essencialmente por caulinos, caracteriza-se por valores altos de AA e baixos de MRc. As pastas cerâmicas, no grupo C, estão essencialmente associadas a elevados MRc e baixas AA. Neste grupo encontram-se também as argilas A3-1T e A4-4T, pois apresentam módulos de rutura semelhantes aos das pastas cerâmicas.

Verifica-se ainda que o F3-2T é um feldspato que apresenta AA acima do valor esperado que se aproxima dos valores obtidos para o grupo dos caulinos.

A projeção dos indivíduos relativos ao ano de 2013, apresenta-se na figura 6.17. Comparando a projeção dos indivíduos com as variáveis, verifica-se que: as pastas cerâmicas (grupo A) e as argilas (A4-2T e A4-3T) estão associadas a valores elevados de MRc; o grupo dos caulinos (grupo B) apresenta PR e AA elevados; o grupo dos feldspatos (grupo C) tem elevada RL e baixa PR com exceção do F3-4T que apresenta elevada capacidade de AA.

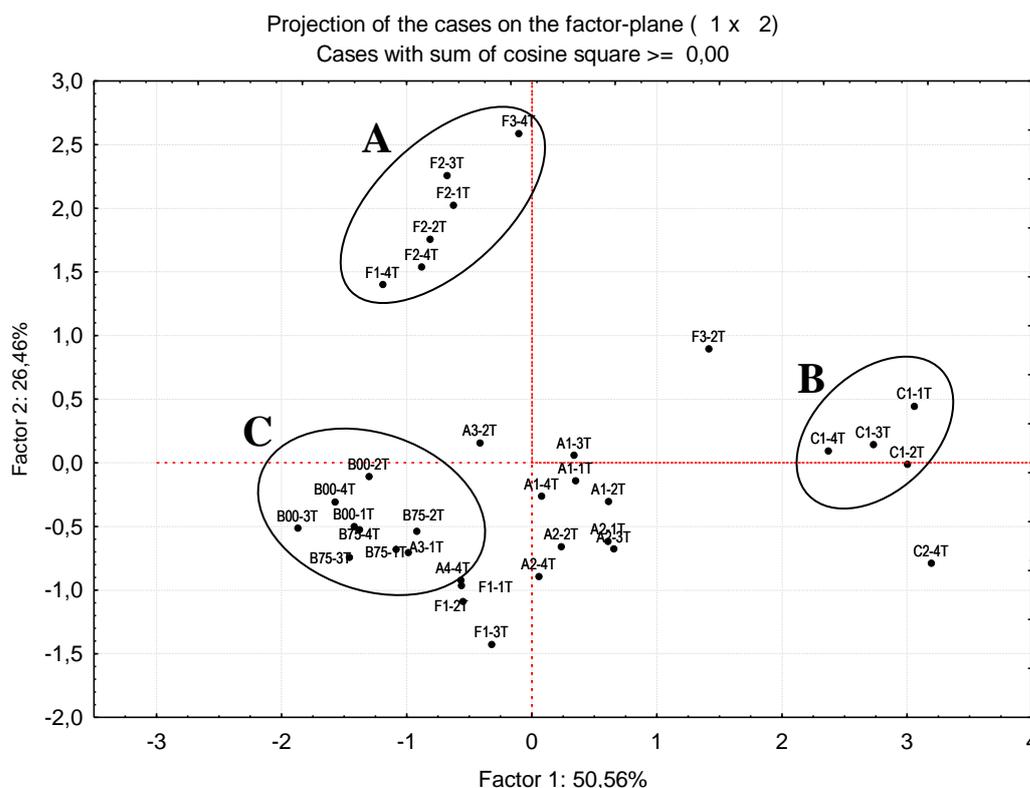


Figura 6.16 – Projeção dos indivíduos (matérias-primas e pastas cerâmicas) relativamente ao ano de 2012, no primeiro plano fatorial.

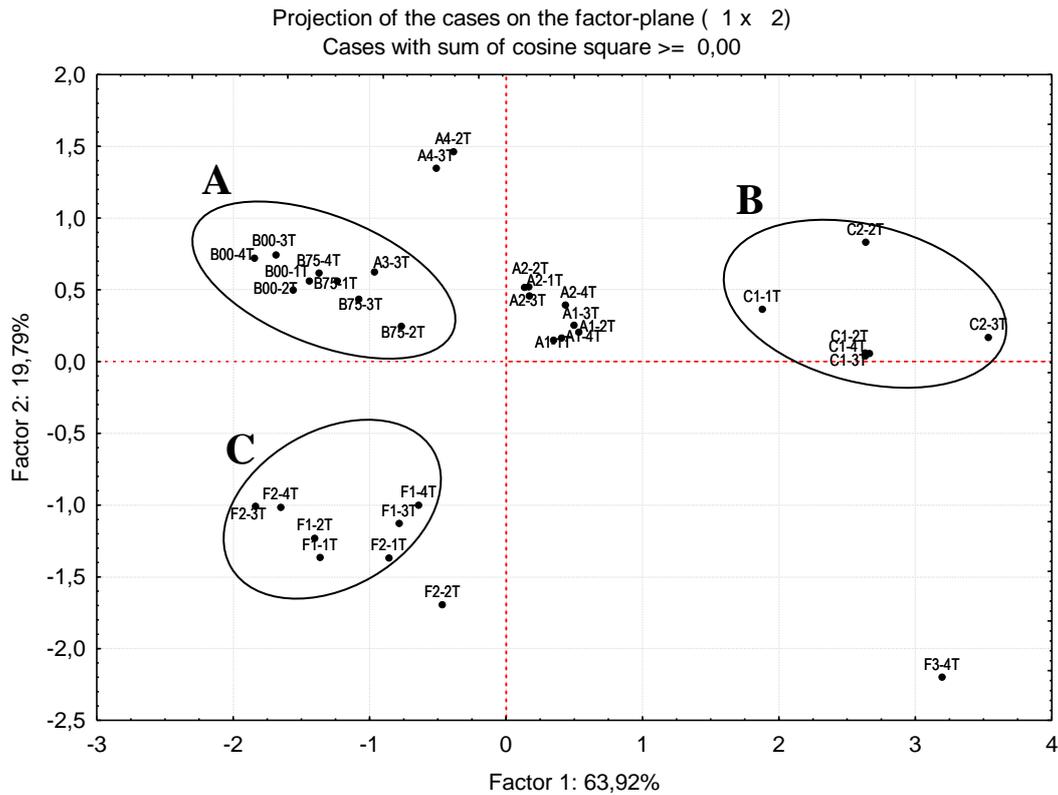


Figura 6.17 – Projeção dos indivíduos (matérias-primas e pastas cerâmicas) relativamente ao ano de 2013, no primeiro plano fatorial.

6.4. Conclusões

Neste capítulo procedeu-se à aplicação de técnicas de análise estatística usando-se:

- Gráficos de barras
 - O uso de gráficos de barras teve por base fornecer uma perspectiva abrangente e geral do comportamento das matérias-primas.
 - Dos dados fornecidos pela Margres constata-se pelo número de cargas recebido que há matérias-primas mais relevantes na formulação das pastas cerâmicas de 2012 e 2013 (argilas A1 e A2_T, caulino C1, e feldspatos F1_T e F2_T).
 - A maior parte dos resultados obtidos para as matérias-primas e para as pastas cerâmicas estão de acordo com o pretendido pela empresa, uma vez que são cumpridas as especificações (anexo II). No caso do produto acabado, todos os parâmetros de controlo vão de encontro das características do material final que se pretende.

- Histogramas e *box plot*
 - Geralmente os intervalos de valores com o maior número de observações estão de acordo com as especificações.
- ACP
 - A técnica de análise em componentes principais demonstrou a relação entre os ensaios realizados às matérias-primas e às pastas cerâmicas.
 - Verificam-se agrupamentos esperados, tendo em conta os parâmetros de controlo de qualidade.

Capítulo 7

CONSIDERAÇÕES FINAIS

7. Considerações finais

Este trabalho teve por base a concretização de três objetivos principais:

- 1) Realizar um estágio curricular, na Margres;
- 2) Estudar nos laboratórios do departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, as propriedades físicas e químicas das matérias-primas usadas na empresa à data do estágio;
- 3) Executar o controlo estatístico do processo (matérias-primas, pastas cerâmicas e produto final), a partir dos dados fornecidos pela empresa para os anos de 2012 e 2013.

Ao longo deste documento já têm sido tecidas algumas conclusões no que respeita aos resultados obtidos. Pretende-se destacar aqui as mais relevantes:

- A realização do estágio curricular serviu para desenvolver competências de trabalho laboratorial e aprender novas técnicas. Permitiu ainda ter contacto com uma perspetiva de trabalho diário numa empresa, onde diariamente há necessidade e urgência em solucionar problemas;
- No que respeita ao estudo físico e químico das matérias-primas da empresa:
 - Foram estudados quatro parâmetros: teor de humidade, rendimento da fração $<63\mu\text{m}$, e caracterização química e mineralógica (espectrometria de fluorescência de raios X e difração de raios X, respetivamente);
 - Dentro da mesma tulha, geralmente os teores de humidade mais elevados estão relacionados com colorações mais escuras, o que indica heterogeneidade quanto a este parâmetro;
 - Os caulinos revelam granulometrias mais finas, seguidos das argilas, dolomite, feldspatos e areia. Salienta-se que nem sempre as frações mais finas estão associadas à presença de mais filossilicatos;
 - Em todas as matérias-primas, os teores de óxidos principais estão de acordo com a mineralogia identificada. Verifica-se que comparando a fração total com a $<63\mu\text{m}$, todas as matérias-primas tendem a melhorar as suas características para o uso na cerâmica;

- A materiais com maior percentagem de filossilicatos atribui-se maior interesse para aplicação cerâmica: A1, A2_T, A4 e C1. No caso dos feldspatos, com menor presença de quartzo destaca-se o F1_T como melhor solução;
- As amostras D1 e AREIA têm um comportamento típico das mesmas, no entanto é necessário ter em atenção a presença de uma percentagem considerável de feldspato potássico na areia, pois na formulação das pastas pode cair-se no erro de considerar esta matéria-prima unicamente como fonte de quartzo (SiO₂);
- O mineral argiloso mais frequente é a caulinite (mineral de interesse no fabrico de cerâmica branca), à exceção da amostra F1_T. Identificam-se diferentes estágios de alteração dos feldspatos pela presença de esmectite como mineral argiloso principal na F1_T. Este encontra-se mais alterado que os restantes feldspatos que estão mais frescos;
- No que respeita à percentagem de minerais presente nas matérias-primas estudadas, observam-se heterogeneidades em algumas tulhas. As amostras A2_T (na fração total) e F1_T (na fração <63µm) são as que mostram maiores diferenças;
- O controlo estatístico dos processos para 2012 e 2013 permite concluir:
 - Que nem todas as matérias-primas são utilizadas na mesma quantidade. Observa-se que o número de cargas é superior para A1, A2_T, C1, F1_T e F2_T. Conclui-se deste modo, serem estas as matérias-primas mais usadas na formulação das pastas cerâmicas preparadas nestes dois anos;
 - As representações gráficas realizadas permitem verificar que grande parte dos valores obtidos na execução dos ensaios de controlo de qualidade às matérias-primas, pastas cerâmicas e produto final estão de acordo com as especificações da empresa;
 - Verifica-se que geralmente os intervalos de valores obtidos que mais se repetem também vão de encontro com as especificações;
 - Pela análise em componentes principais, nota-se um agrupamento quer das pastas cerâmicas, quer das matérias-primas verificando-se, de um modo geral semelhanças entre as matérias-primas ao longo dos trimestres, havendo algumas exceções. A ACP permite-nos, também, associar os parâmetros medidos nos grupos de matérias-primas e pastas cerâmicas. Em 2012 e 2013 as pastas estão associadas a valores elevados de MRc, os feldspatos apresentam elevada RL, enquanto que os

caulinos apresentam em ambos os anos alta capacidade de AA e elevada PR, mas em 2012 têm, de um modo geral, mais baixo MRc o que não se verifica para 2013.

- Para desenvolvimento de trabalhos futuros realça-se o interesse em desenvolver um estudo sobre as formulações das pastas cerâmicas com vista a otimizar as matérias-primas usadas no processo de produção (por exemplo, substituir uma ou mais matérias-primas por outras de menor custo sem que para tal estejam comprometidas as características do produto final que se pretende).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências bibliográficas

Andrade, A.I.A. (1990) – Aspectos práticos da determinação quantitativa dos elementos maiores em rochas, por espectrometria de fluorescência de raios X. *Geociências, Revista da Universidade de Aveiro*.

Andrade, M. C.; Sampaio, J.A.; Luz, A.B.; Buoso, A. (2008) – Rochas e Minerais para Cerâmica de Revestimento. *Rochas & Minerais Industriais – usos e especificações. CETEM – MCT, 2ª Edição*. Editores: Adão Benvido da Luz & Fernando A. Freitas Lins. Rio de Janeiro.

Baptista, J.L.; Lucas, D.B. (1992) – Introdução à ciência e tecnologia dos materiais cerâmicos.

Brindley G. M. & Brown G. (1980) – Crystal structures of clay minerals and their X – ray identification. *Mineralogical society, monograph no.5, London, 485 p.*

Darolt, R. D. (2011) – Influência da distribuição de tamanho de partículas sobre a priroplasticidade em porcelanato técnico em função do procedimento de moagem. *Cerâmica industrial, 16 (3)*.

Declaração ambiental Margres (2010/2011) - Documentos de Arquivo do Laboratório de Controlo de Qualidade da Margres.

Declaração ambiental Margres (2013) - Documentos de Arquivo do Laboratório de Controlo de Qualidade da Margres.

Fonseca, A.T. (2000) – Tecnologias do Processamento Cerâmico. Universidade Aberta.

Freitas, V.P.; Sousa, A.V.S.; Silva, J.A.R.M. (2003) – Manual de aplicação de revestimentos cerâmicos. Coimbra, APICER – Associação da Industria de Cerâmica.

Gomes, C. S. F. (1988) – Argilas – O que são e para que servem. Lisboa. Edição da Fundação Calouste Gulbenkian.

- Gomes, C. S. F. (1990)** – Minerais industriais. Matérias-primas cerâmicas. Lisboa.
- Gomes, C. S. F. (2002)** – Argilas – Aplicações na Indústria. Aveiro, departamento Geociências da Universidade de Aveiro.
- Gorini, A.P.F.; Correa, A.R. (1999)** – Cerâmica para revestimentos. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n.10.
- Grim, R.E. (1968)** – Clay Minerology. McGraw-Hill BooksCo., New York.
- Heck, C. (1996)** – Gres porcelanato. Cerâmica industrial, 01 (04/05) - Eliane Revestimentos cerâmicos.
- Infopédia** – Cerâmica. Porto: Porto Editora, 2003-2014. [Consult. 2014-05-13]. Disponível na www: <URL:[http://www.infopedia.pt/\\$ceramica](http://www.infopedia.pt/$ceramica)>.
- Lucas, J.A.C. (2003)** – Azulejos ou Ladrilhos Cerâmicos: Descrição geral, exigências normativas, classificação fundamental (ITMC 33). ICT, Informação Técnica de Materiais de Construção. LNEC, Lisboa.
- Lukasiewicz, S. J. (1989)** – Spray-drying ceramic powders. J. Am. Ceram. Soc., 72 (4) 617-624.
- Luz, A. B.; Campos, A. R.; Carvalho, E. A.; Bertolino, L. C.; Scorzelli, R. B. (2008)** – Argila – Caulim. Rochas & Minerais Industriais – usos e especificações. CETEM – MCT, 2ª Edição. Rio de Janeiro. Editores: Adão Benvindo da Luz & Fernando A. Freitas Lins.
- Luz, A. B.; Lins, F. A. F. (2008)** – Areia industrial. Rochas & Minerais Industriais – usos e especificações. CETEM – MCT, 2ª Edição. Rio de Janeiro. Editores: Adão Benvindo da Luz & Fernando A. Freitas Lins.
- Luz, A. B.; Lins, F. A. F.; Coelho, J. M. (2008)** – Feldspato. Rochas & Minerais Industriais – usos e especificações. CETEM – MCT, 2ª Edição. Rio de Janeiro. Editores: Adão Benvindo da Luz & Fernando A. Freitas Lins.
- Manual de acolhimento Margres (2013)** - Documentos de Arquivo do Laboratório de Controlo de Qualidade da Margres.

Manual de boas práticas Margres (2009) - Documentos de Arquivo do Laboratório de Controlo de Qualidade da Margres.

Margres – Sítio na internet - <http://www.margres.com/>

Más, E. (2002) - Qualidade e tecnologia em cerâmica vermelha. Editora Pólo Produções Lda., São Paulo.

McCouston, J.; Wilson, I. (2006) – Ball Clays. In: Industrial Minerals and Rocks, 7th Edition, Edited by Jessica Elzea Kogel, Nikhil C. Trivedi, James M. Barker and Stanley T. Krukowski, p 343-356, 2006.

Motta, J.F.M.; Luz, A. B.; Baltar, C. A. M.; Bezerra, M. S.; Junior, M. C.; Coelho, J. M. (2008) – Argila plástica para cerâmica branca. Rochas & Minerais industriais – usos e especificações. CETEM - MCT. Editores: Adão Benvindo da Luz & Fernando A. Freitas Lins. Rio de Janeiro.

Nandi V.S.; Vicente C.A.; Silva A.L.; Montedo O.R.K.; Oliveira A.P.N. (2011) – Influência do teor de umidade das matérias-primas no tempo de escoamento das barbotinas. Cerâmica Industrial.

Norma europeia. EN 14411:2012, Ed.2 (2012) – Ceramic tiles – Defenitions, classification, characteristics, evaluation of conformity and marking. Lisboa: IPQ.

Norma portuguesa. NP EN 14411:2008, Ed.2 (2008) – Pavimentos e revestimentos cerâmicos – Definições, classificação, características e marcação. Lisboa: Instituto Português da Qualidade (IPQ).

Oliveira, A. P N. (1998) – Grês porcelanato: aspectos mercadológicos e tecnológicos. Cerâmica industrial, 3 (3).

Oliveira, G. M. (2008) – Reformulação da composição das pastas de grés. Optimização da relação custo/qualidade. Dissertação de mestrado, departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro.

Protocolos dos ensaios (2011 a 2013) - Documentos de Arquivo do Laboratório de Controlo de Qualidade da Margres.

Reis, E. (1997) – Estatística Multivariada Aplicada. Edições Sílabo, Lda. Lisboa.

Ribeiro, M. J. P. M.; Labrincha, J.A.; Ventura, J. M. G. – A atomização: influência de algumas das variáveis do processo. departamento de Engenharia de Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro.

Riella, H. G.; Franjndlich, E. U. C.; Durazzo, M. (2002)–Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. Cerâmica industrial, 7 (3).

Rocha, F. J. F. T. (1993) – Argilas aplicadas a estudos litoestratigráficos e paleoambientais na bacia sedimentar de Aveiro. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção do grau de Doutor em Geociências. departamento de Geociências, Aveiro. p.66-68

Saad, D. S. (2009) – Aplicação de técnicas estatísticas multivariadas em dados de cerâmica vermelha produzida na região central do Rio Grande do Sul. Dissertação apresentação à Universidade Federal de Santa Maria para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

Sampaio, J. A.; Almeida, S. L. M. (2008) – Calcário e Dolomito. Rochas & Minerais Industriais – usos e especificações. CETEM – MCT, 2ª Edição. Rio de Janeiro. Editores: Adão Benvindo da Luz & Fernando A. Freitas Lins.

Sanchez-Muñoz, L.; Cavas, S. S.; Paskocimas, C. A.; Cerisuelo, E.; Longo, E.; Carda, J. B. (2002) – Influência da composição das matérias-primas no processo de gresificação de revestimentos cerâmicos, Cerâmica, 48 (307), p. 137-145

Santos, L.R.; Melchiades, F. G.; Biscaro, E.; Ferrari, A.; Boschi, A. O. (2010) – Avaliação do caulim sedimentar do Estado do Pará como matéria prima para o setor cerâmico: Parte I. Caracterização físico-química. Cerâmica industrial, 15 (5-6).

Santos, P. S. (1975) - Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras. Ed. Edgar Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo. São Paulo.

Velho, J. L. (2005) – Mineralogia Industrial – Princípios e Aplicações. Lisboa, Lidel.

Wentworth, C. K. (1922) – A scale of grade and class terms for clastic sediments. In USGS.

ANEXOS

Anexo I

Análises DRX fração total

Argilas

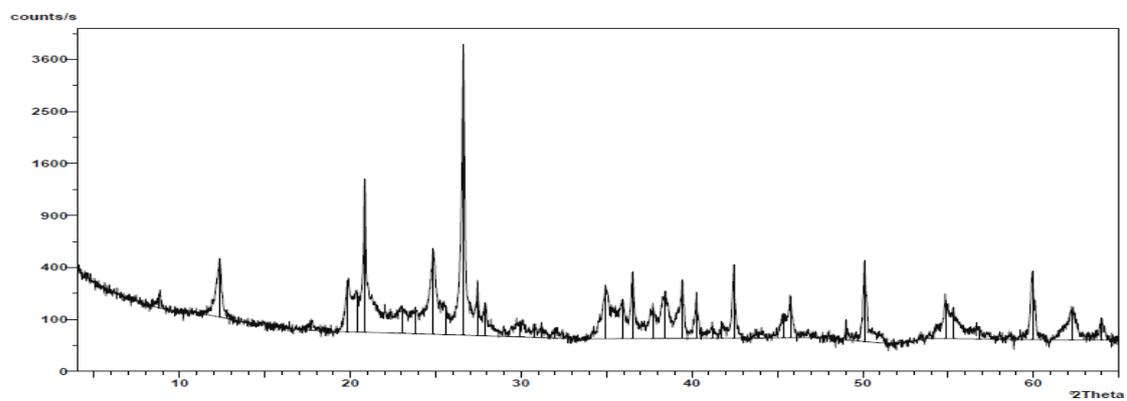


Figura A.I.1 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima A1.

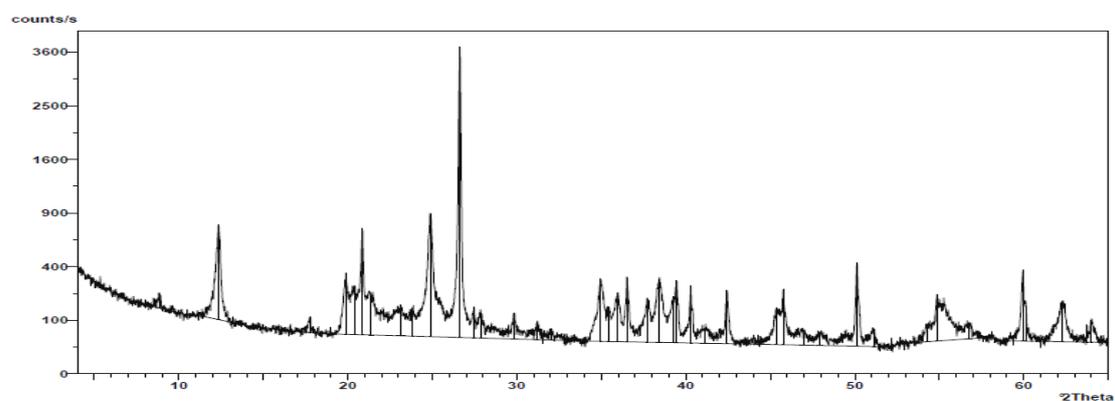


Figura A.I.2 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima A2.

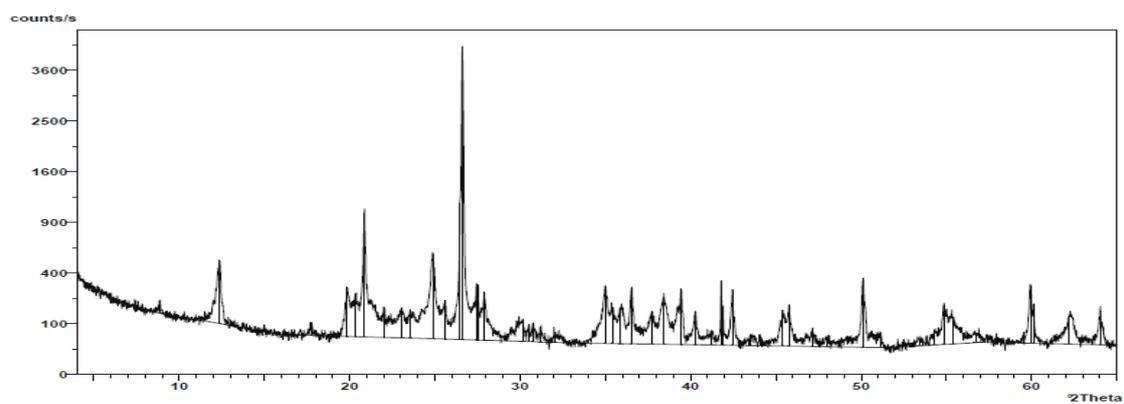


Figura A.I.3 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima A2'.

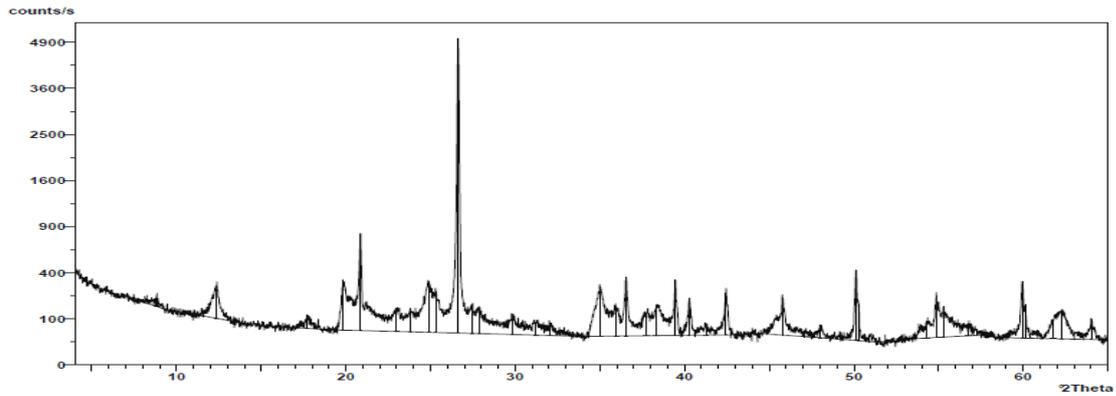


Figura A.I.4 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima A3.

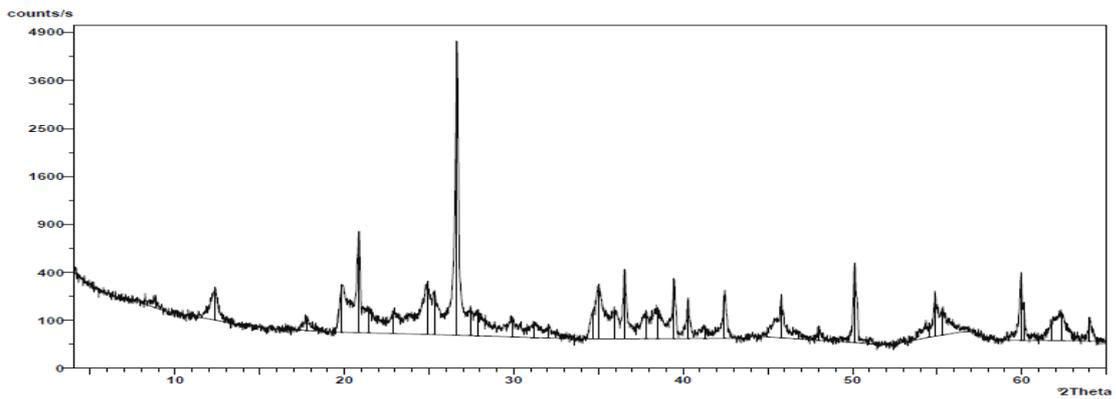


Figura A.I.5 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima A3'.

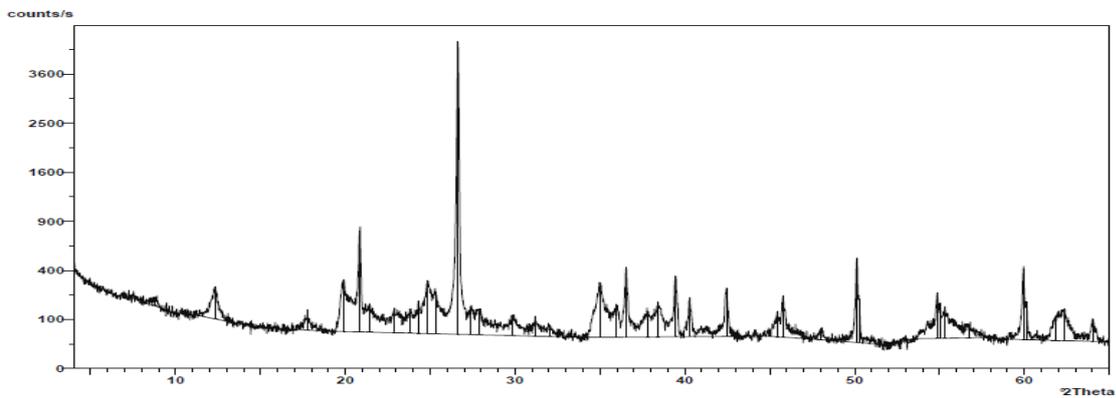


Figura A.I.6 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima A3''.

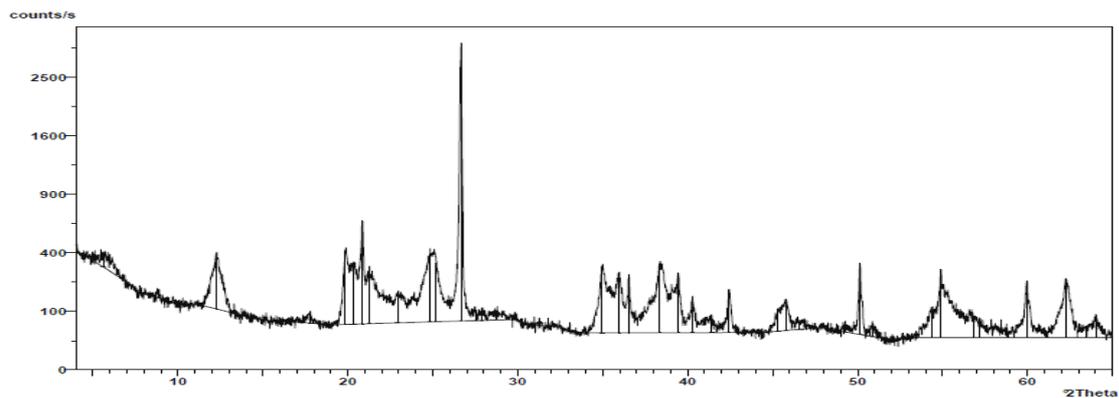


Figura A.I.7 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima A4.

Caulinos

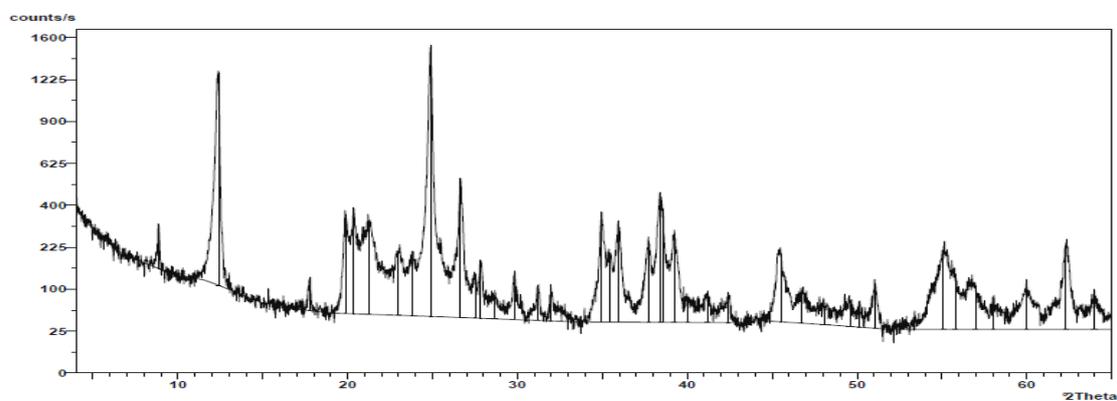


Figura A.I.8 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima C1.

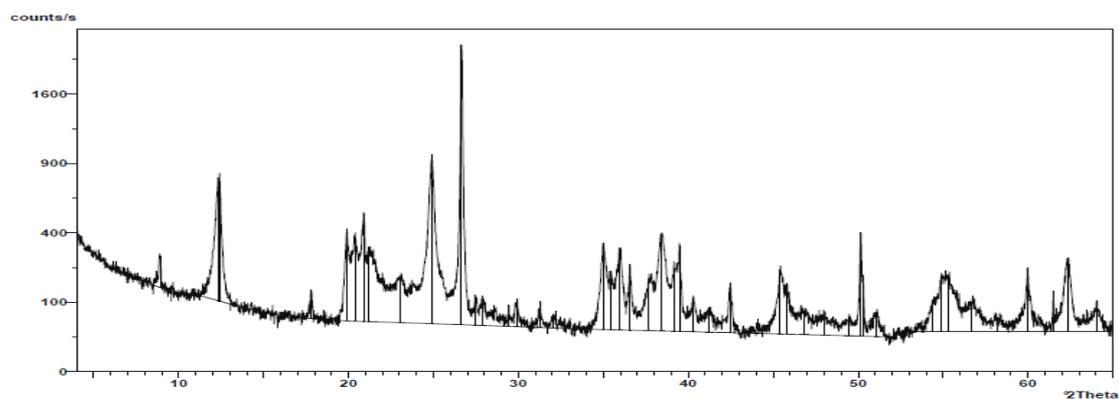


Figura A.I.9 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima C2.

Feldspatos

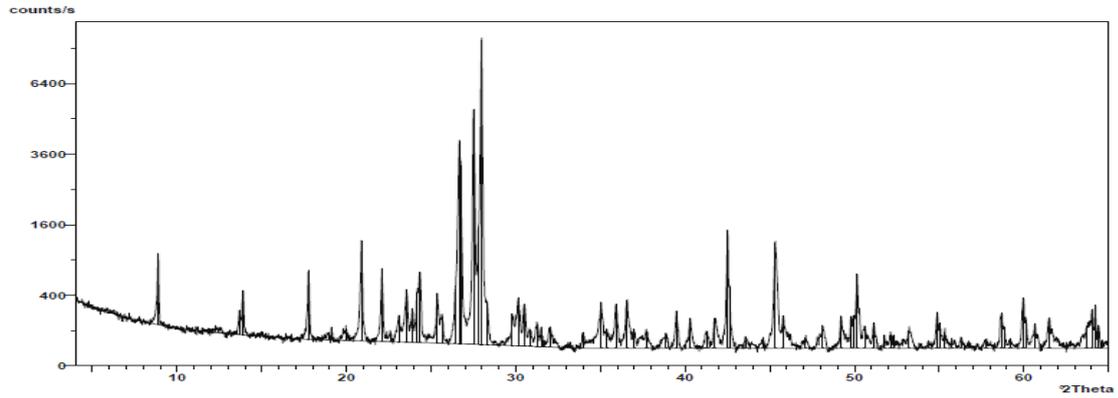


Figura A.I.10 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F1.

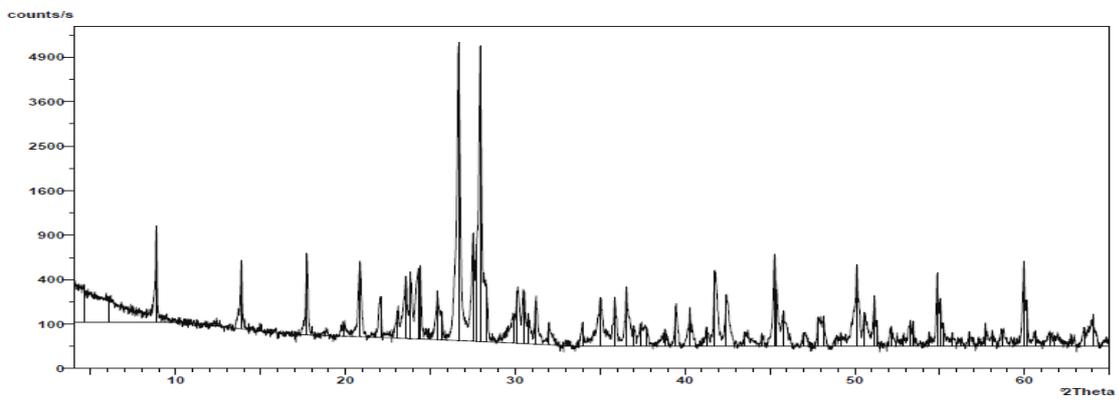


Figura A.I.11 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F1'.

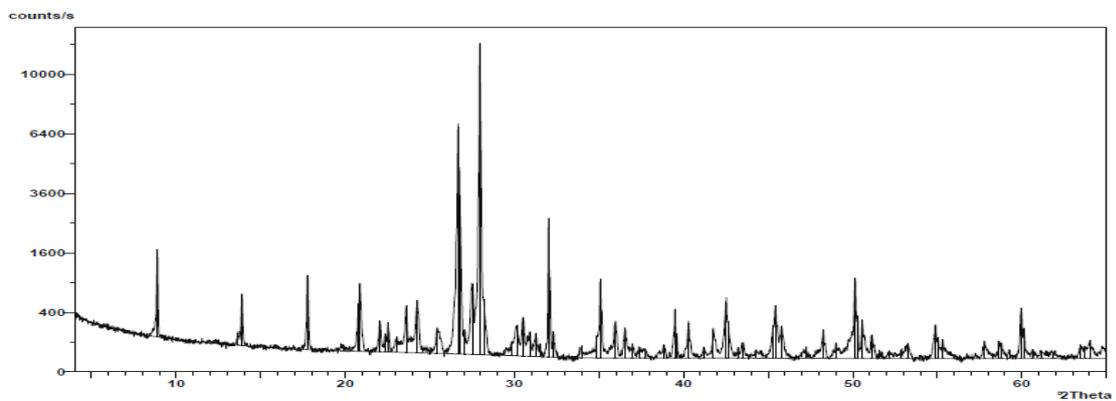


Figura A.I.12 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F2.

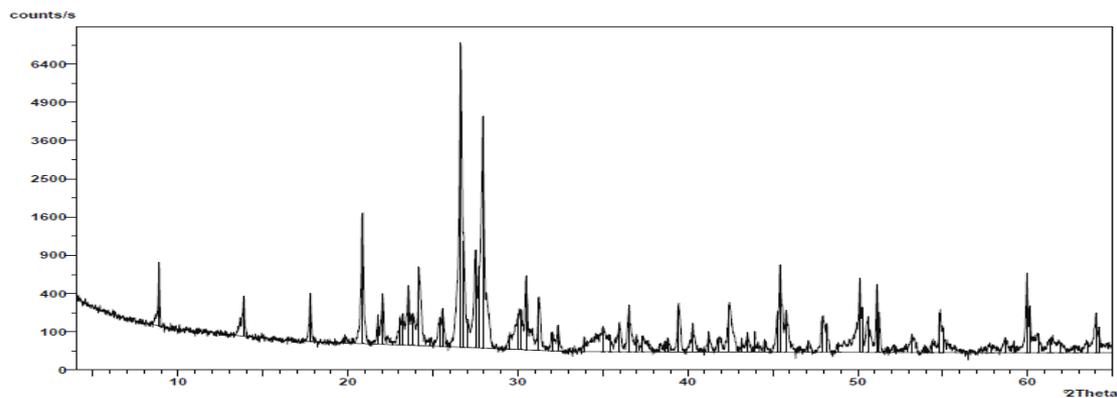


Figura A.I.13 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F2'.

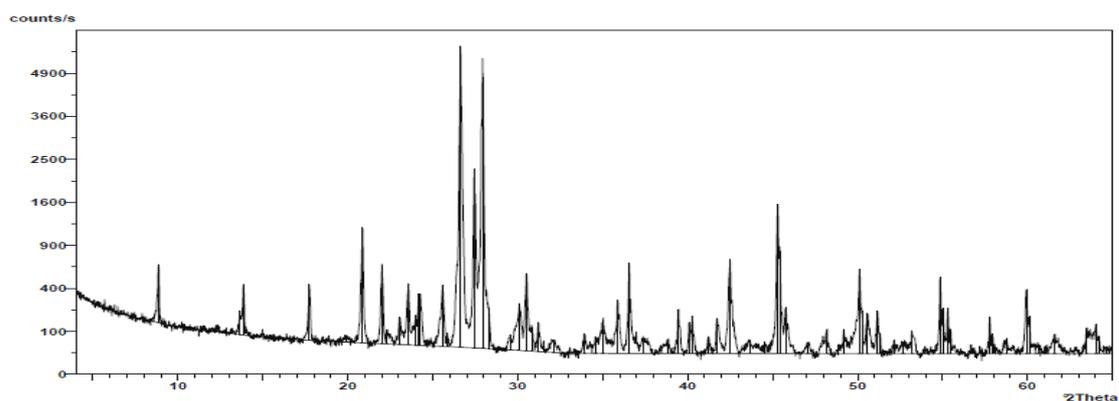


Figura A.I.14 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F3.

Dolomite

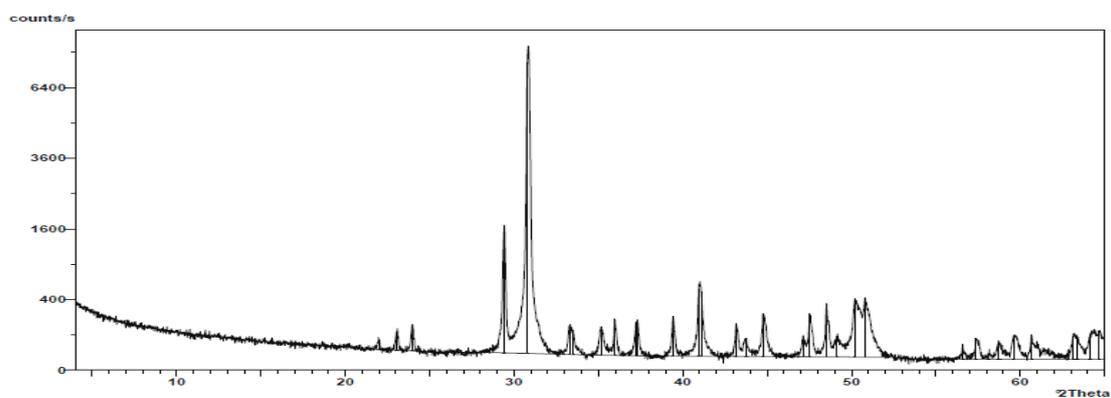


Figura A.I.15 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima D1.

Areia

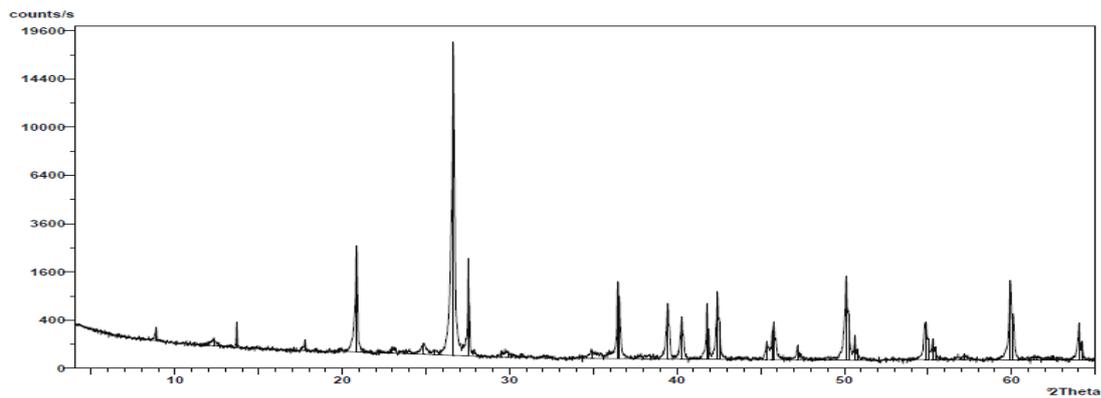


Figura A.I.16 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima AREIA.

Análises DRX fração < 63µm

Argilas

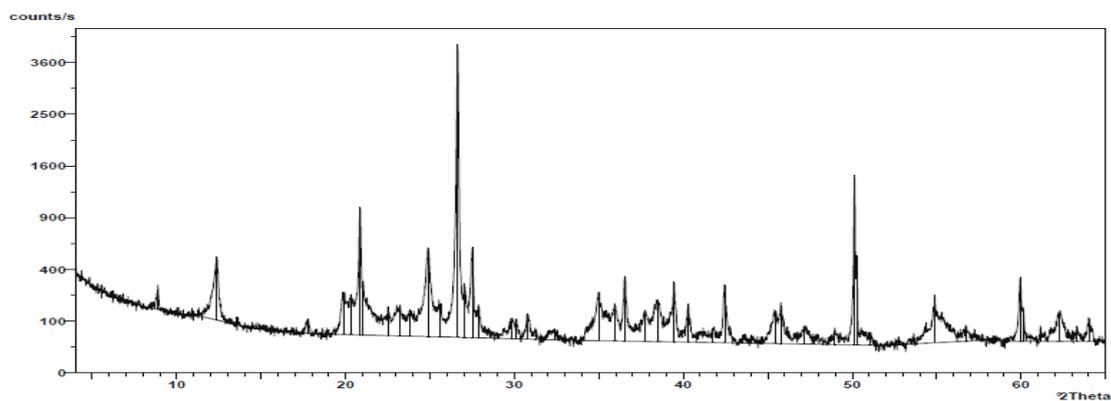


Figura A.I.17 - Análise DRX – fração < 63 µm, para a matéria-prima A1.

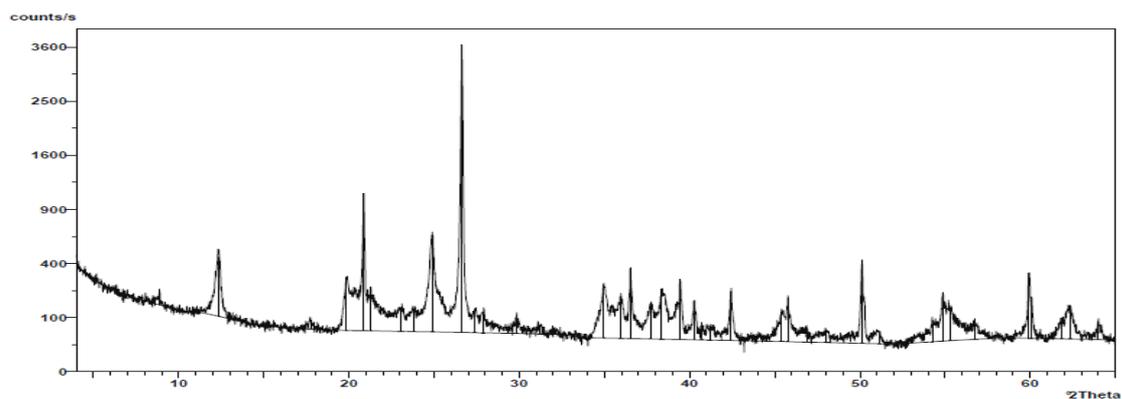


Figura A.I.18 - Análise DRX – fração < 63 μm , para a matéria-prima A2.

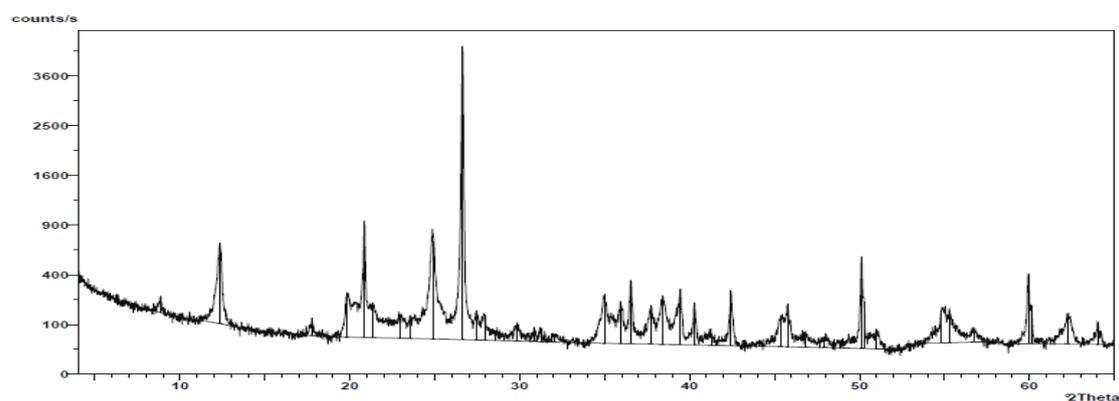
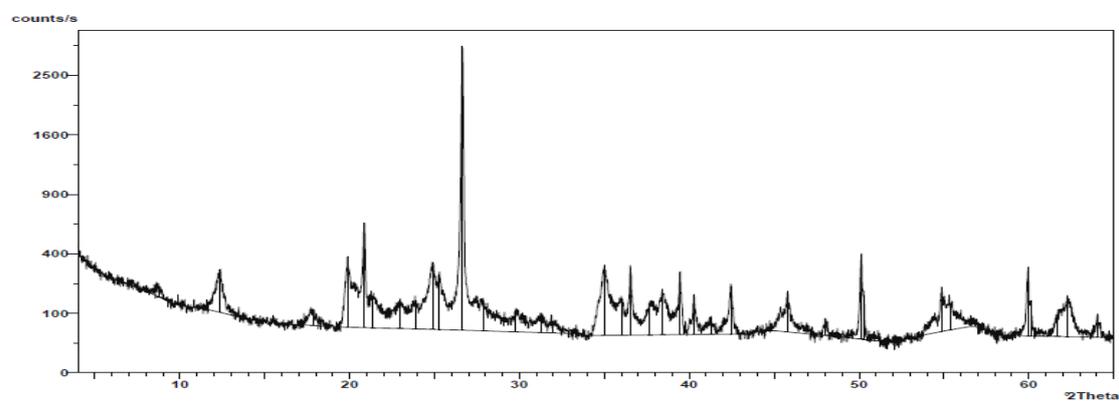


Figura A.I.19 - Análise DRX – fração < 63 μm , para a matéria-prima A2'.



Philips Analytical

Figura A.I.20 - Análise DRX – fração < 63 μm , para a matéria-prima A3.

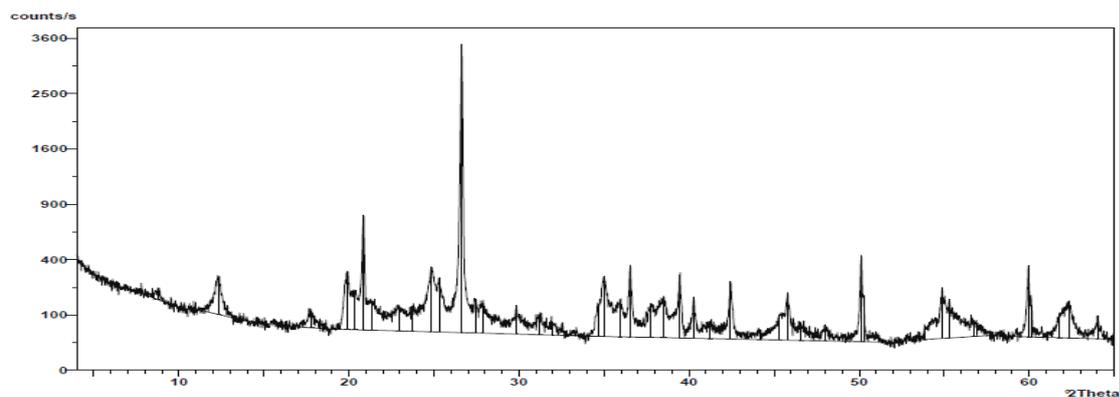


Figura A.I.21 - Análise DRX – fração < 63 μm , para a matéria-prima A3'.

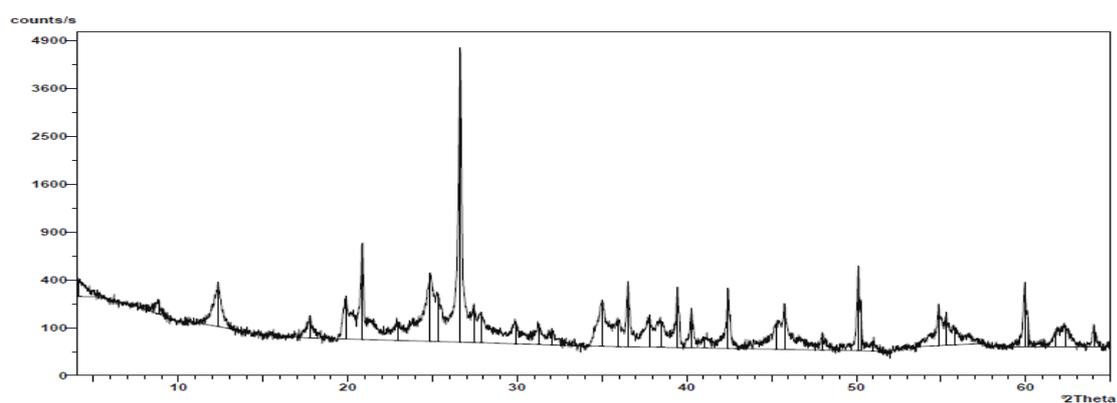


Figura A.I.22 - Análise DRX – fração < 63 μm , para a matéria-prima A3''.

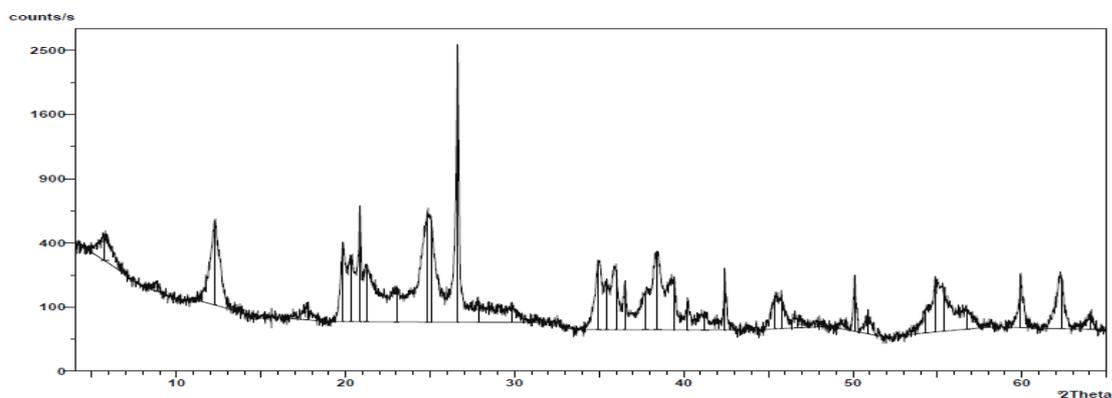


Figura A.I.23 - Análise DRX – fração < 63 μm , para a matéria-prima A4.

Caulinos

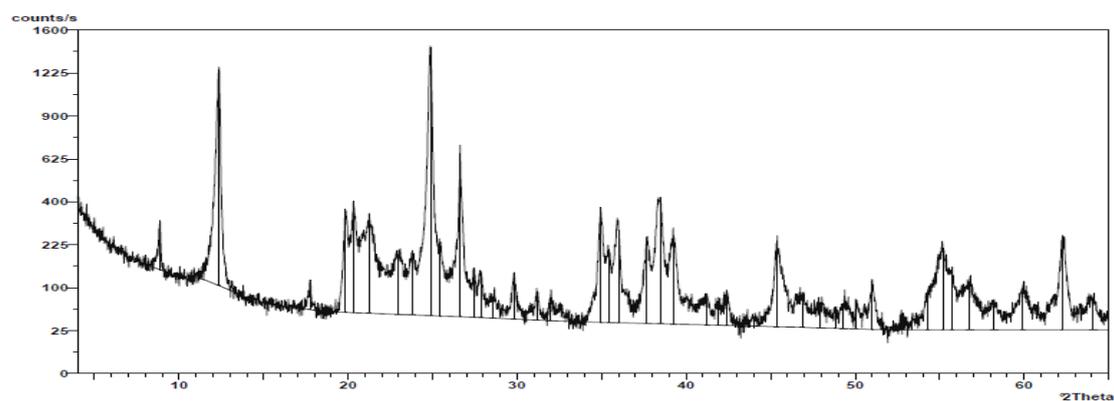


Figura A.I.24 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima C1.

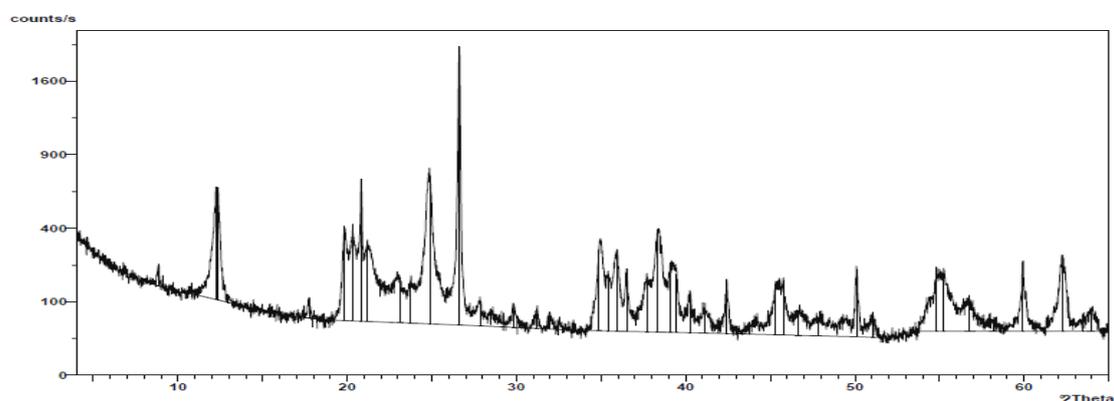


Figura A.I.25 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima C2.

Feldspatos

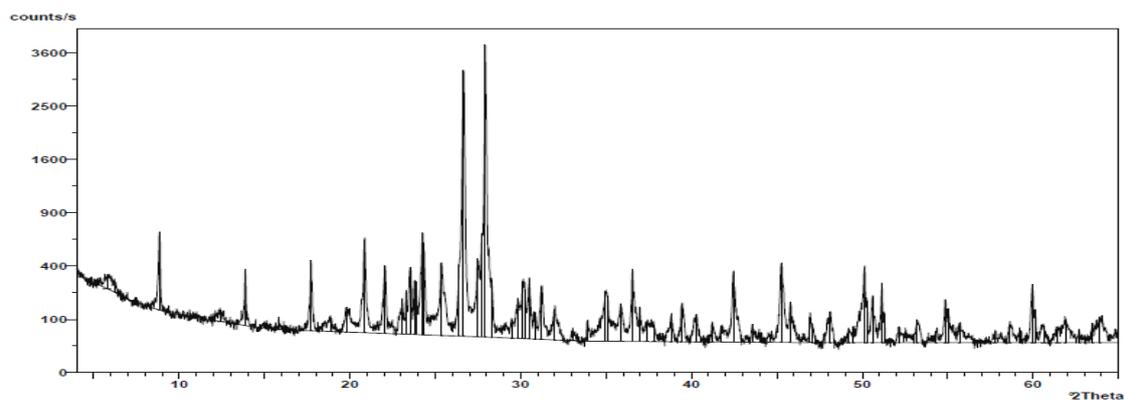


Figura A.I.26 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F1.

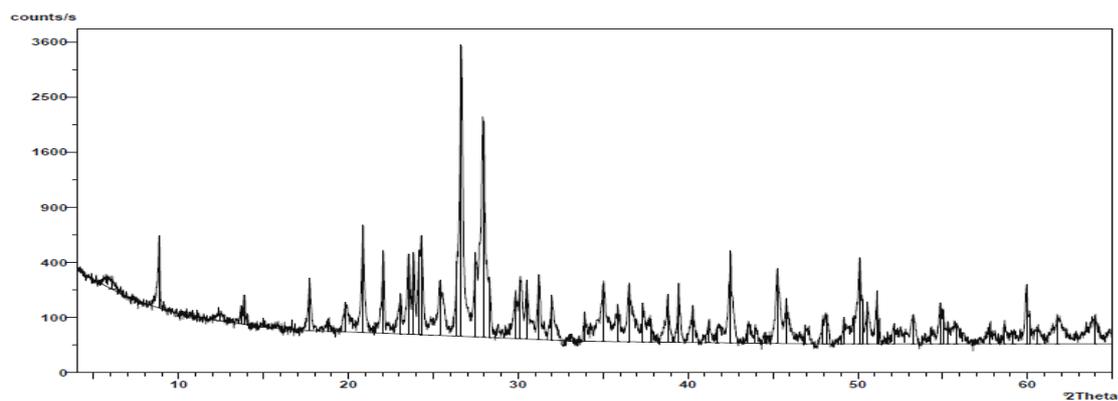


Figura A.I.27 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F1'.

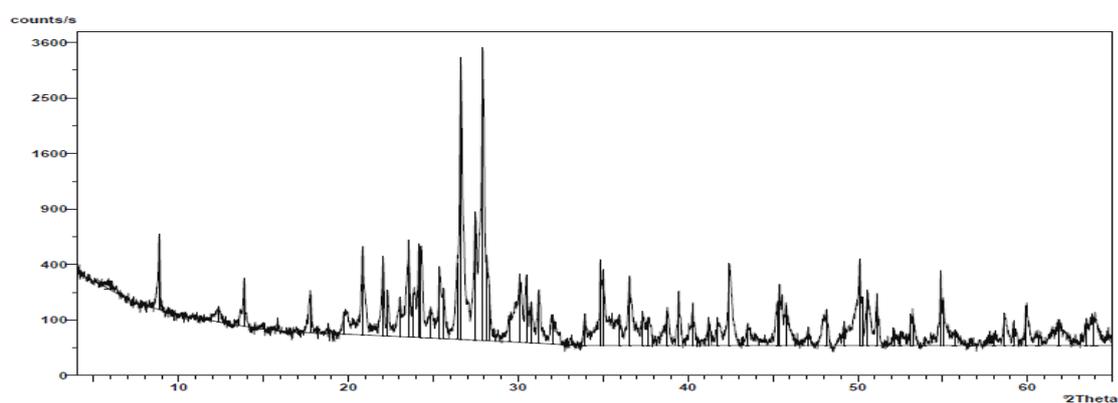


Figura A.I.28 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F2.

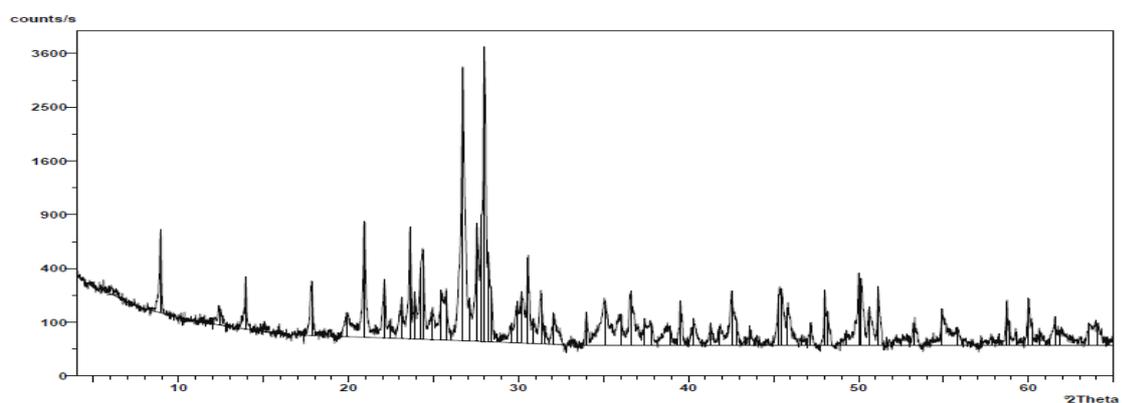


Figura A.I.29 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F2'.

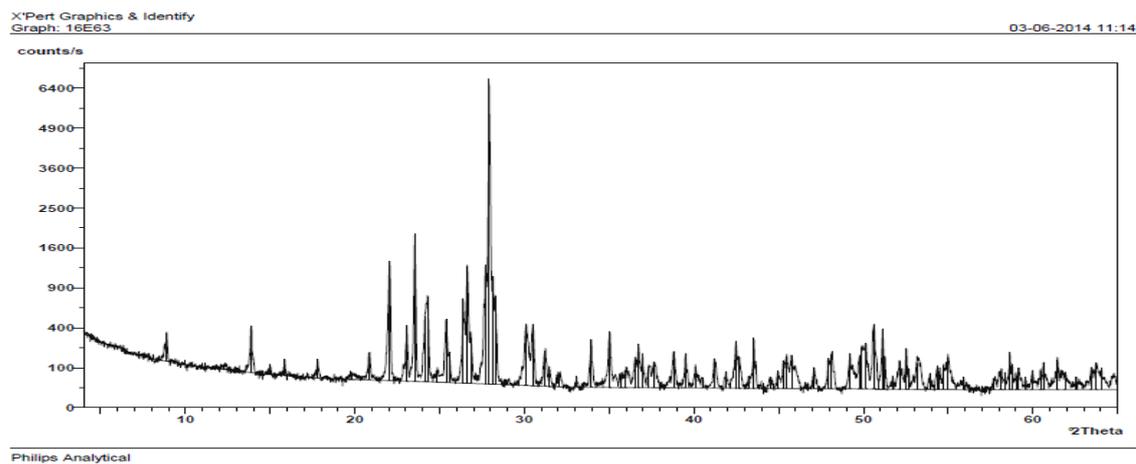


Figura A.I.30 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima F3.

Dolomite

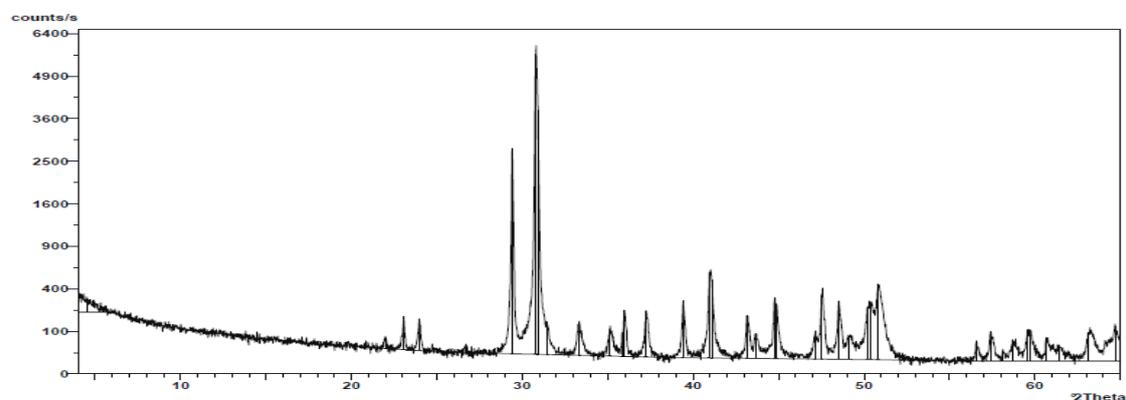


Figura A.I.31 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima D1.

Areia

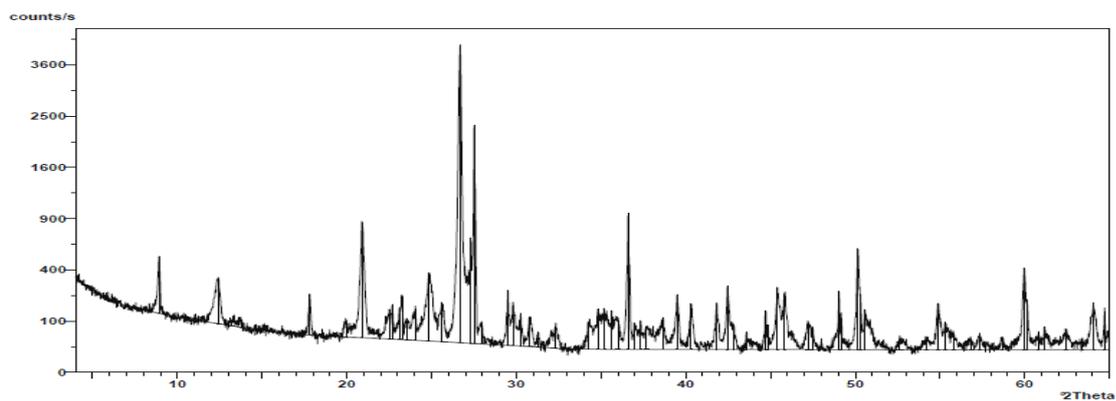


Figura A.I.32 - Análise DRX – fração total, para a matéria-prima AREIA.

Anexo II

INSPECÇÃO VISUAL

A matéria-prima deverá estar de acordo com o padrão.

HUMIDADE

	Valor Típico	Limite Máximo
HUMIDADE (% em peso)	18,0	20,0

RESÍDUO AO PENEIRO (45 µm)

	Valor Típico	Limite Máximo
RESÍDUO (% em peso)	10,0	13,0

PROPRIEDADES APÓS SECAGEM

	Valor Típico	Limite Mínimo
Resistência Mecânica à Flexão (Kg/cm ²)	35,0	15,0

PROPRIEDADES APÓS COZEDURA

	Valor Típico	Limites
Retração Linear (%)	7,5	5,0 <% R. <10,0
Perda ao Rubro (%)	8,0	<11,0 *
Absorção de Água (%)	3,00	<7,00
Resistência Mecânica à Flexão (Kg/cm ²)	400,0	> 250,0
Aspecto após cozadura	Conforme Padrão	

* - Valor indicativo

Nota 1: A cozadura é feita nos fornos industriais nas condições de trabalho da Margrés.

Nota 2: Sempre que esta Especificação seja revista, deverá alterar-se a MG.FR.183.

Revisão	A alterações
0	Elaboração

Lista de distribuição	Director Industrial, Gestor do Laboratório		
Elaborado	Aprovado	Data	19/04/2010
MG.FR.172/0	Reprodução Inscrita	Pág: 1 de 1	



ESPECIFICAÇÃO

DP

MG.ESP.033/0

A2

INSPECÇÃO VISUAL

A matéria-prima deverá estar de acordo com o padrão.

HUMIDADE

	Valor Típico	Limite Máximo
HUMIDADE (% em peso)	16,0	20,0

RESÍDUO AO PENEIRO (45 µm)

	Valor Típico	Limite Máximo
RESÍDUO (% em peso)	4,0	10,0

PROPRIEDADES APÓS SECAGEM

	Valor Típico	Limite Mínimo
Resistência Mecânica à Flexão (Kg/cm ²)	40,0	25,0

PROPRIEDADES APÓS COZEDURA

	Valor Típico	Limites
Retracção Linear (%)	7,0	4,0 <% R <9,0
Perda ao Rubro (%)	9,0	<12,0 *
Absorção de Água (%)	2,00	<6,00
Resistência Mecânica à Flexão (Kg/cm ²)	250,0	> 150,0
Aspecto após cozadura	Conforme Padrão	

* - Valor indicativo

Nota 1: A cozadura é feita nos fornos industriais nas condições de trabalho da Margrés.

Nota 2: Sempre que esta Especificação seja revista, deverá alterar-se a MG.FR.183.

Revisão	Alterações
0	Elaboração a partir da M.PC03 ESP 10.11/01 na sequência da integração de Sistemas

Lista de distribuição	Director Industrial, Genor Laboratório		
Elaborado	Aprovado	Data	19/04/2010
MG.FR.172/0	Reprodução Interditada	Pág.: 1 de 1	

INSPEÇÃO VISUAL

A matéria-prima deverá estar de acordo com o padrão.

HUMIDADE

	Valor Típico	Limite Máximo
HUMIDADE (% em peso)	15,0	20,0

RESÍDUO AO PENEIRO (45 µm)

	Valor Típico	Limite Máximo
RESÍDUO (% em peso)	3,0	5,0

PROPRIEDADES APÓS SECAGEM

	Valor Típico	Limite Mínimo
Resistência Mecânica à Flexão (Kg/cm ²)	35,0	25,0

PROPRIEDADES APÓS COZEDURA

	Valor Típico	Limites
Retração Linear (%)	8,0	7,0 <%R <10,0
Perda ao Rubro (%)	7,0	<12,0 *
Absorção de Água (%)	1,00	<2,00
Resistência Mecânica à Flexão (Kg/cm ²)	250,0	> 150,0
Aspecto após cozadura	Conforme Padrão	

* - Valor indicativo

Nota 1: A cozadura é feita nos fornos industriais nas condições de trabalho da Margrés.

Nota 2: Sempre que esta Especificação seja revista, deverá alterar-se a MG.FR.183.

Revisão	Alterações
0	Elaboração a partir da M.PCOS.ESP.10.05/01 na sequência da integração de Sistemas.

Lista de distribuição	Director Industrial, Gestor Laboratório		
Elaborado	Aprovado	Data	19/04/2010
MG.FR.173/0	Reprodução Interditada	Pág.: 1 de 1	

 MG.ESP.035/0	ESPECIFICAÇÃO A4	DP
---------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------	----

INSPEÇÃO VISUAL

A matéria-prima deverá estar de acordo com o padrão.

HUMIDADE

	Valor Típico	Limite Máximo
HUMIDADE (% em peso)	21,0	25,0

RESÍDUO AO PENEIRO (45 µm)

	Valor Típico	Limite Máximo
RESÍDUO (% em peso)	8,0	15,0

PROPRIEDADES APÓS SECAGEM

	Valor Típico	Limite Mínimo
Resistência Mecânica à Flexão (Kg/cm ²)	80,0	50,0

PROPRIEDADES APÓS COZEDURA

	Valor Típico	Limites
Retração Linear (%)	6,0	3,0 <% R <8,0
Perda ao Rubro (%)	10,0	<13,0 *
Absorção de Água (%)	5,00	<9,00
Resistência Mecânica à Flexão (Kg/cm ²)	400,0	> 250,0
Aspecto após cozedura	Conforme Padrão	

* - Valor indicativo

Nota 1: A cozedura é feita nos fornos industriais nas condições de trabalho da Margrés.

Nota 2: Sempre que esta Especificação seja revista, deverá alterar-se a MG.FR.183.

Revisão	Alterações
0	Elaboração a partir da M.PC03 ESP 10.12/01 na sequência da integração de Siemens.

Lista de distribuição	Director Industrial, Genor Laboratório		
Elaborado	Aprovado	Data	19/04/2010
MG.FR.173/0	Reprodução Intendida	Pág.: 1 de 1	

 MG.ESP.037/0	ESPECIFICAÇÃO	DP
	C1	

INSPECÇÃO VISUAL

A matéria-prima deverá estar de acordo com o padrão.

HUMIDADE

	Valor Típico	Limite Máximo
HUMIDADE (% em peso)	20,0	21,0

RESÍDUO AO PENEIRO (45 µm)

	Valor Típico	Limite Máximo
RESÍDUO (% em peso)	1,0	2,0

PROPRIEDADES APÓS SECAGEM

	Valor Típico	Limite Mínimo
Resistência Mecânica à Flexão (Kg/cm ²)	11,0	8,0

PROPRIEDADES APÓS COZEDURA

	Valor Típico	Limites
Retração Linear (%)	8,0	6,0 <%R <10,0
Perda ao Rubro (%)	12,0	<15,0 *
Absorção de Água (%)	14,00	%AA <20,00
Resistência Mecânica à Flexão (Kg/cm ²)	200,0	> 150,0
Aspecto após cozadura	Conforme Padrão	

* - Valor indicativo

Nota 1: A cozadura é feita nos fornos industriais nas condições de trabalho da Margrés.

Nota 2: Sempre que esta Especificação seja revista, deverá alterar-se a MG.FR.183.

Revisão	Alterações		
0	Elaboração a partir da MFC02 ESP 10.10/01 na sequência da integração do Simemas		
Lista de distribuição	Director Industrial, Gestor do Laboratório		
Elaborado	Aprovado	Data	19/04/2010
MG.FR.173/0	Reprodução Intendida	Pág.: 1 de 1	

 MARGRES CERAMIC STYLE	ESPECIFICAÇÃO C2	DP
MG.ESP.043/0		

INSPECÇÃO VISUAL

A matéria-prima deverá estar de acordo com o padrão.

HUMIDADE

	Valor Típico	Limite Máximo
HUMIDADE (% em peso)	12,0	16,0

RESÍDUO AO PENEIRO (45 µm)

	Valor Típico	Limite Máximo
RESÍDUO (% em peso)	0,1	0,5

PROPRIEDADES APÓS SECAGEM

	Valor Típico	Limite Mínimo
Resistência Mecânica à Flexão (Kg/cm ²)	17,0	7,0

PROPRIEDADES APÓS COZEDURA

	Valor Típico	Limites
Retração Linear (%)	5,5	4,0 <%R < 8,0
Perda ao Rubro (%)	12,0	<15,0 *
Absorção de Água (%)	15,00	%AA <22,00
Resistência Mecânica à Flexão (Kg/cm ²)	180,0	> 100,0
Aspecto após cozedura	Conforme Padrão	

* - Valor indicativo

Nota 1: A cozedura é feita nos fornos industriais nas condições de trabalho da Margrés.

Nota 2: Sempre que esta Especificação seja revista, deverá alterar-se a MG.FR.183.

Revisão	Alterações
0	Elaboração

Lista de distribuição	Director Industrial, Gómer de Laboratório		
Elaborado	Aprovado	Data	19/04/2010
MG.FR.172/0	Reprodução Indevida		Pág. - 1 de 1

 MG.ESP.040/1	ESPECIFICAÇÃO	DP
	F1	

INSPECÇÃO VISUAL

A matéria-prima deverá estar de acordo com o padrão.

HUMIDADE

	Valor Típico	Limite Máximo
HUMIDADE (% em peso)	3,0	8,0

PROPRIEDADES APÓS COZEDURA

	Valor Típico	Limites
Retração Linear (%)	4,0	-2,0 <%R <9,0
Perda ao Rubro (%)	5,0	<7,0 *
Absorção de Água (%)	1,00	<3,00
Resistência Mecânica à Flexão (Kg/cm ²)	400,0	> 300,0
Aspecto após cozadura	Conforme Padrão	

* - Valor indicativo

Nota 1: A cozadura é feita nos fornos industriais nas condições de trabalho da Margrés.

Nota 2: Sempre que esta Especificação seja revista, deverá alterar-se a MG.FR.183.

Revisão	Alterações
1	Alteração dos limites da retração linear.

Lista de distribuição	Director Industrial, Gestor do Laboratório		
Elaborado	Aprovado	Data	17/12/2012
MG.FR.173/0	Reprodução Interditada	Pág. - 1 de 1	



ESPECIFICAÇÃO

DP

MG.ESP.039/1

F2

INSPECÇÃO VISUAL

A matéria-prima deverá estar de acordo com o padrão.

HUMIDADE

	Valor Típico	Limite Máximo
HUMIDADE (% em peso)	0,5	3,0

PROPRIEDADES APÓS COZEDURA

	Valor Típico	Limites
Retração Linear (%)	3,0	1,0 <% R. <11,0
Perda ao Rubro (%)	6,0	<8,0 *
Absorção de Água (%)	19,00	<22,00
Resistência Mecânica à Flexão (Kg/cm ²)	100,0	> 60,0
Aspecto após cozedura	Conforme Padrão	

* - Valor indicativo

Nota 1: A cozedura é feita nos fornos industriais nas condições de trabalho da Margrés.

Nota 2: Sempre que esta Especificação seja revista, deverá alterar-se a MG.FR.183.

Revisão	A alterações
1	Alteração dos limites da absorção de água.

Lista de distribuição	Director Industrial, Gómer de Laboratório		
Elaborado	Aprovado	Data	17/12/2012
MG.FR.172/0	Reprodução Intelectual	Pág. 1 de 1	



ESPECIFICAÇÃO

DP

MG.ESP.041/1

F3

INSPECÇÃO VISUAL

A matéria-prima deverá estar de acordo com o padrão.

HUMIDADE

	Valor Típico	Limite Máximo
HUMIDADE (% em peso)	3,0	5,0

PROPRIEDADES APÓS COZEDURA

	Valor Típico	Limites
Retração Linear (%)	5,0	2,0 <% R <9,0
Perda ao Rubro (%)	0,6	<1,0*
Absorção de Água (%)	13,00	<25,00
Resistência Mecânica à Flexão (Kg/cm ²)	120	> 100
Aspecto após cozadura	Conforme Padrão	

* - Valor indicativo

Nota 1: A cozadura é feita nos fornos industriais nas condições de trabalho da Maronagres.

Nota 2: Sempre que esta Especificação seja revista, deverá alterar-se a MG.FR.183.

Revisão	Alterações
1	Alteração dos limites da absorção de água.

Linha de distribuição	Director Industrial, Gestor do Laboratório		
Elaborado	Aprovado	Data	17/12/2012
MG.FR.173/0	Reprodução Interdita	Pág.: 1 de 1	



MG.ESP.042/0

ESPECIFICAÇÃO

DP

AREIA

INSPECÇÃO VISUAL

A matéria-prima deverá estar de acordo com o padrão.

HUMIDADE

	Valor Típico	Limite Máximo
HUMIDADE (% em peso)	4,0	8,0

FRACÇÃO INFERIOR A 45 µm

	Valor Típico	Limite Máximo
FRACÇÃO INFERIOR A 45 µm (% em peso)	1,0	3,0

Nota 1: A cozedura é feita nos fornos industriais nas condições de trabalho da Margrés.

Nota 2: Sempre que esta Especificação seja revista, deverá alterar-se a MG.FR.183.

Revisão	Alterações
0	Elaboração a partir da M.PC03.ESP.10.06/01 na sequência da integração de Siemens

Lista de distribuição	Director Industrial, Gestor do Laboratório		
Elaborado	Aprovado	Data	19/04/2010
MG.FR.175/0	Reprodução Interdita	Pág.: 1 de 1	

Especificações internas para as pastas cerâmicas

		Valor típico	Limites
Tanques	% Resíduo > 45µm	2,0	≤3,0
	Densidade	1680-1700	1660<d<1730
	Viscosidade	30-35	25<η<45
	Cor (ΔE)	0,5-1,0	2,0

	Limite Mínimo
Densidade aparente	2,37

	Limites
Perda ao rubro	4,5<%P.R. <5
Retração linear	8<%R. <8,5

	Limites
Absorção de água (%)	<0,5
Resistência mecânica à flexão (Kg/cm ²)	>35

NOTA: Os valores especificados para absorção de água e resistência mecânica dizem respeito à norma usada para o produto acabado (NP EN 14411:2008 – Anexo G), uma vez que as pastas cerâmicas ensaiadas em forma de pastilhas não são mais do que uma amostra em ponto pequeno das peças de produto final (as características de ambos devem ser muito semelhantes).

EUROPEAN STANDARD
NORME EUROPÉENNE
EUROPÄISCHE NORM

EN 14411

October 2012

ICS 91.100.23

Supersedes EN 14411:2006

English Version

**Ceramic tiles - Definitions, classification,
evaluation of conformity and marking**

Carreaux céramiques - Définitions, classification,
caractéristiques, évaluation de la conformité et marquage

Keramische Fliesen und Platten - Definitionen,
Klassifizierung, Eigenschaften, Konformitätsbewertung und
Kennzeichnung

This European Standard was approved by CEN on 10 August 2012.

CEN members are bound to comply with the CEN/CENELEC Internal Regulations which stipulate the conditions for giving this European Standard the status of a national standard without any alteration. Up-to-date lists and bibliographical references concerning such national standards may be obtained on application to the CEN-CENELEC Management Centre or to any CEN member.

This European Standard exists in three official versions (English, French, German). A version in any other language made by translation under the responsibility of a CEN member into its own language and notified to the CEN-CENELEC Management Centre has the same status as the official versions.

CEN members are the national standards bodies of Austria, Belgium, Bulgaria, Croatia, Cyprus, Czech Republic, Denmark, Estonia, Finland, Former Yugoslav Republic of Macedonia, France, Germany, Greece, Hungary, Iceland, Ireland, Italy, Latvia, Lithuania, Luxembourg, Malta, Netherlands, Norway, Poland, Portugal, Romania, Slovakia, Slovenia, Spain, Sweden, Switzerland, Turkey and United Kingdom.



EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION
EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG

Management Centre: Avenue Marnix 17, B-1000 Brussels

© 2012 CEN All rights of exploitation in any form and by any means reserved
worldwide for CEN national Members.

Ref. No. EN 14411:2012: E

Annex G
(normative)

Requirements for dry-pressed ceramic tiles with low water absorption of Group BI_a
($E_b \leq 0,5 \%$)

Requirements for dimensions and surface quality and for physical and chemical properties of this group of ceramic tiles shall be in accordance with Table G.1.

Table G.1 — Requirements for dry-pressed ceramic tiles with low water absorption, Group BI_a
($E_b \leq 0,5 \%$)

Characteristics	Requirements for nominal size N			Test method
	$7\text{ cm} \leq N < 15\text{ cm}$	$N \geq 15\text{ cm}$		
	(mm)	(%)	(mm)	
A) DIMENSIONS AND SURFACE QUALITY				
A.1 Length and width				
The work size shall be chosen as follows for:				
a) modular tiles:	in order to allow a nominal joint width of between 2 and 5 mm ^a			—
b) non-modular tiles:	so that the difference between the work size and the nominal size is not more than 2 % (maximum 5 mm)			—
The permissible deviation of the average size for each tile (2 or 4 sides) from the work size (\bar{W})	$\pm 0,9\text{ mm}$	$\pm 0,6 \%$	$\pm 2,0\text{ mm}$	EN ISO 10545-2
A.2 Thickness				
a) The thickness shall be specified	Declared thickness			
b) The permissible deviation, of the average thickness of each tile from the work size thickness	$\pm 0,5\text{ mm}$	$\pm 5 \%$	$\pm 0,5\text{ mm}$	EN ISO 10545-2
A.3 Straightness of sides^b (facial sides)				
The maximum permissible deviation from straightness, related to the corresponding work sizes	$\pm 0,75\text{ mm}$	$\pm 0,5 \%$	$\pm 1,5\text{ mm}$	EN ISO 10545-2

Table G.1 (continued)

Characteristics	Requirements for nominal size N			Test method
	$7\text{ cm} \leq N < 15\text{ cm}$		$N \geq 15\text{ cm}$	
	(mm)	(%)	(mm)	
A) DIMENSIONS AND SURFACE QUALITY				
A.4 Rectangularity^b				
The maximum permissible deviation from rectangularity related to the corresponding work sizes.	$\pm 0,75\text{ mm}$	$\pm 0,5\%$	$\pm 2,0\text{ mm}$	EN ISO 10545-2
A.5 Surface flatness				
The maximum permissible deviation from flatness:				
a) centre curvature, related to diagonal calculated from the work sizes;	$\pm 0,75\text{ mm}$	$\pm 0,5\%$	$\pm 2,0\text{ mm}$	EN ISO 10545-2
b) edge curvature, related to the corresponding work sizes;	$\pm 0,75\text{ mm}$	$\pm 0,5\%$	$\pm 2,0\text{ mm}$	EN ISO 10545-2
c) warpage, related to diagonal calculated from the work sizes.	$\pm 0,75\text{ mm}$	$\pm 0,5\%$	$\pm 2,0\text{ mm}$	EN ISO 10545-2
A.6 Surface quality^c	A minimum of 95 % of the tiles shall be free from visible defects that would impair the appearance of a major area of tiles			EN ISO 10545-2
B) PHYSICAL PROPERTIES				
B.1 Water absorption (in % by mass)	$E_1 \leq 0,5\%$ Individual maximum 0,6 %			EN ISO 10545-3
B.2 Breaking strength, for:				
a) Thickness $\geq 7,5\text{ mm}$	Not less than 1 300 N			EN ISO 10545-4
b) Thickness $< 7,5\text{ mm}$	Not less than 700 N			EN ISO 10545-4
B.3 Flexural tensile strength or modulus of rupture^d	Minimum 35 N/mm ² Individual minimum 32 N/mm ²			EN ISO 10545-4
B.4 Abrasion resistance				
a) Resistance to deep abrasion of unglazed tiles: removed volume	Maximum 175 mm ³			EN ISO 10545-6
b) Resistance to surface abrasion of glazed tiles intended for use on floors ^e	Abrasion class and cycles passed			EN ISO 10545-7
B.5 Coefficient of linear thermal expansion:				
– from ambient temperature to 100 °C	Declared value ^f			EN ISO 10545-8
B.6 Thermal shock resistance	Pass according to EN ISO 10545-1 ^g			EN ISO 10545-9
B.7 Crazing resistance: glazed tiles^h	Pass according to EN ISO 10545-1 ^g			EN ISO 10545-11 ^h
B.8 Frost resistance	Pass according to EN ISO 10545-1 ^g			EN ISO 10545-12

Table G.1 (continued)

Characteristics	Requirements for nominal size <i>N</i>			Test method
	7 cm ≤ <i>N</i> < 15 cm	<i>N</i> ≥ 15 cm		
	(mm)	(%)	(mm)	
B) PHYSICAL PROPERTIES				
B.9 Slipperiness	Declared value(s) ^a			CEN/TS 16165 ¹
B.10 Bond strength/adhesion^l, for:				
a) cementitious adhesives ^k	Declared value(s)			EN 12004:2007+A1:2012, 4.1 ¹
b) dispersion adhesives ^k	Declared value(s)			EN 12004:2007+A1:2012, 4.2 ¹
c) reaction resin adhesives ^k	Declared value(s)			EN 12004:2007+A1:2012, 4.3 ¹
d) mortar	Declared value(s)			EN 1015-12 ¹
B.11 Moisture expansion (in mm/m)	Declared value ^f			EN ISO 10545-10
B.12 Small colour differences ^f for:				
a) Glazed tiles	$\Delta E_{cmc} < 0,75$			EN ISO 10545-16
b) Unglazed tiles	$\Delta E_{cmc} < 1,0$			EN ISO 10545-16
B.13 Impact resistance, as:				
– Coefficient of restitution (COR)	Declared value ^f			EN ISO 10545-5
B.14 Reaction to fire	(Class A1 or A1 _n) ^m			–
B.15 Tactility ⁿ	Declare surface description ^a			CEN/TS 15209 ¹
C) CHEMICAL PROPERTIES				
C.1 Resistance to staining, for:				
a) Glazed tiles	Minimum Class 3			EN ISO 10545-14
b) Unglazed tiles	Declared value ^f			EN ISO 10545-14
C.2 Resistance to chemicals				
a) Resistance to low concentrations of acids and alkalis	Declared value ^f			EN ISO 10545-13
b) Resistance to high concentrations of acids and alkalis	Declared value ^f			EN ISO 10545-13
c) Resistance to household chemicals and swimming pool salts	Minimum class B			EN ISO 10545-13
C.3 Release of dangerous substances				
a) Cadmium (in mg/dm ²)	Declared value ^a			EN ISO 10545-15
b) Lead (in mg/dm ²)	Declared value ^a			EN ISO 10545-15
c) other dangerous substances ^a	Declared value			As relevant
^a Similar joint widths may be used to apply to traditional systems based on non-metric sizes.				
^b Not applicable for tiles having curved shapes.				

Table G.1 (concluded)

<p>^c Because of firing, slight variations from the standard colour are unavoidable. This does not apply to intentional irregularities of colour variation of the face of tiles (which can be unglazed, glazed or partly glazed) or to the colour variation over a tile area which is characteristic of the given tile and desirable. Spots or coloured dots which are introduced for decorative purposes are not considered a defect.</p> <p>^d Not applicable to ceramic tiles with breaking strength > 3 000 N.</p> <p>^e Where required, the abrasion class resistance according to Annex M may be declared.</p> <p>^f See Annex N Additional information on applicability.</p> <p>^g See Table 2 for uses where it is applicable.</p> <p>^h Certain decorative effects may have a tendency to craze. They are to be identified by the manufacturer, in which case the crazing test given in EN ISO 10545-11 is not applicable.</p> <p>ⁱ Unless a different test method is required by national regulations in the market of the relevant Member State(s) for the intended use, in which case the test method and results shall be declared as given therein (as long as a consolidated European test method is not available).</p> <p>^j For intended uses subject to requirements against accidental fall of objects on to transit areas only. Tests are to be performed using the actual tiles and suitable adhesive and/or mortar.</p> <p>^k For the types of adhesives, defined in EN 12004:2007+A1:2012 only.</p> <p>^l The proposed test methods are intended to determine the adhesion strength of adhesive and have not been developed to determine ceramic tile characteristics. Thus, there might be no correlation between the declared bond strength and the performance of the tile in use (other factors like proper installation techniques and type of background support will influence the final performance).</p> <p>^m Ceramic, as a homogeneously distributed material used for ceramic tiles, is considered as material of known and stable performance with respect to the reaction to fire performance as it does not consist of any organic material. As such it does not contribute to the fire and it may be considered without the need for testing (CWT) as the Class A1 material⁷. The reaction to fire performance of ceramic tiles may also be classified also as Class A1 according to EN 13501-1.</p> <p>ⁿ For tactile paving surfaces only i.e. when required for blind or vision impaired persons.</p> <p>^o When relevant, see Notes 1 and 2 in ZA.1 for the performance of the product concerning this characteristic, if any to be declared.</p>

Anexo III

Argila A1 - 1º trimestre

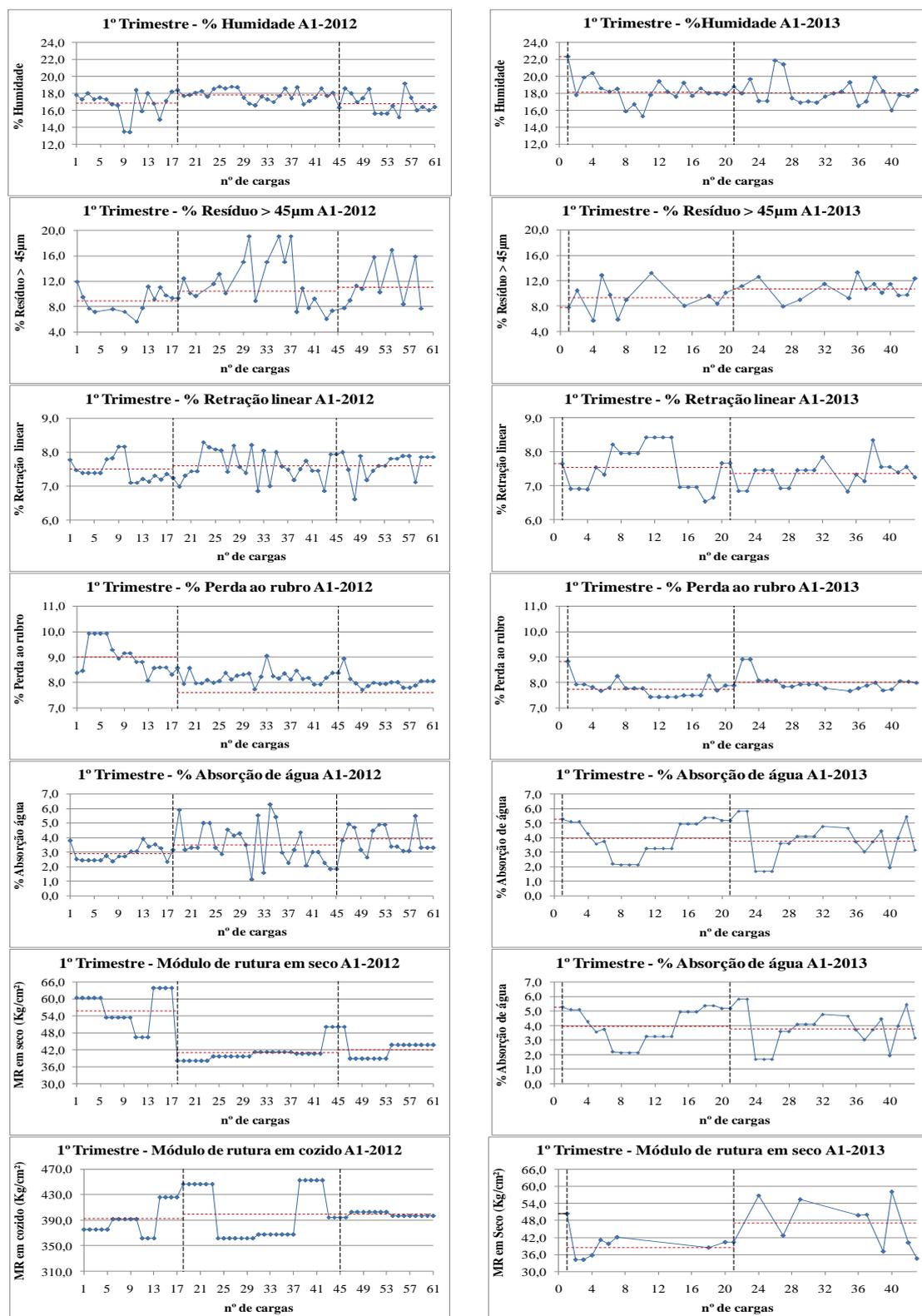


Figura A.III.1- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A1 para o 1º trimestre de 2012 e 2013.

Argila A1 – 2º trimestre

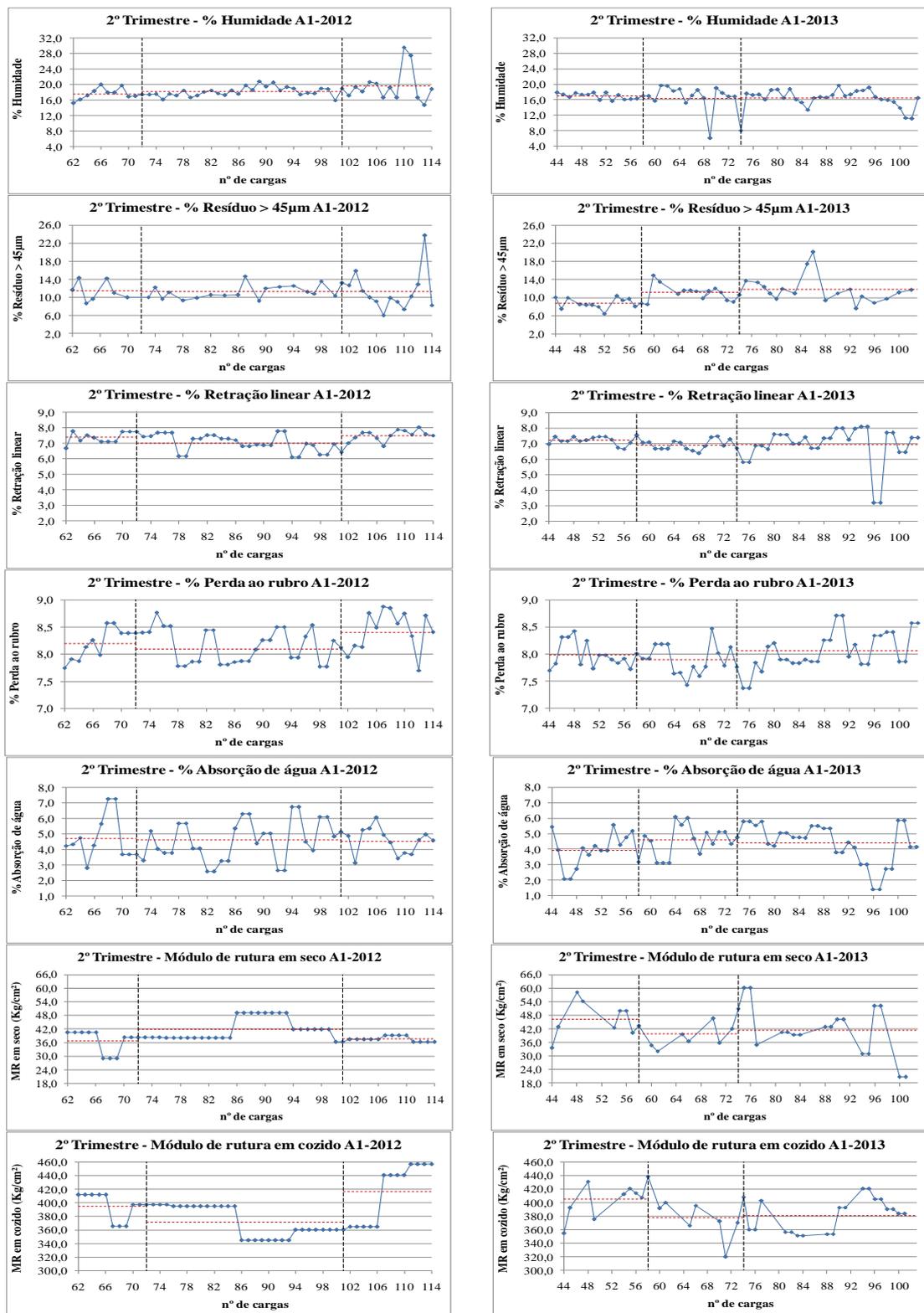


Figura A.III.2- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A1 para o 2º trimestre de 2012 e 2013.

Argila A1 – 3º trimestre

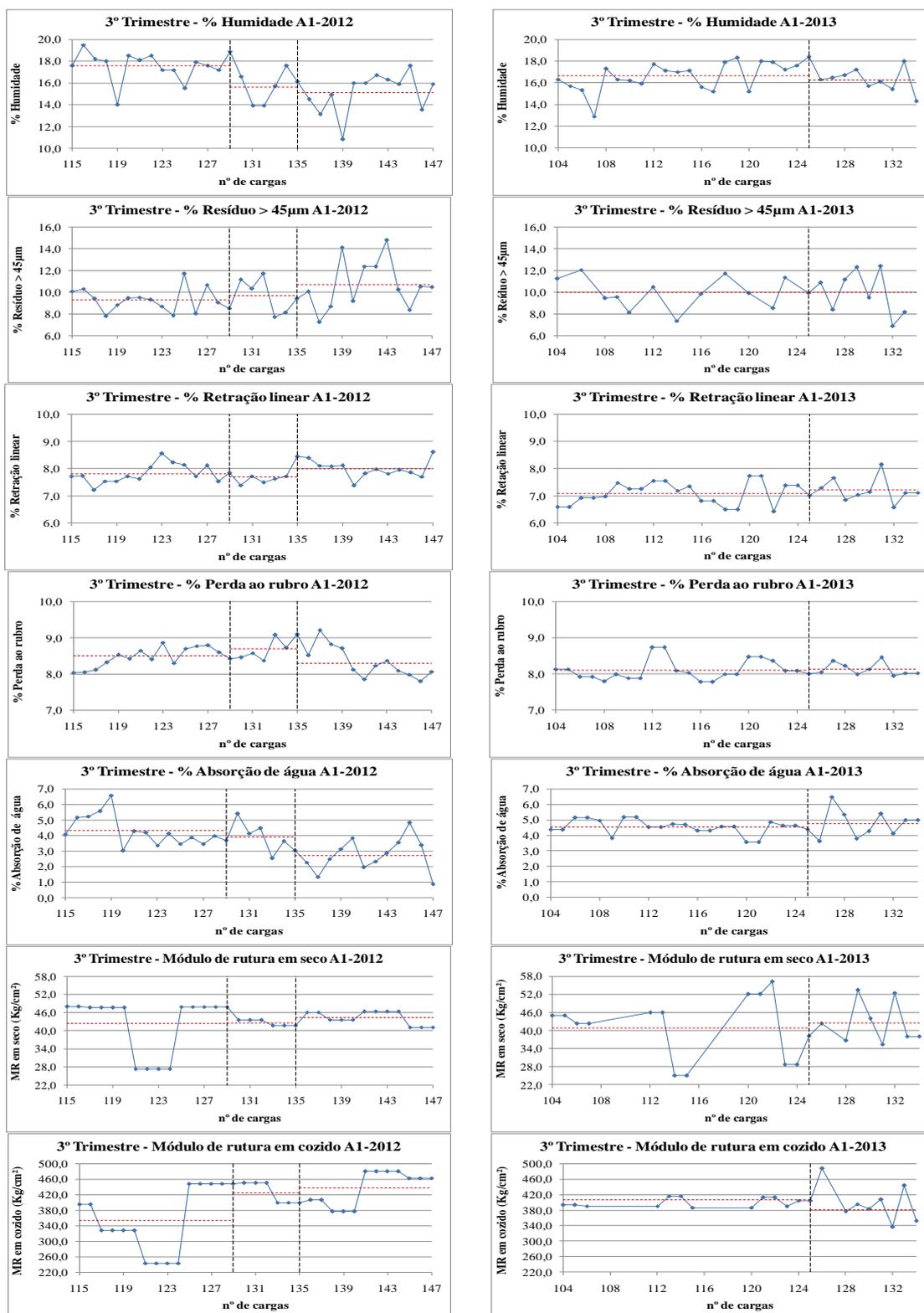


Figura A.III.3- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A1 para o 3º trimestre de 2012 e 2013.

Argila A1 – 4º trimestre

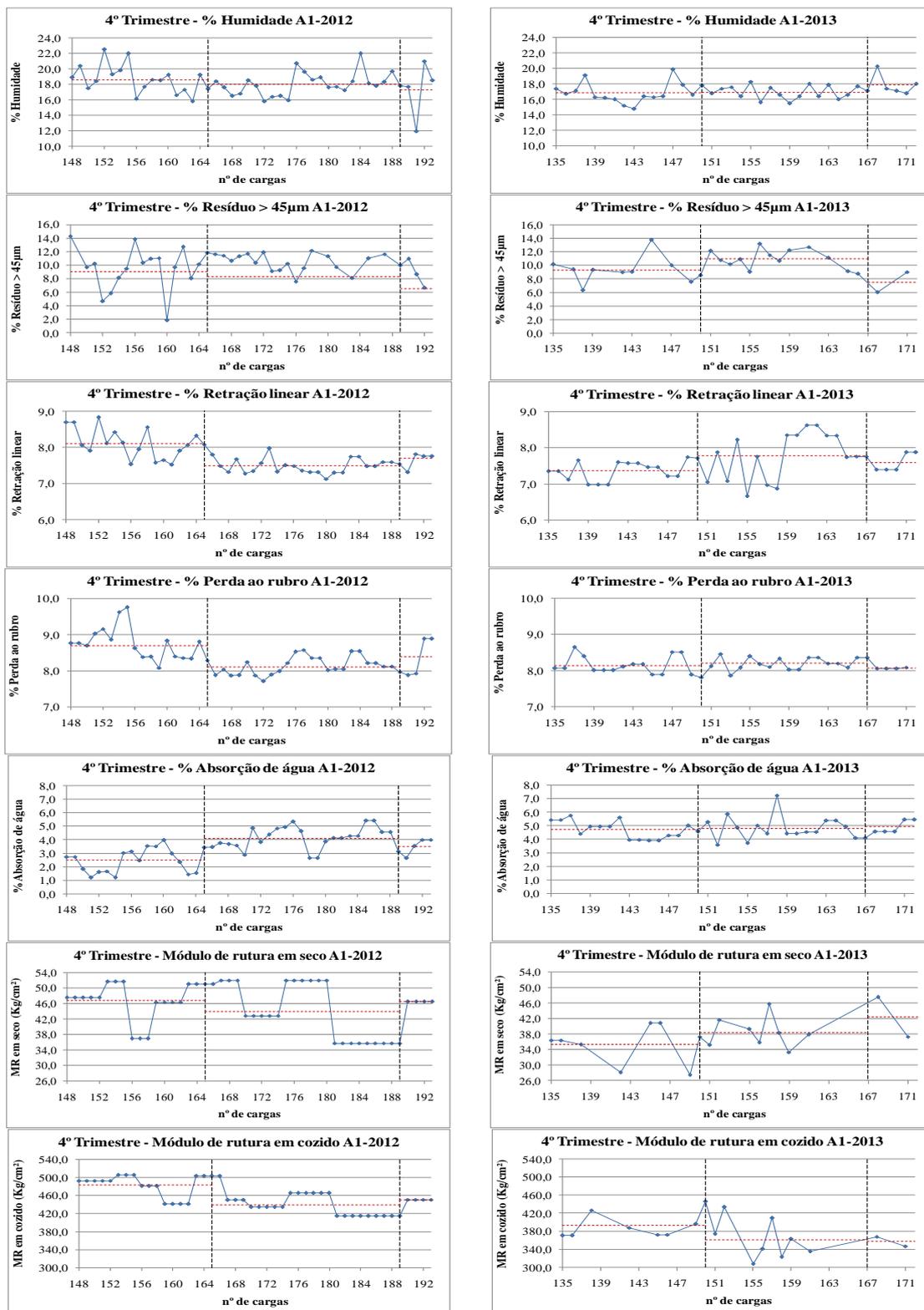


Figura A.III.4- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A1 para o 4º trimestre de 2012 e 2013.

Argila A2 - 1º trimestre

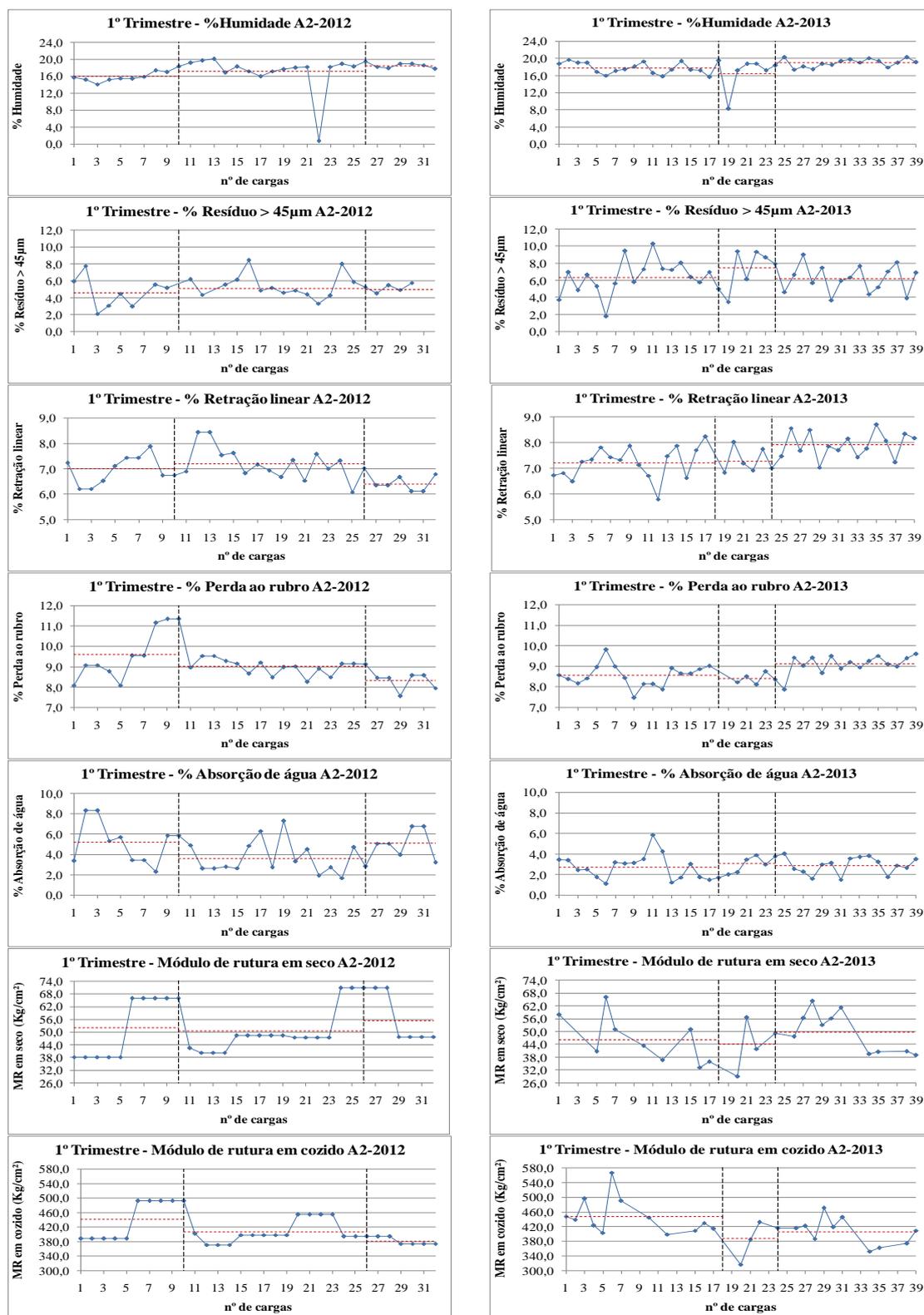


Figura A.III.5- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A2 para o 1º trimestre de 2012 e 2013.

Argila A2 – 2º trimestre

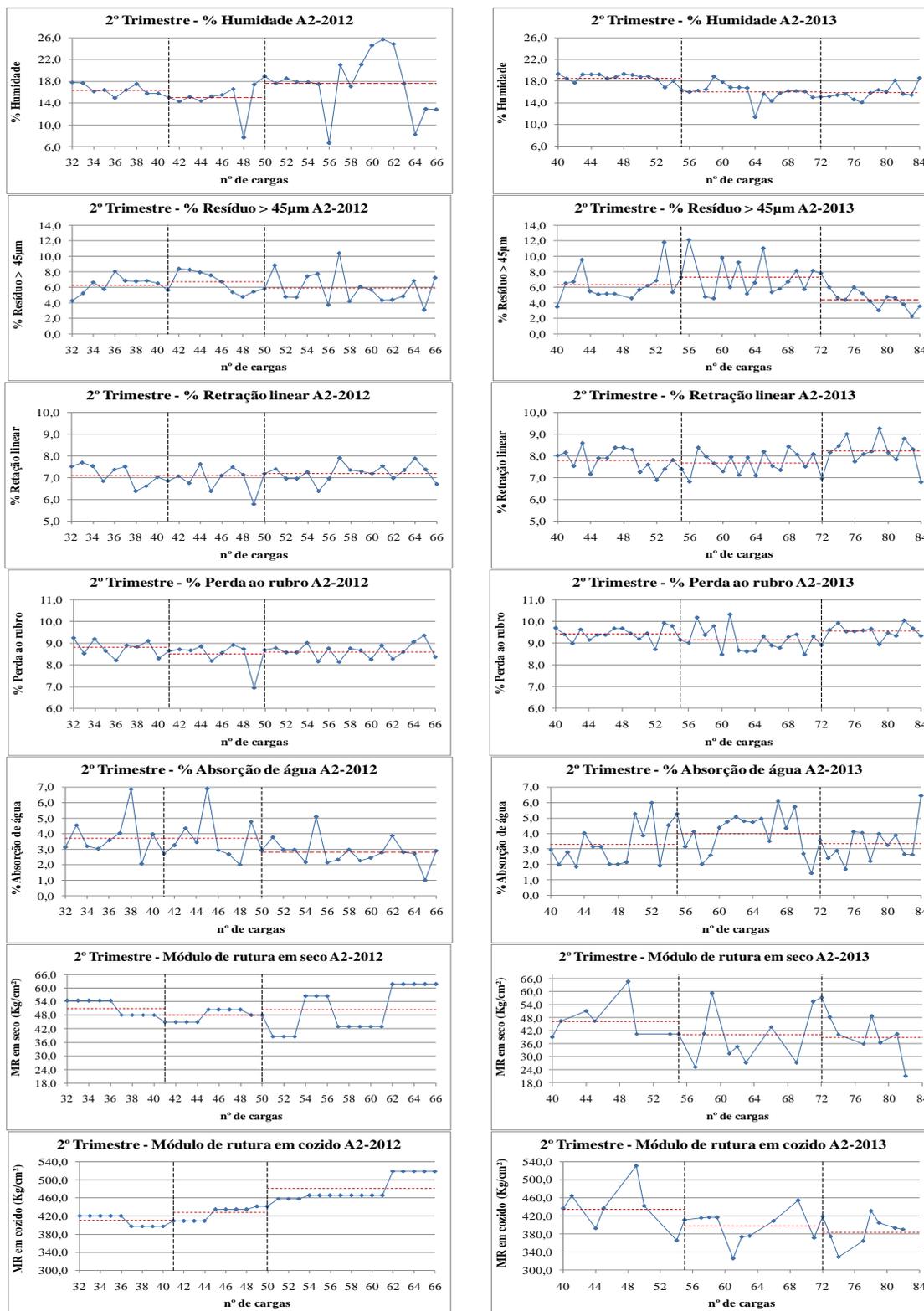


Figura A.III.6- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A2 para o 2º trimestre de 2012 e 2013.

Argila A2 – 3º trimestre

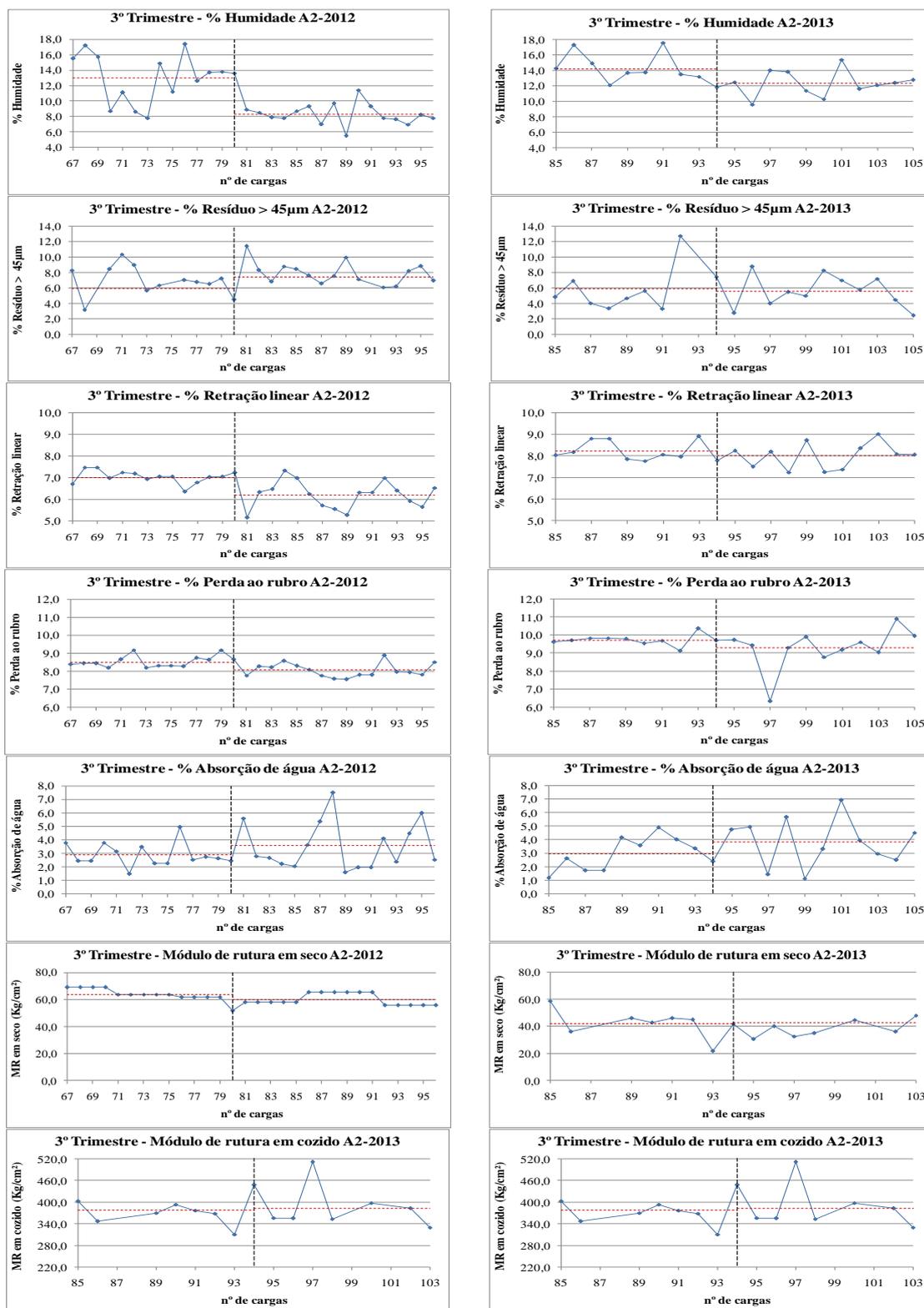


Figura A.III.7- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A2 para o 3º trimestre de 2012 e 2013.

Argila A2 – 4º trimestre

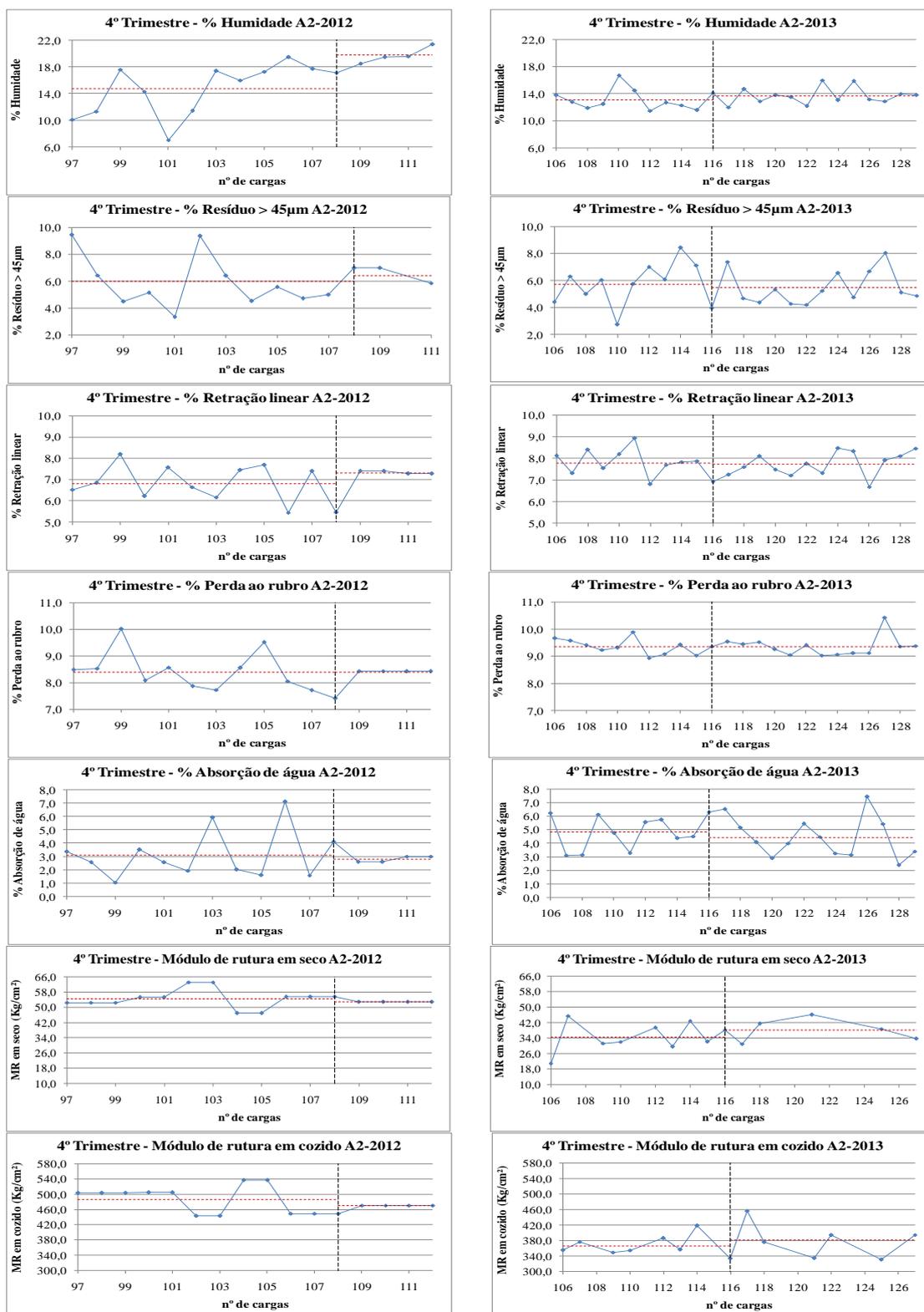


Figura A.III.8- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A2 para o 4º trimestre de 2012 e 2013.

Argila A3 - 1º trimestre

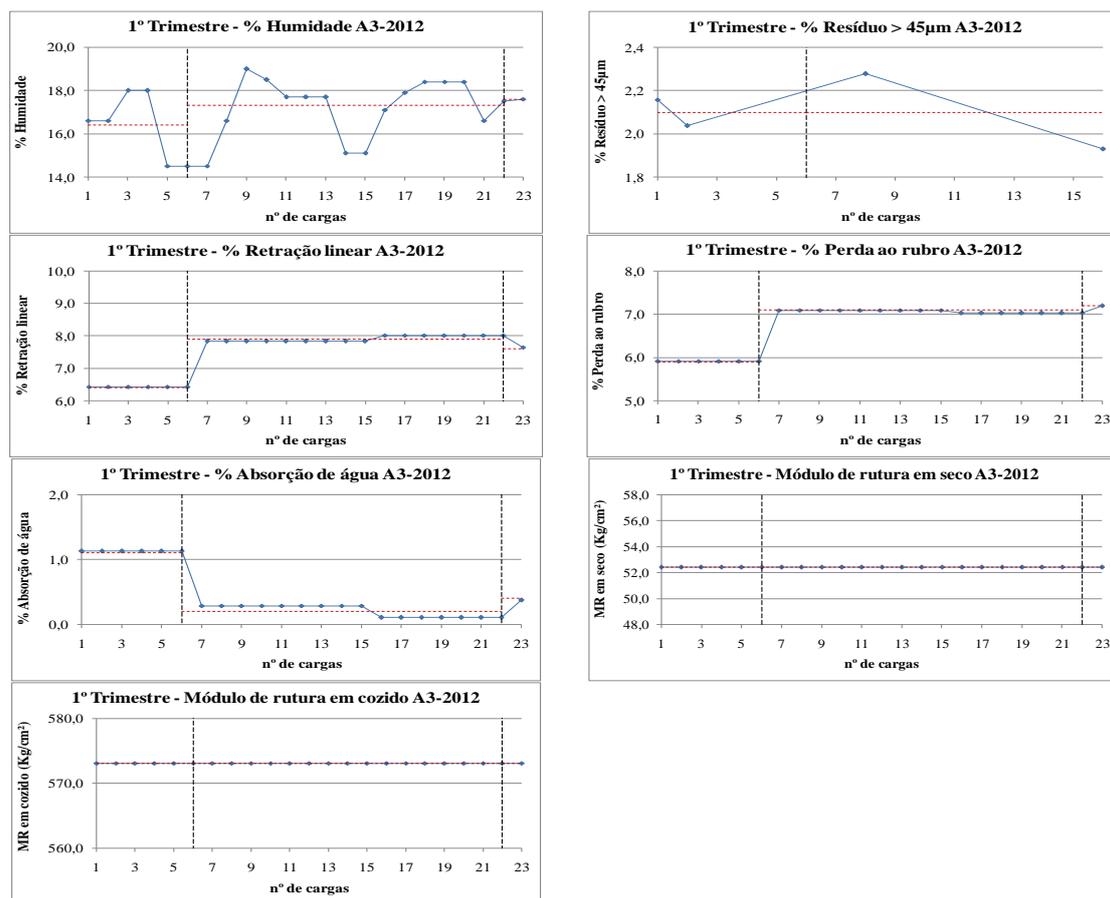


Figura A.III.9- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A3 para o 1º trimestre de 2012 e 2013.

NOTA: A argila A3 não foi rececionada no 1º trimestre de 2013, para comparação.

Argila A3 – 2º trimestre

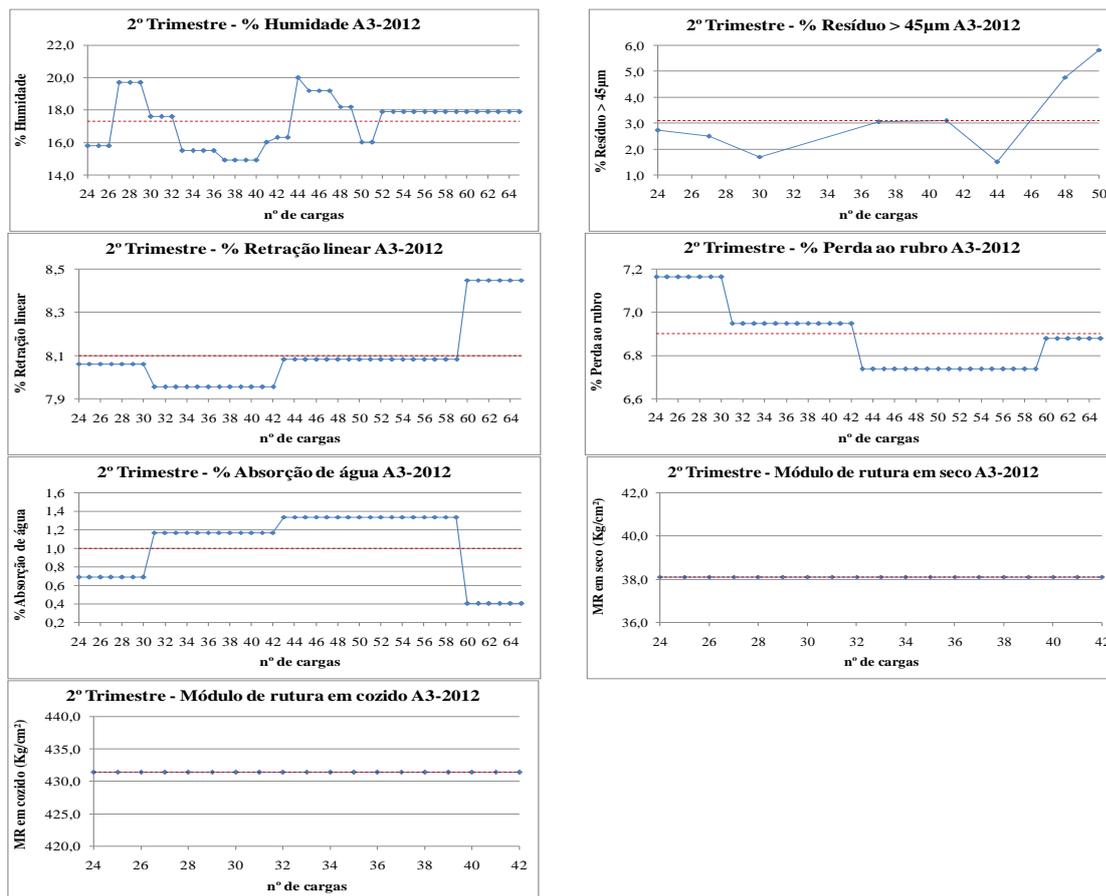


Figura A.III.10- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A3 para o 2º trimestre de 2012 e 2013.

NOTA: A argila A3 não foi rececionada no 2º trimestre de 2013, para comparação.

Argila A3 – 3º trimestre

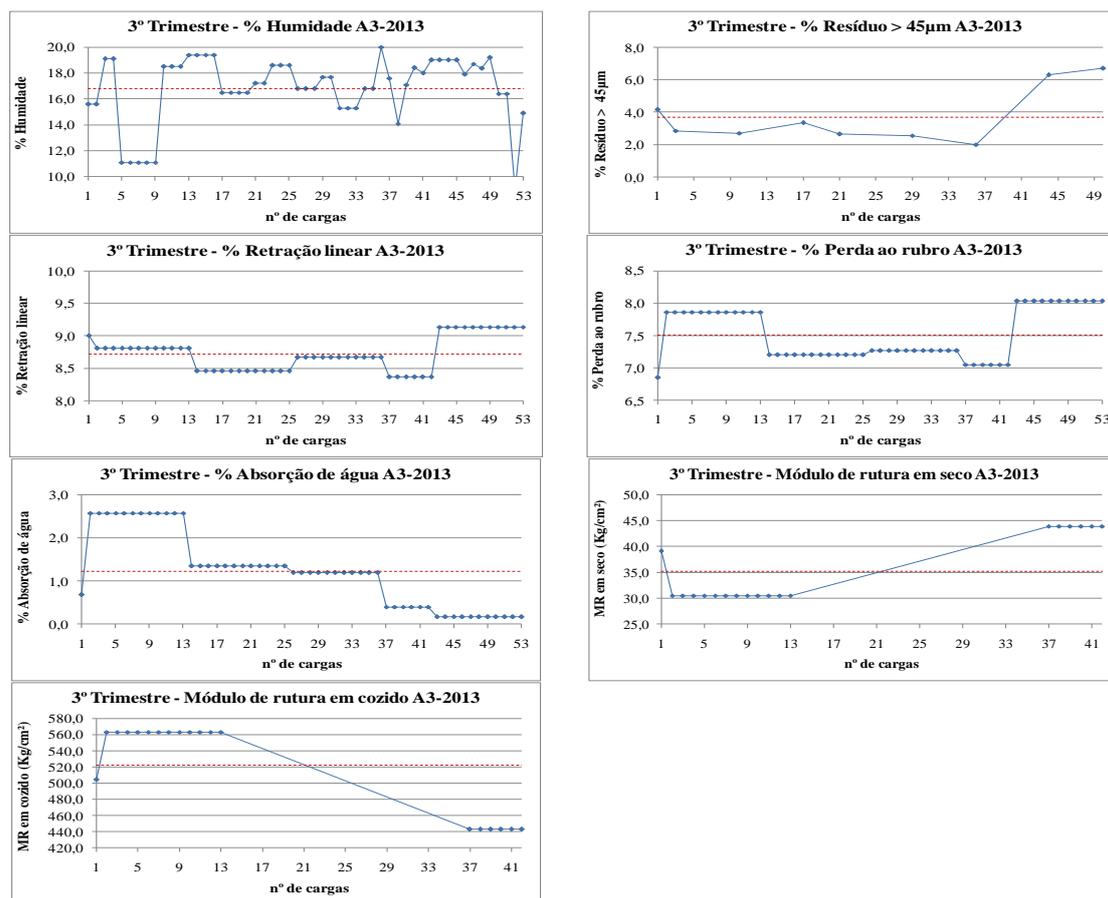


Figura A.III.11- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima A3 para o 3º trimestre de 2012 e 2013.

NOTA: A argila A3 não foi rececionada no 3º trimestre de 2012, para comparação.

Argila A4

Devido à existência de apenas uma carga da argila A4 em Novembro 2012, não se realizaram gráficos de dispersão para esta amostra. O mesmo sucede com 2013, onde apenas se registaram valores de uma carga no mês de Maio e outra no de Julho.

Caulino C1 – 1º trimestre

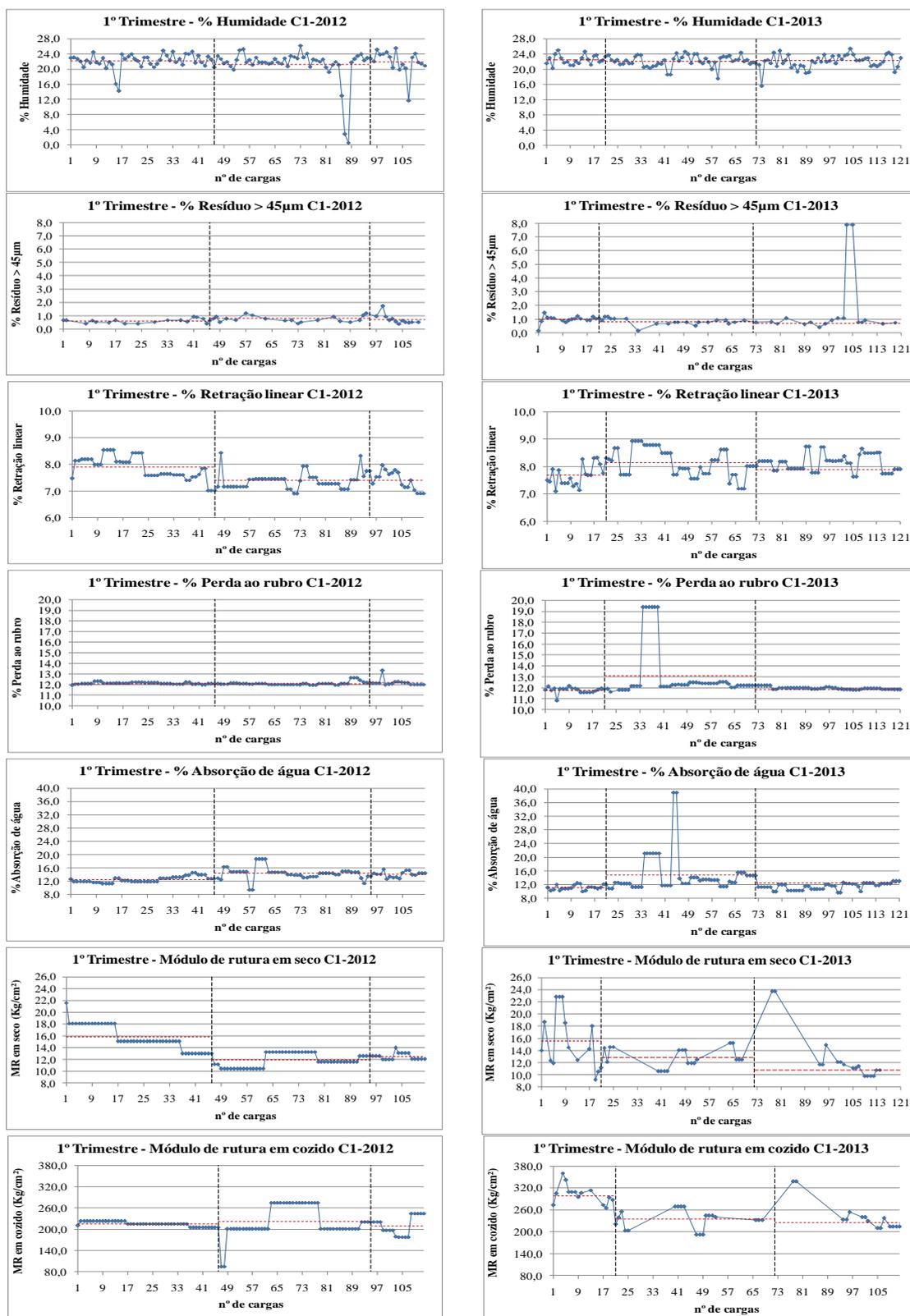


Figura A.III.12- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima C1 para o 1º trimestre de 2012 e 2013.

Caulino C1 – 2º trimestre

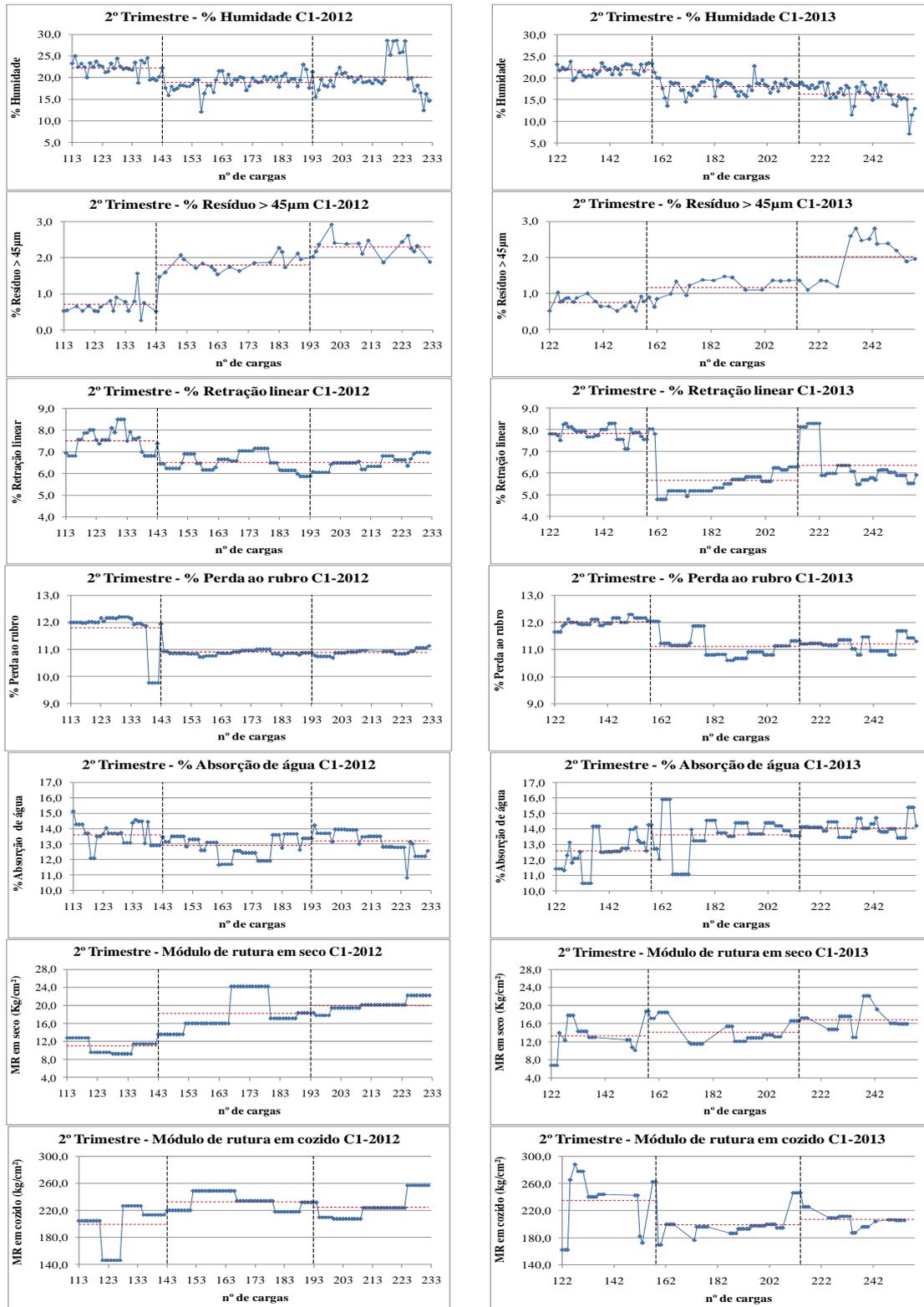


Figura A.III.13- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima C1 para o 2º trimestre de 2012 e 2013.

Caulino C1 – 3º trimestre

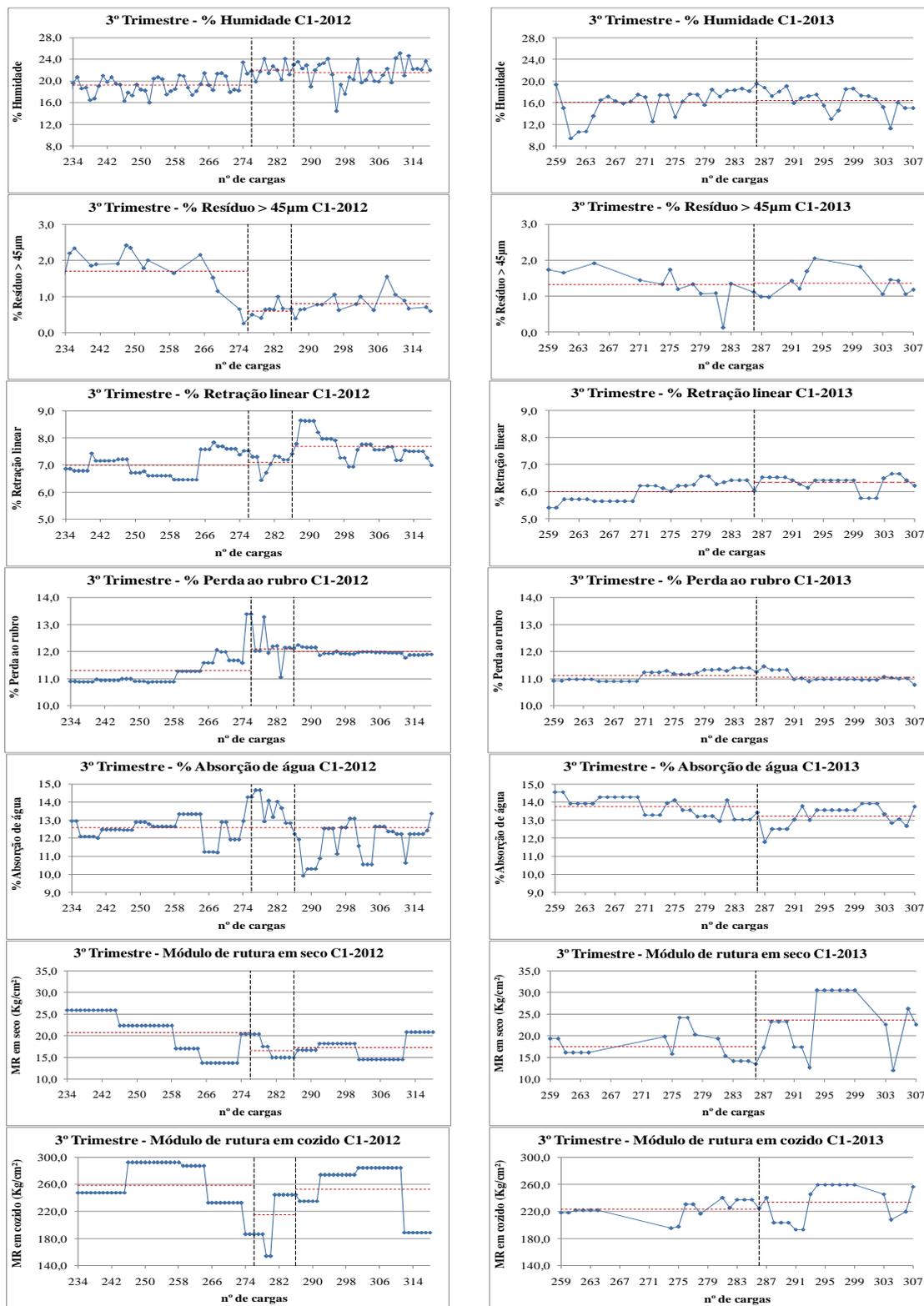


Figura A.III.14- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima C1 para o 3º trimestre de 2012 e 2013.

Caulino C1 – 4º trimestre

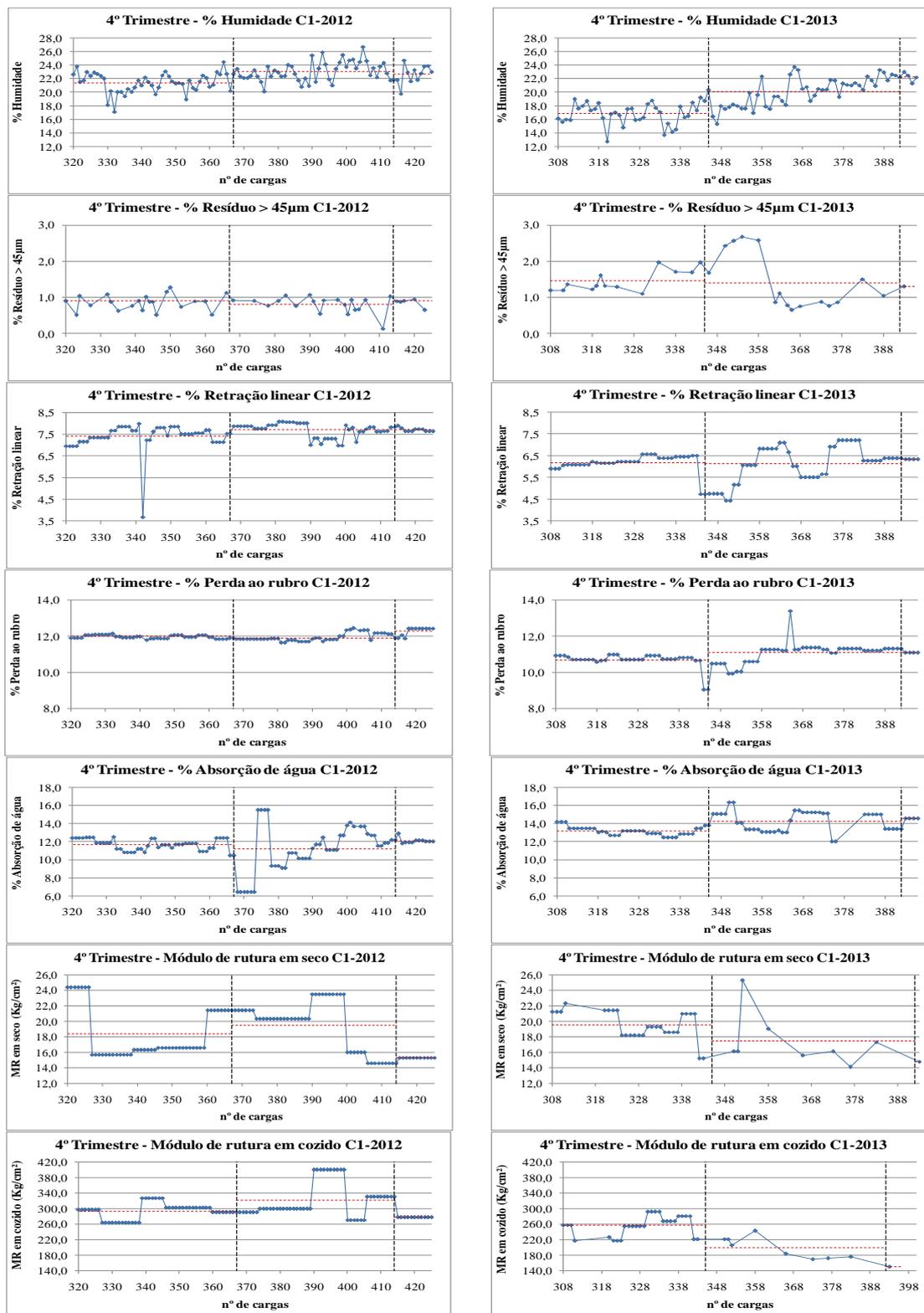


Figura A.III.15 - Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima C1 para o 4º trimestre de 2012 e 2013.

Caulino C2

Devido à existência de apenas duas cargas do caulino C2 em novembro 2012, não se realizaram gráficos de dispersão para esta amostra. O mesmo sucede com 2013, onde apenas se registaram valores de duas cargas no mês de abril e quatro no de julho.

Feldspato F1 – 1º trimestre

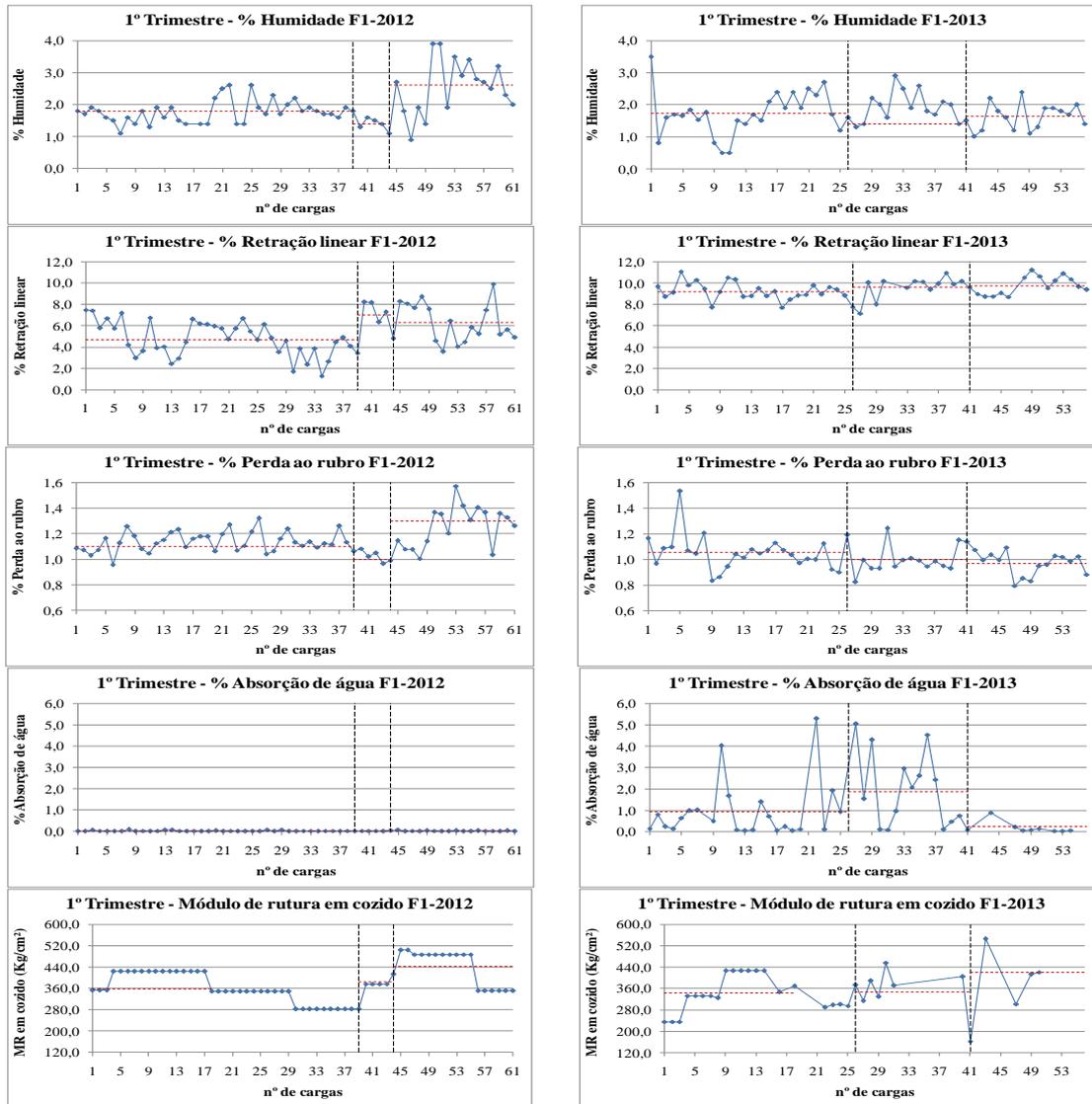


Figura A.III.16- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F1 para o 1º trimestre de 2012 e 2013.

Feldspato F1 – 2º trimestre

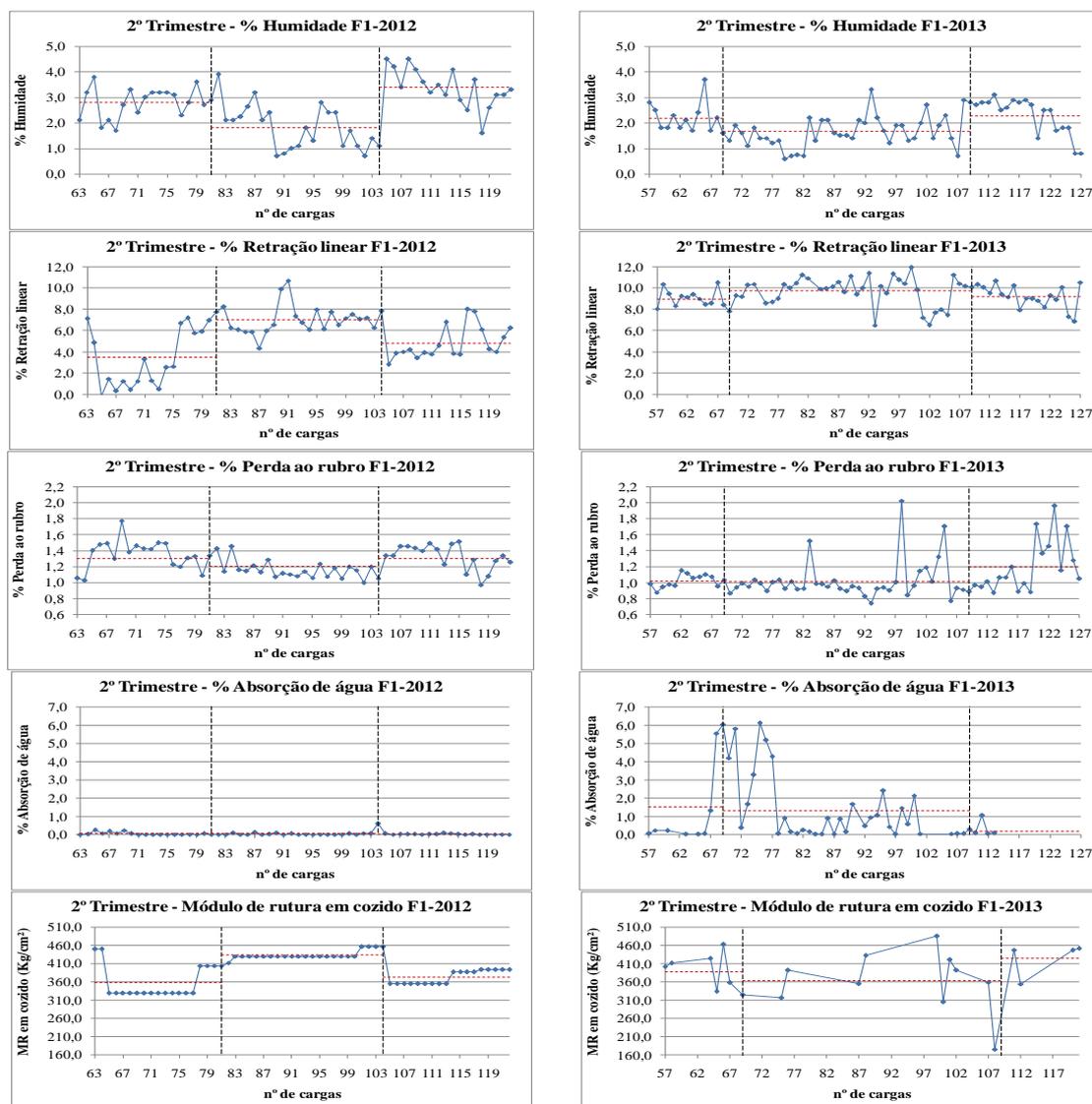


Figura A.III.17 - Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F1 para o 2º trimestre de 2012 e 2013.

Feldspato F1 – 3º trimestre

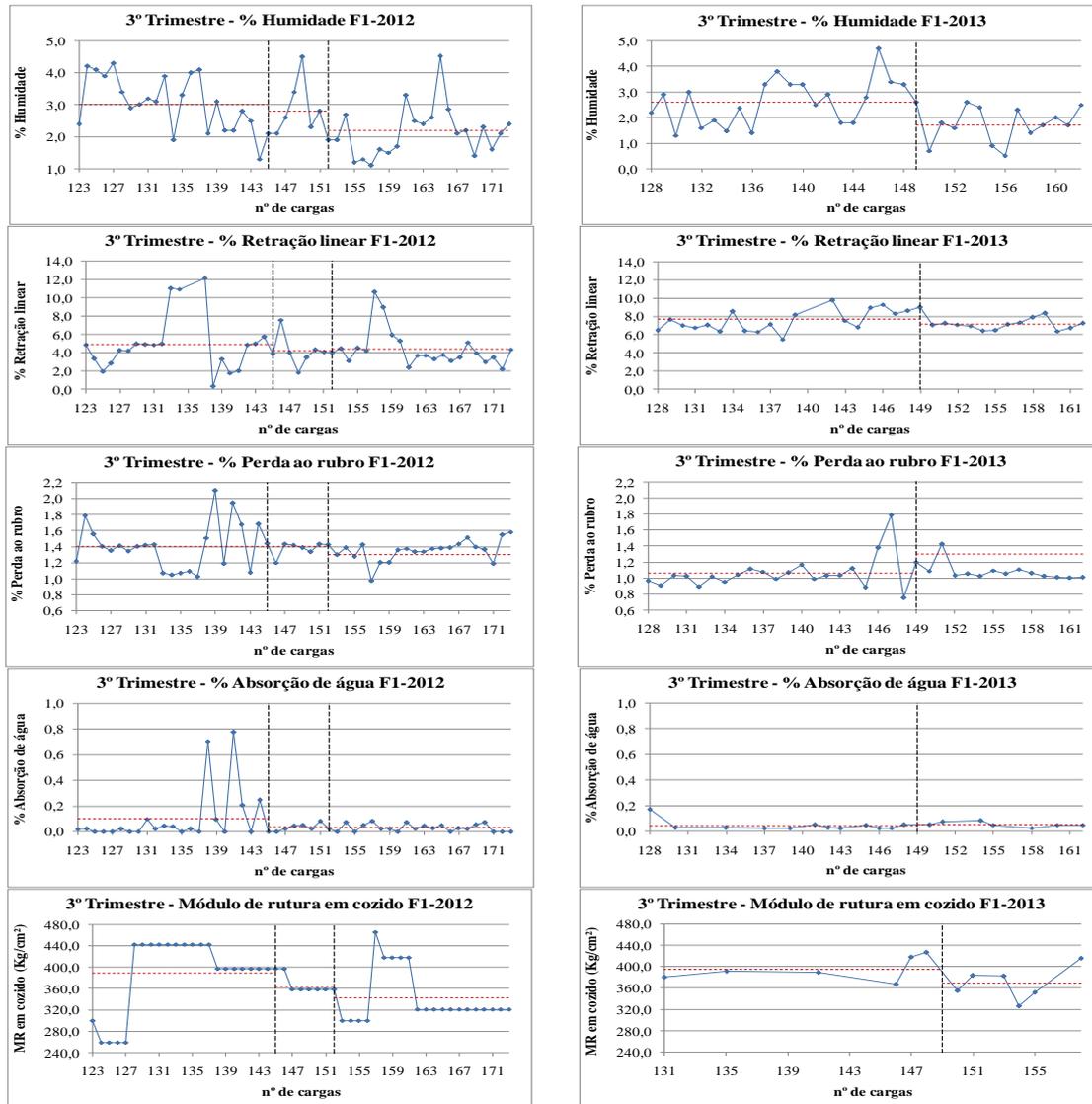


Figura A.III.18- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F1 para o 3º trimestre de 2012 e 2013.

Feldspato F1 – 4º trimestre

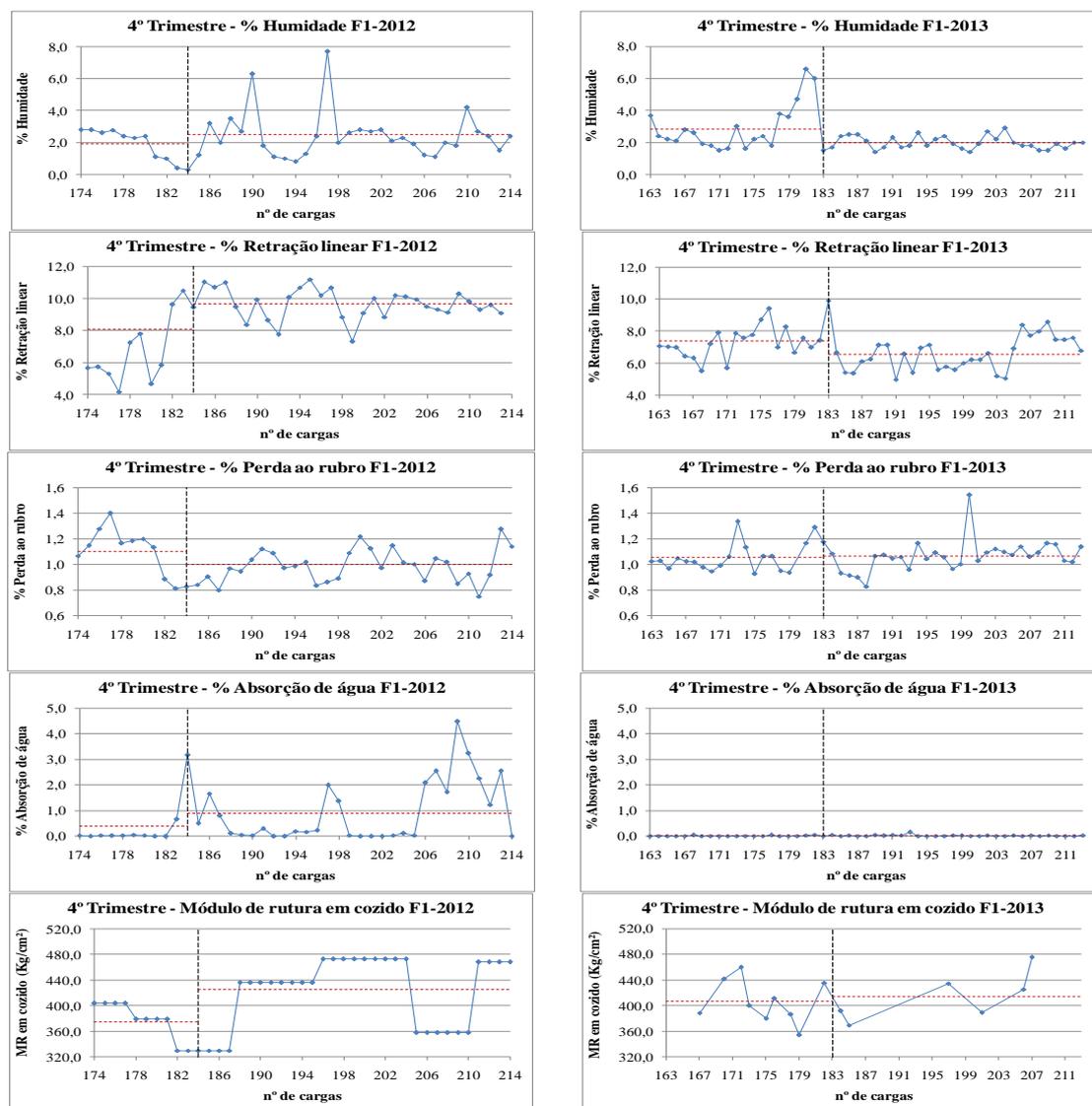


Figura A.III.19- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F1 para o 4º trimestre de 2012 e 2013.

Feldspato F2 – 1º trimestre

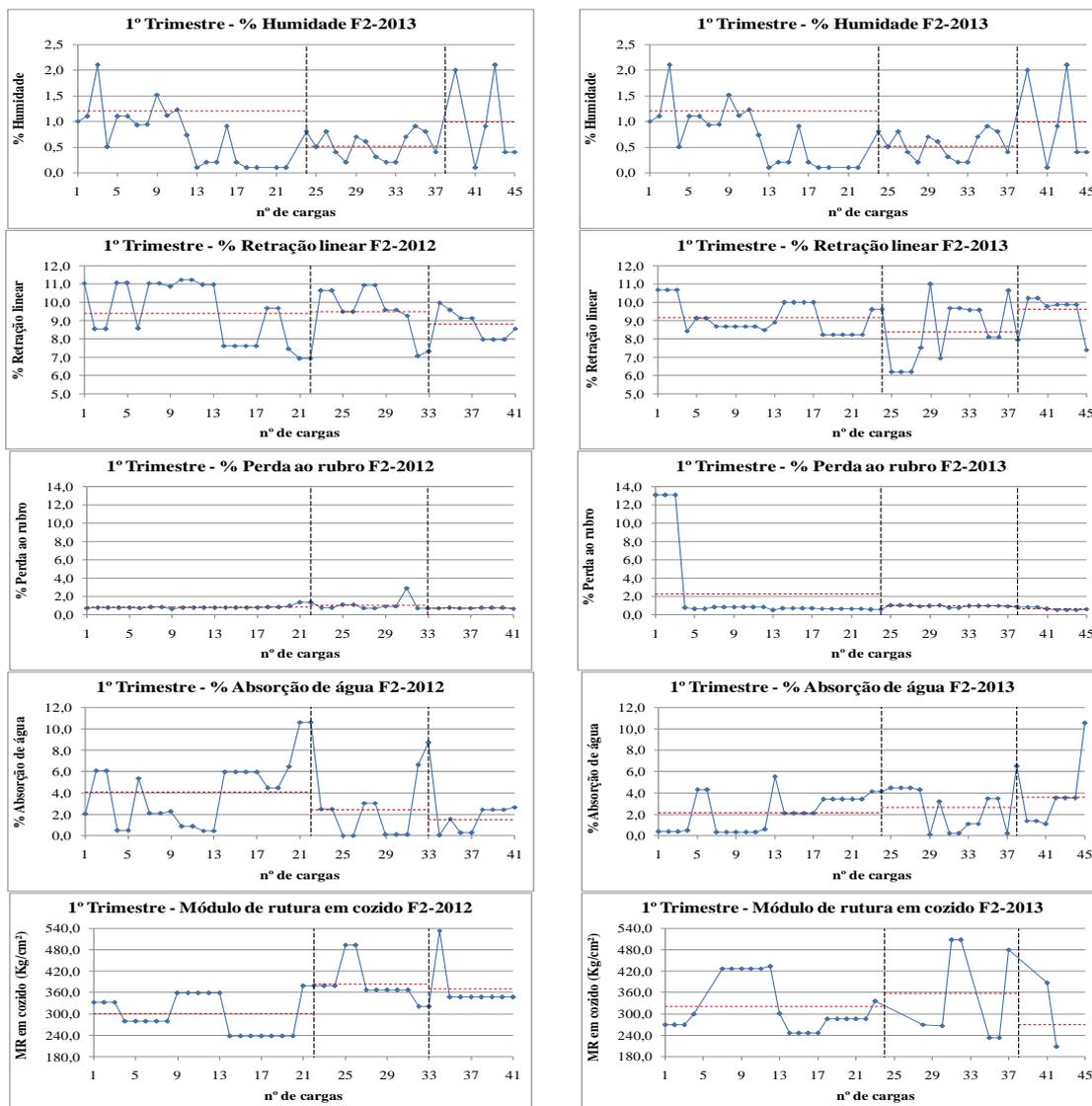


Figura A.III.20 - Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F2 para o 1º trimestre de 2012 e 2013.

Feldspato F2 – 2º trimestre

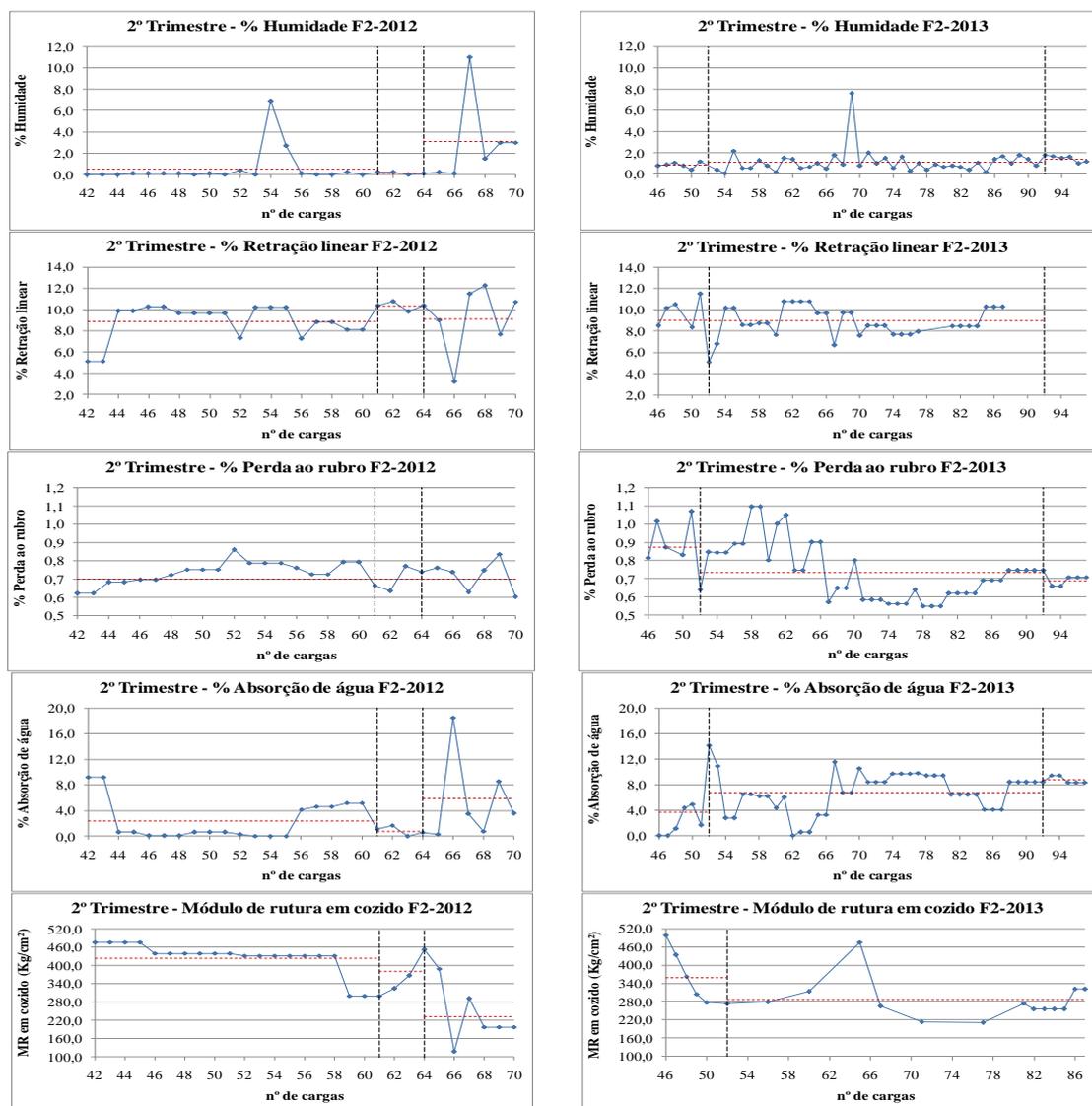


Figura A.III.21- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F2 para o 2º trimestre de 2012 e 2013.

Feldspato F2 – 3º trimestre

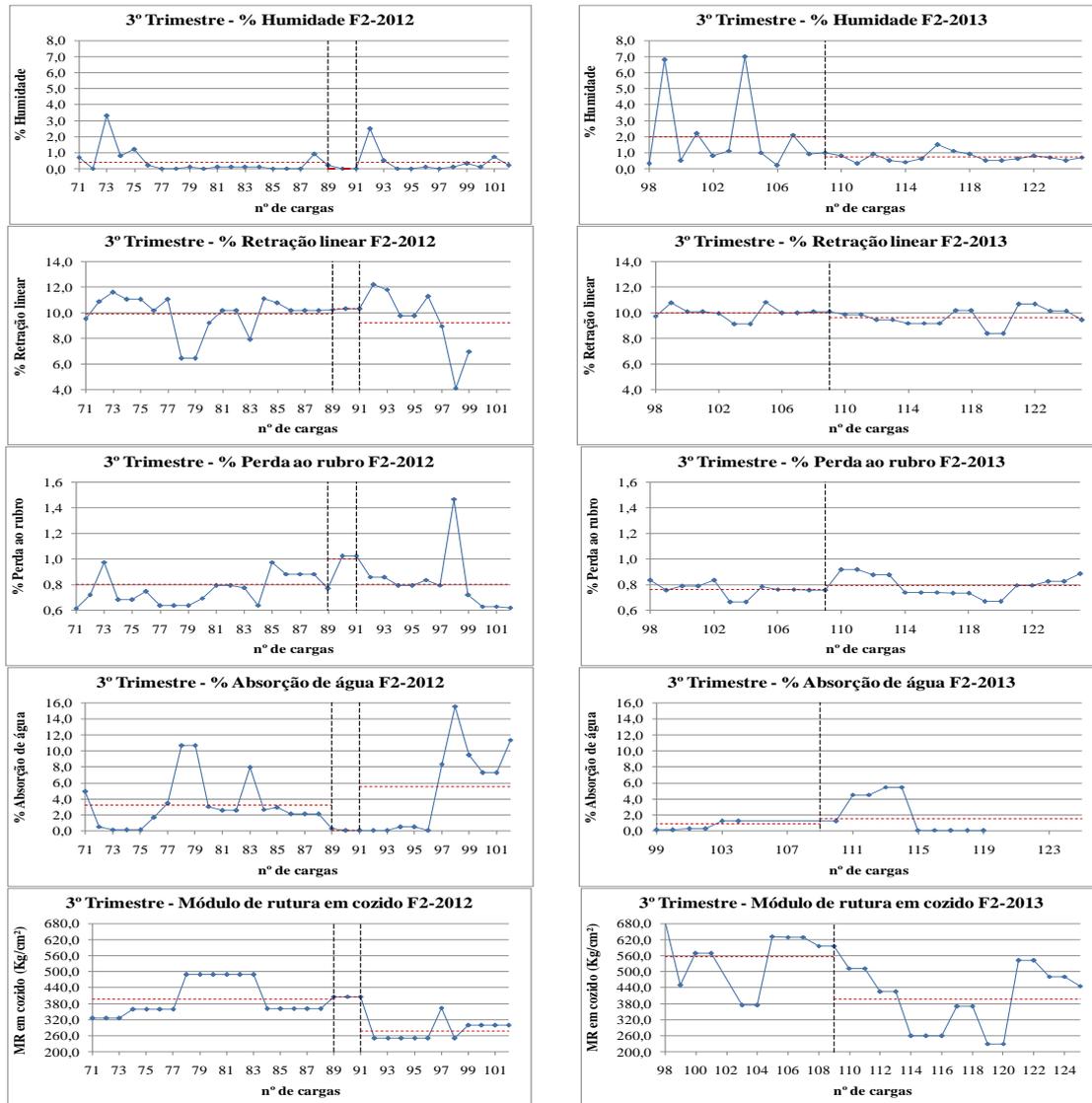


Figura A.III.22 - Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F2 para o 3º trimestre de 2012 e 2013.

Feldspato F2 – 4º trimestre

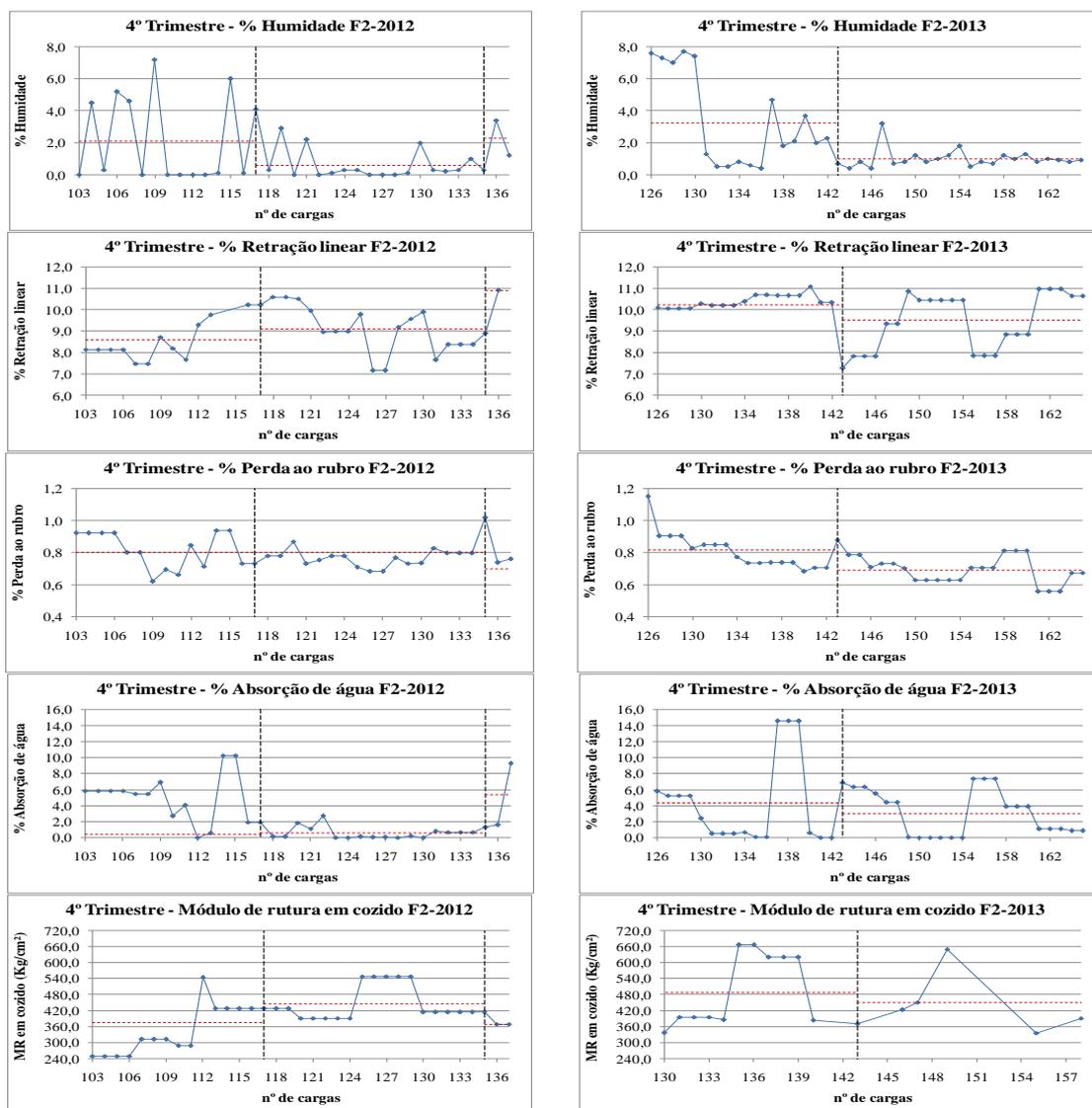


Figura A.III.23 - Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F2 para o 4º trimestre de 2012 e 2013.

Feldspato F3 – 2º trimestre

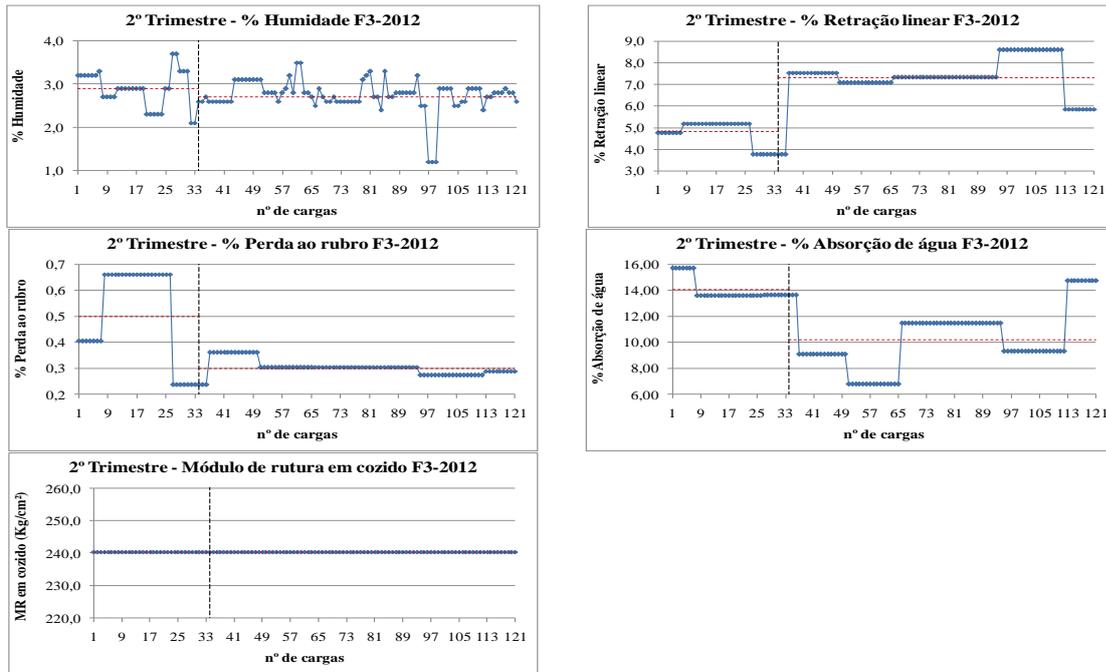


Figura A.III.24 - Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F3 para o 2º trimestre de 2012 e 2013.

NOTA:O feldspato F3 não foi rececionado no 2º trimestre de 2013, para comparação.

Feldspato F3 – 4º trimestre

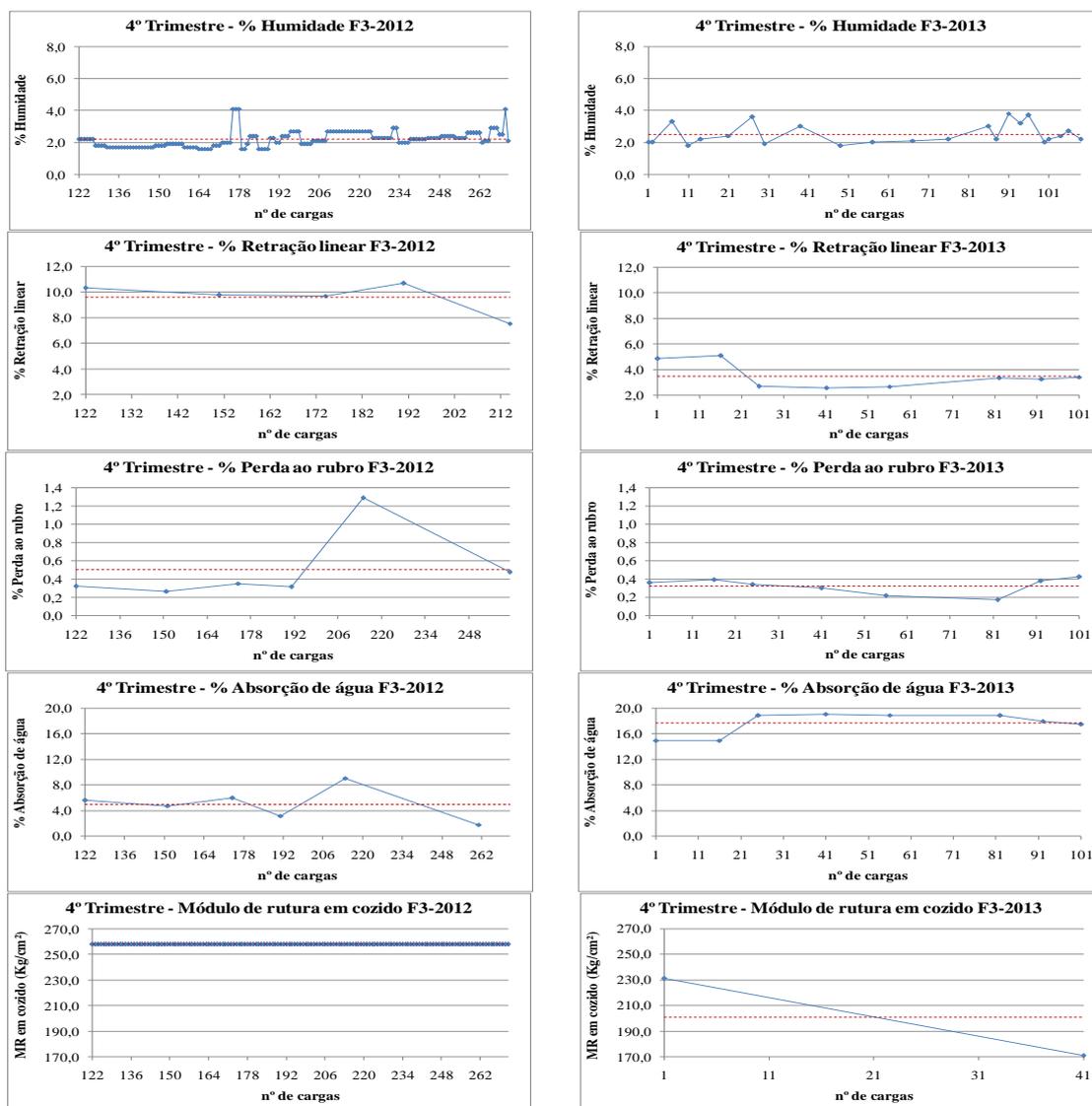


Figura A.III.25 - Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima F3 para o 4º trimestre de 2012 e 2013.

AREIA – 1º trimestre

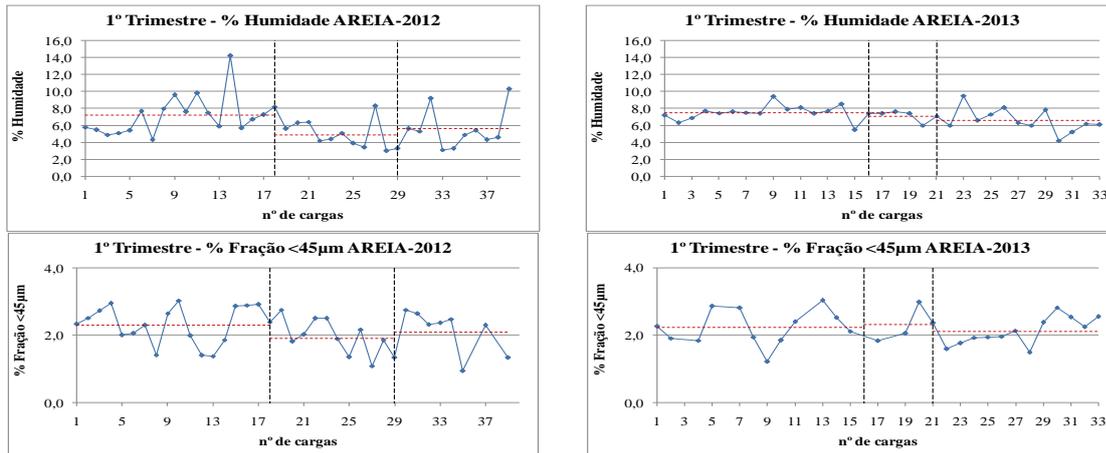


Figura A.III.26 - Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima AREIA para o 1º trimestre de 2012 e 2013.

AREIA – 2º trimestre

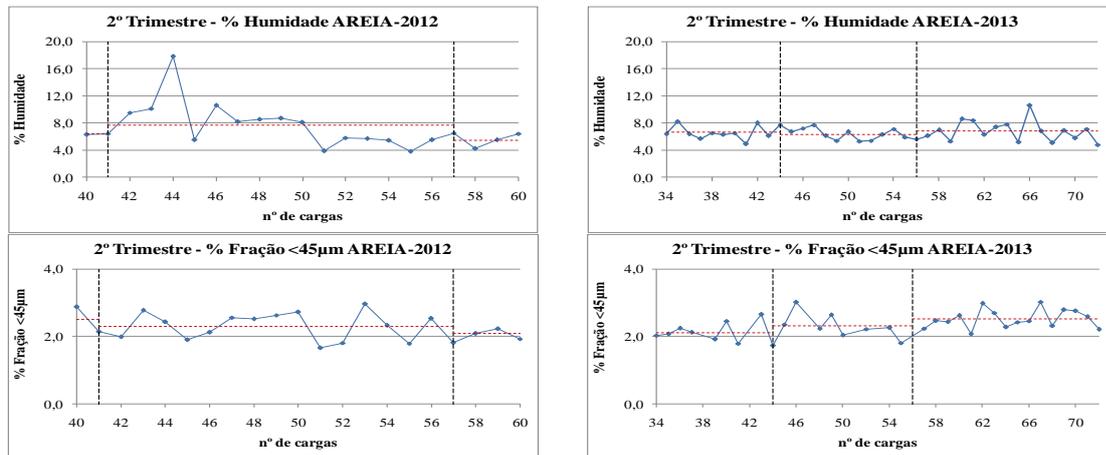


Figura A.III.27- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima AREIA para o 2º trimestre de 2012 e 2013.

AREIA – 3º trimestre

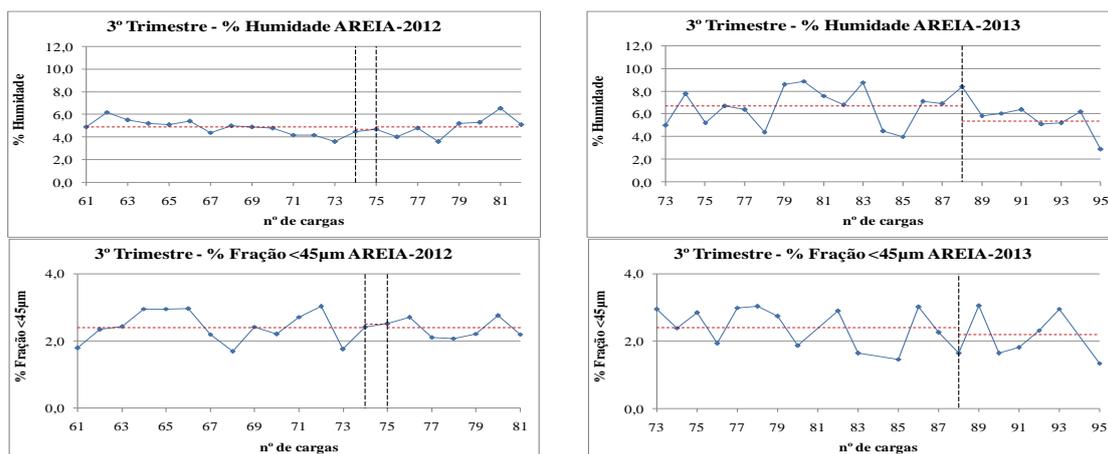


Figura A.III.28- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima AREIA para o 3º trimestre de 2012 e 2013.

AREIA – 4º trimestre

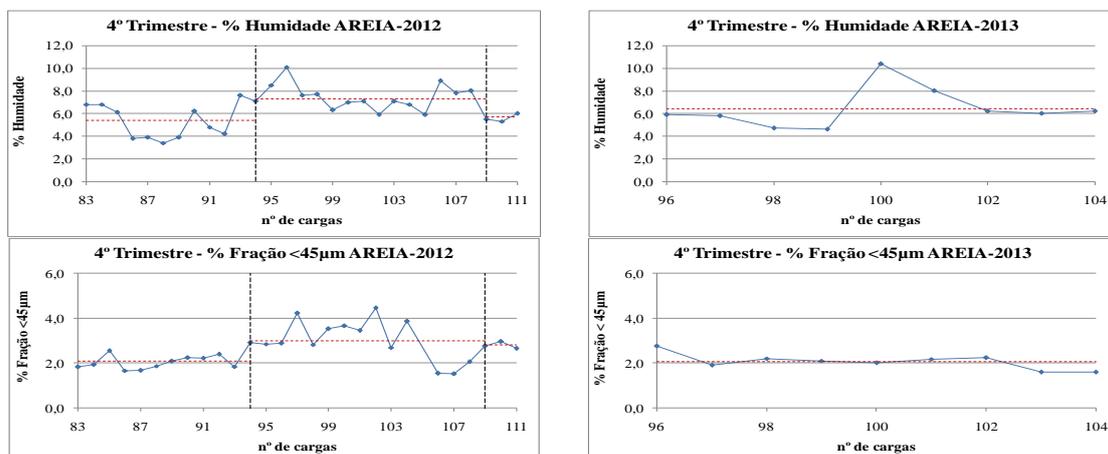


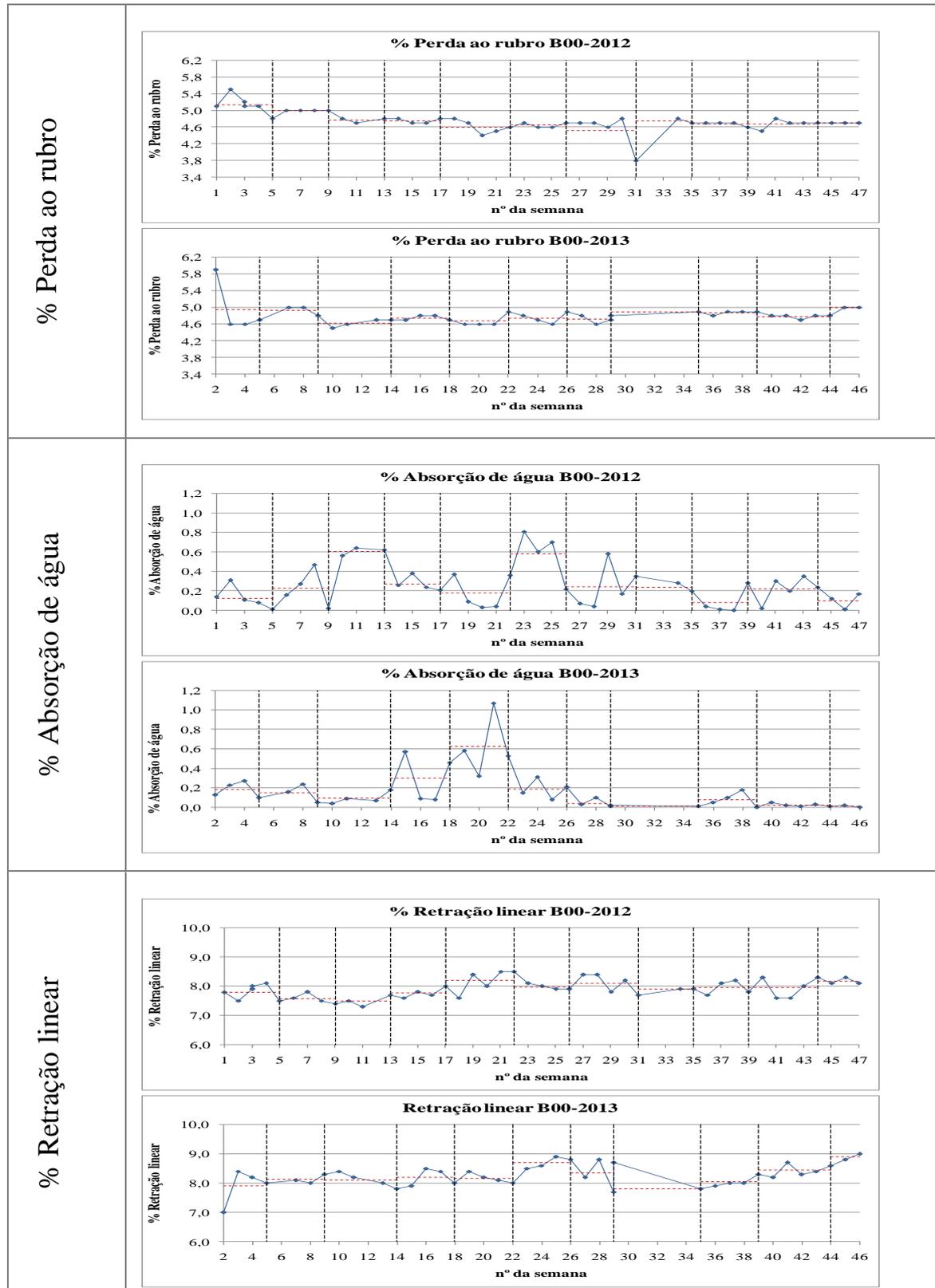
Figura A.III.29- Gráficos dos ensaios realizados à matéria-prima AREIA para o 4º trimestre de 2012 e 2013.

Dolomite D1

Não são realizados ensaios à dolomite.

B00

<p>Viscosidade (s)</p>	<p>Viscosidade B00-2012</p> <p>Viscosidade B00-2013</p>
<p>Densidade</p>	<p>Densidade B00-2012</p> <p>Densidade B00-2013</p>
<p>% Resíduo</p>	<p>% Resíduo B00-2012</p> <p>% Resíduo B00-2013</p>



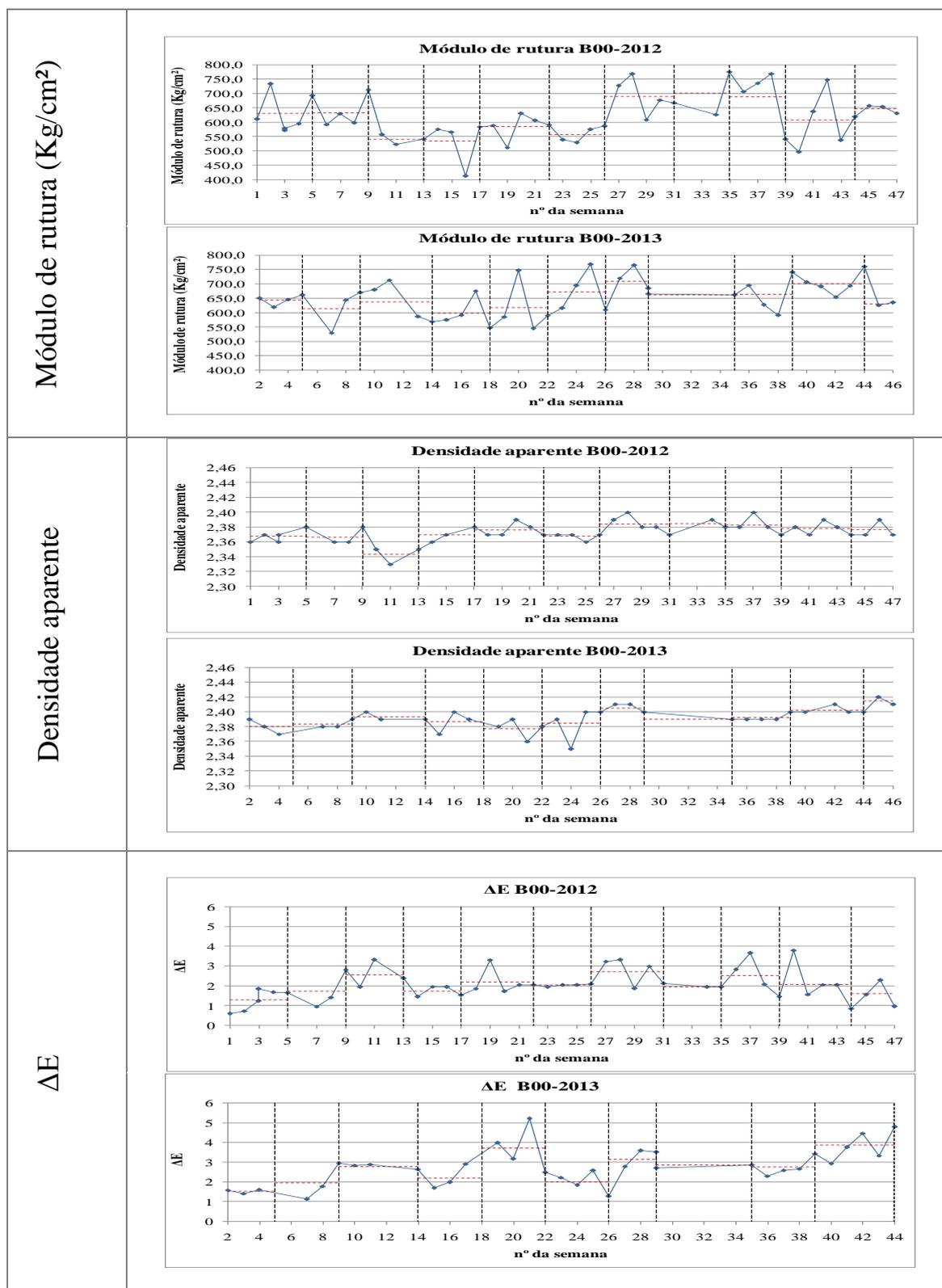
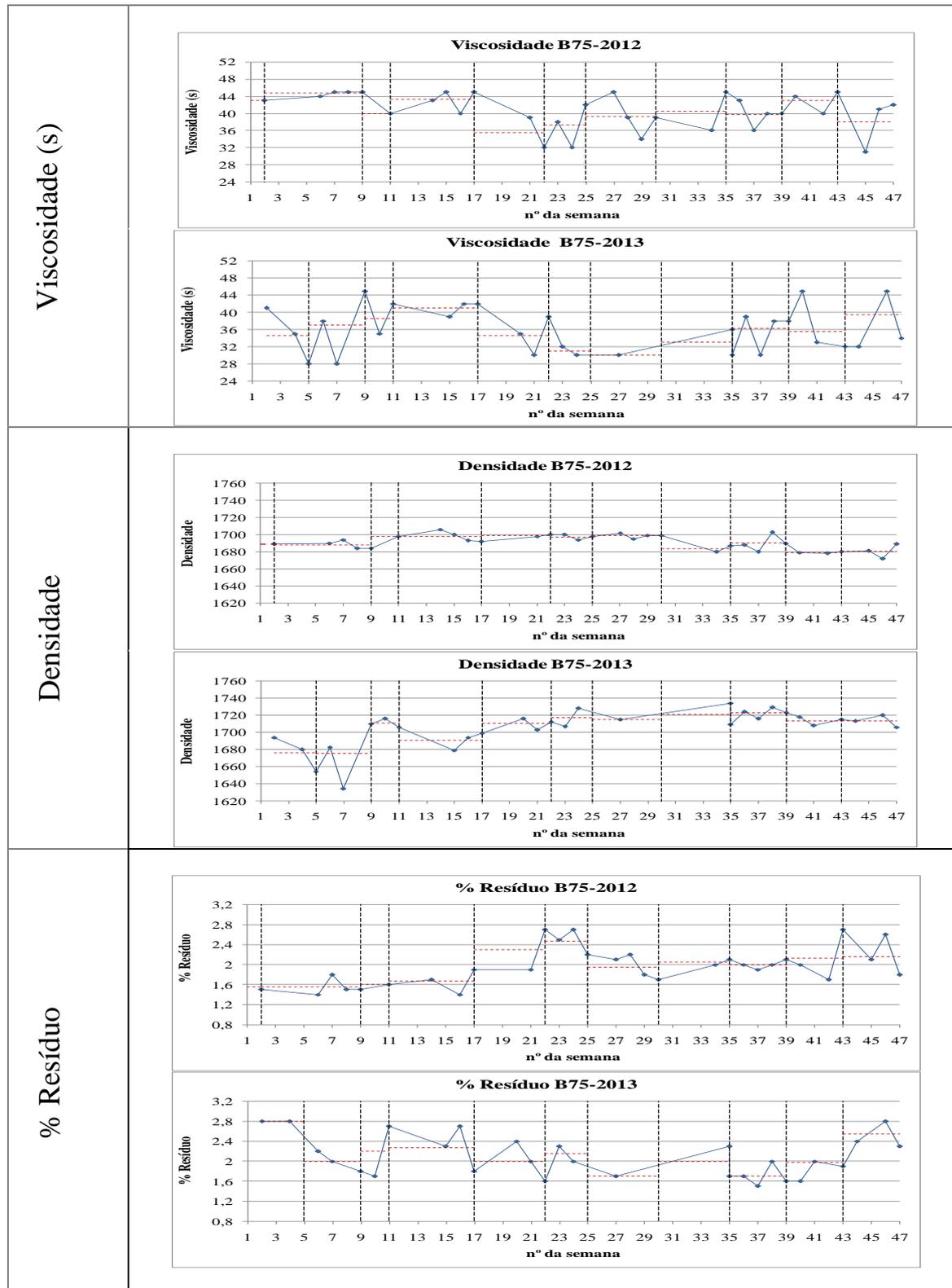
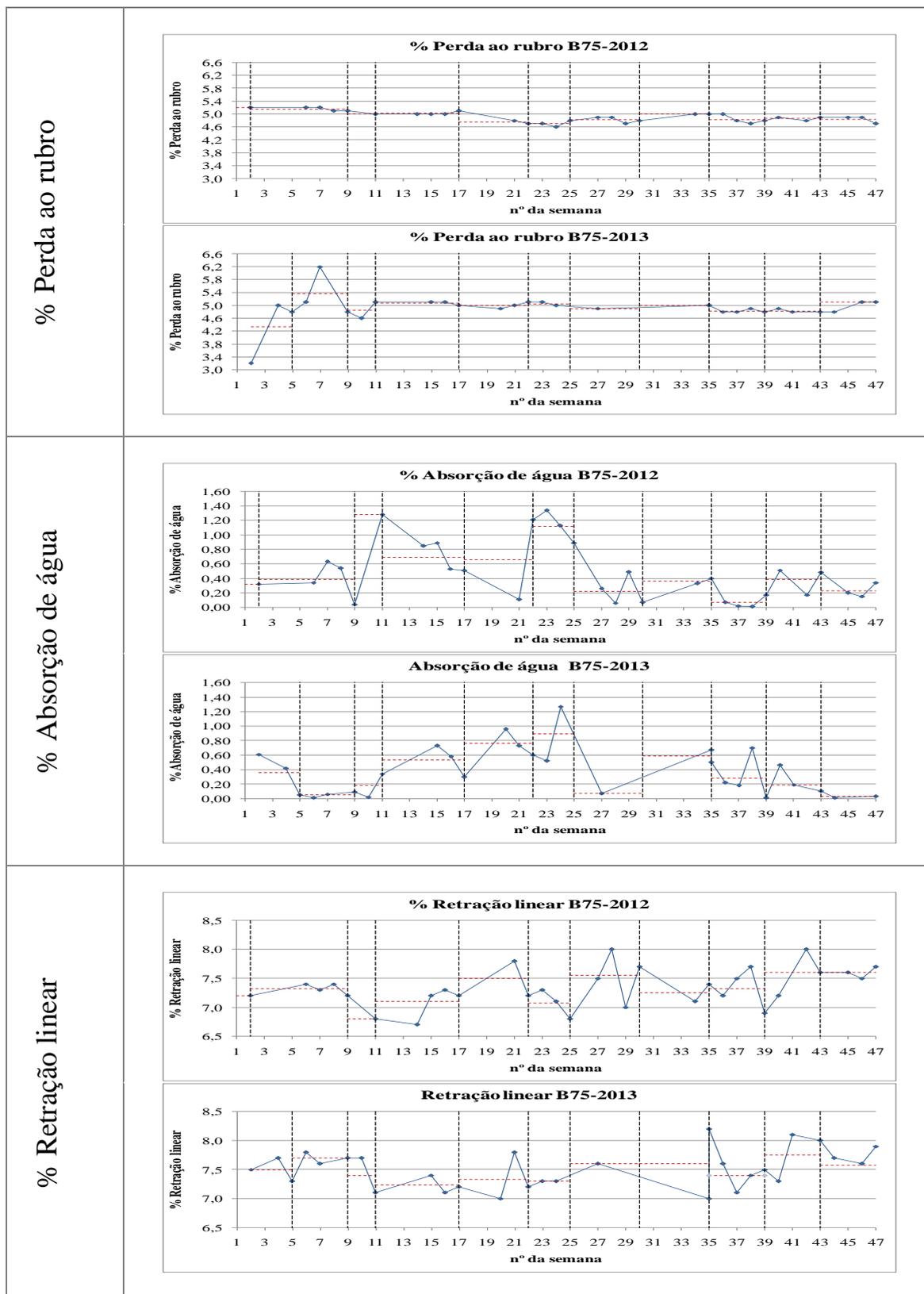


Figura A.III.30 -Gráficos dos ensaios realizados à pasta cerâmica B00 para 2012 e 2013.

B75





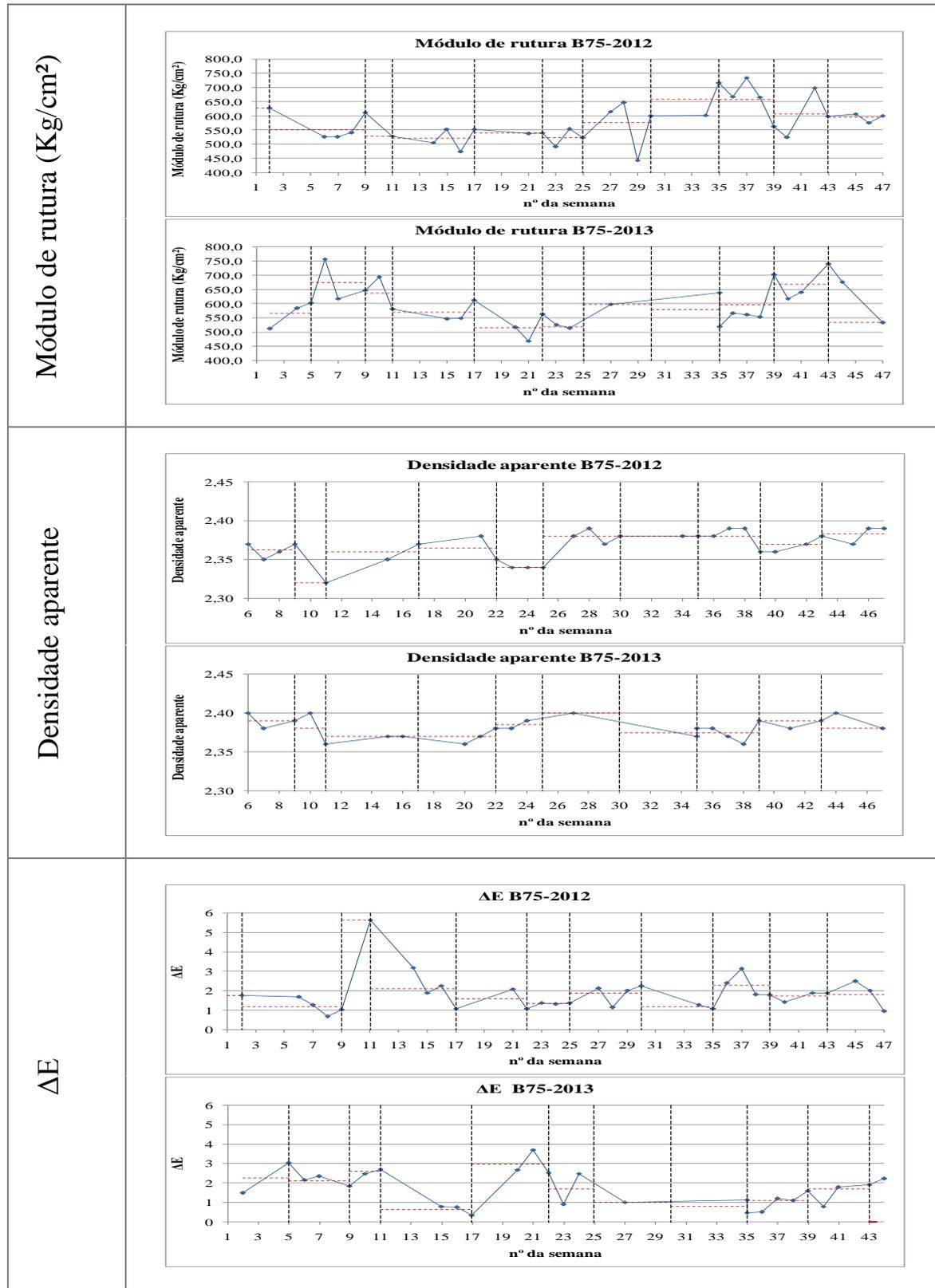


Figura A.III.31 - Gráficos dos ensaios realizados à pasta cerâmica B75 para 2012 e 2013.

Anexo IV

Precipitação 2012/2013

Com o objetivo de saber quais os valores de precipitação em 2012/2013 num local próximo das instalações da Margres, solicitou-se ao Grupo de Meteorologia e Climatologia da Universidade de Aveiro (CLIM@UA®) os dados referentes a estes dois anos. Os valores pretendidos foram fornecidos em folhas de Excel (em acumulados de 10 minutos), e posteriormente tratados até à obtenção do gráfico que se apresenta (figura A.IV.1).

Note-se que estes valores foram registados na estação do departamento de Física da UA.

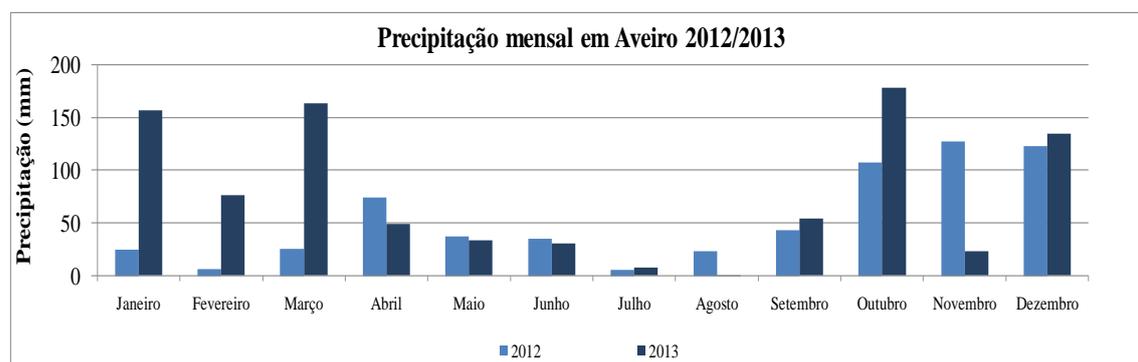


Figura A.IV.1 - Precipitação mensal em Aveiro para 2012 e 2013.

Anexo V

Argila A1

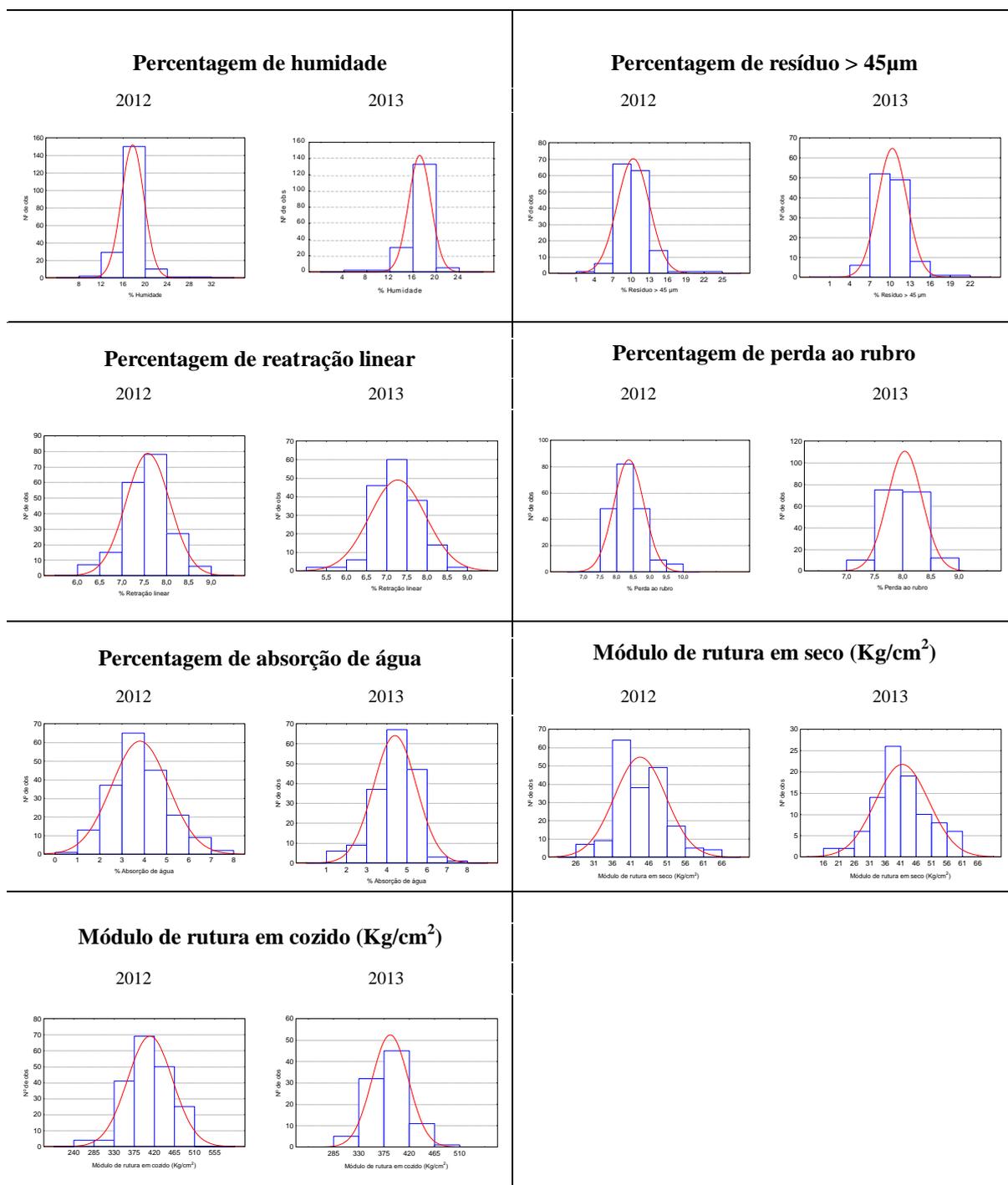


Figura A.V.1 – Histogramas referentes aos ensaios à matéria-prima A1, para 2012 e 2013.

Argila A2

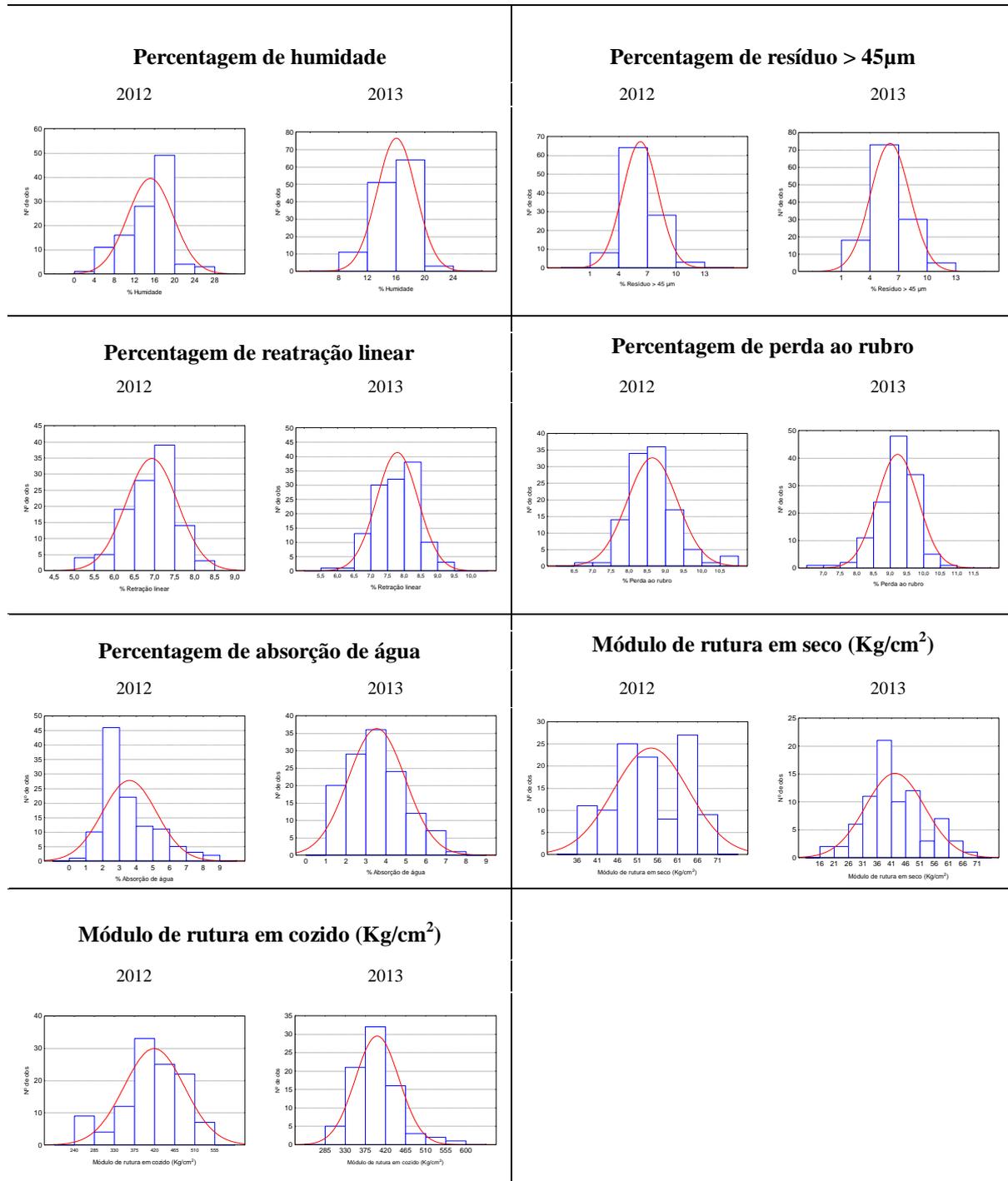


Figura A.V.2 – Histogramas referentes aos ensaios à matéria-prima A2, para 2012 e 2013.

Caulino C1

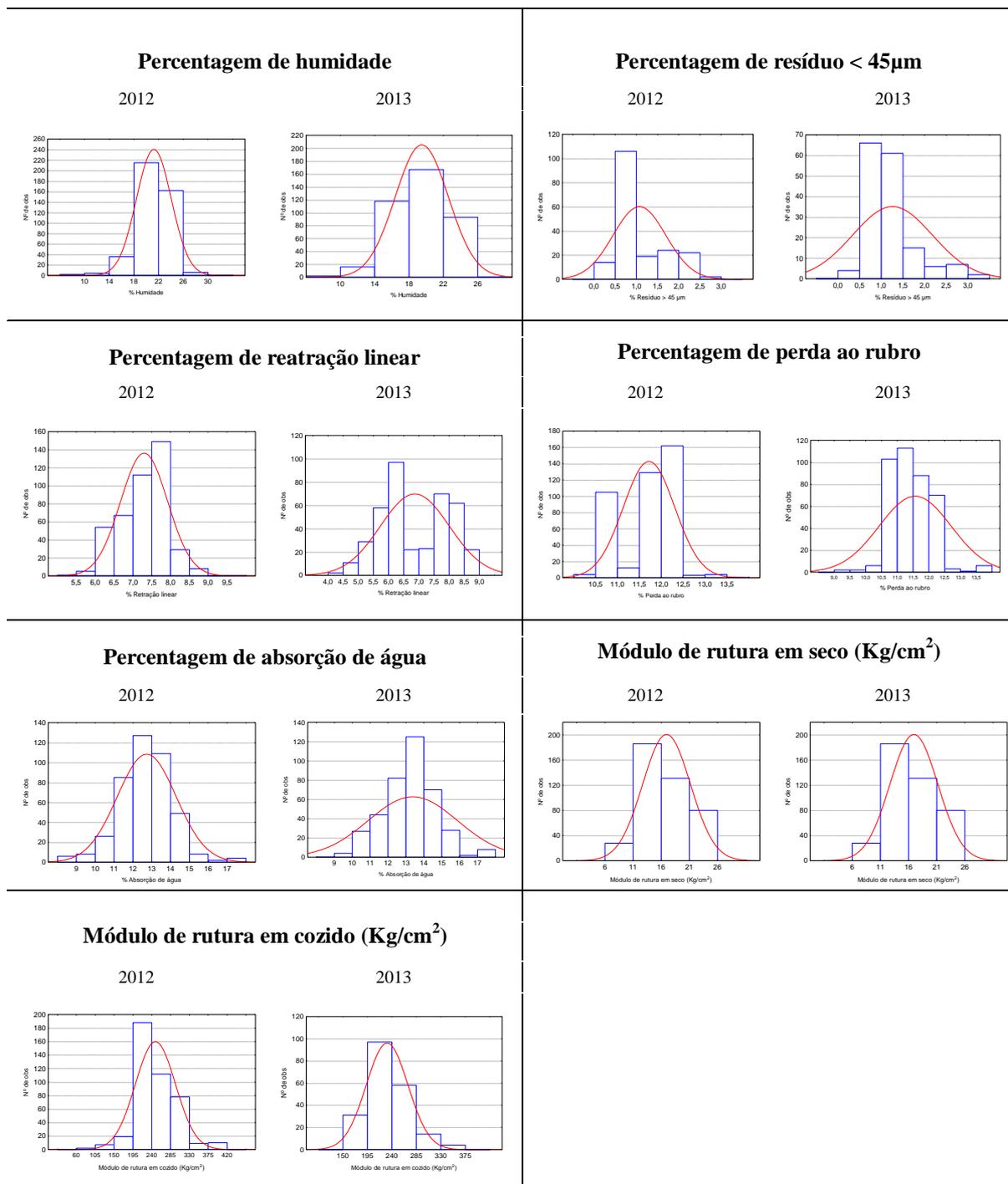


Figura A.V.3 – Histogramas referentes aos ensaios à matéria-prima C1, para 2012 e 2013.

Feldspato F1

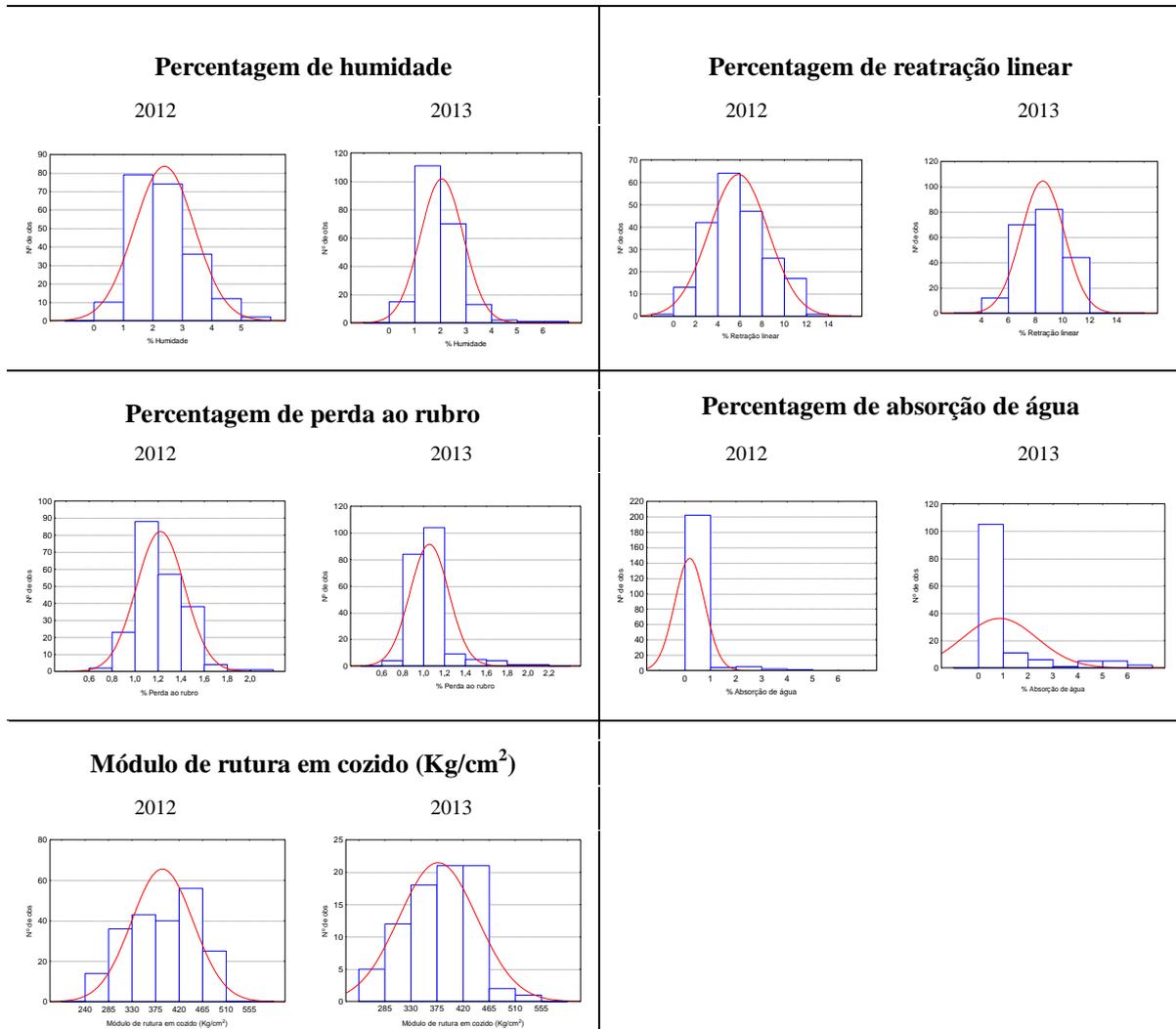


Figura A.V.4 – Histogramas referentes aos ensaios à matéria-prima F1, para 2012 e 2013.

Feldspato F2

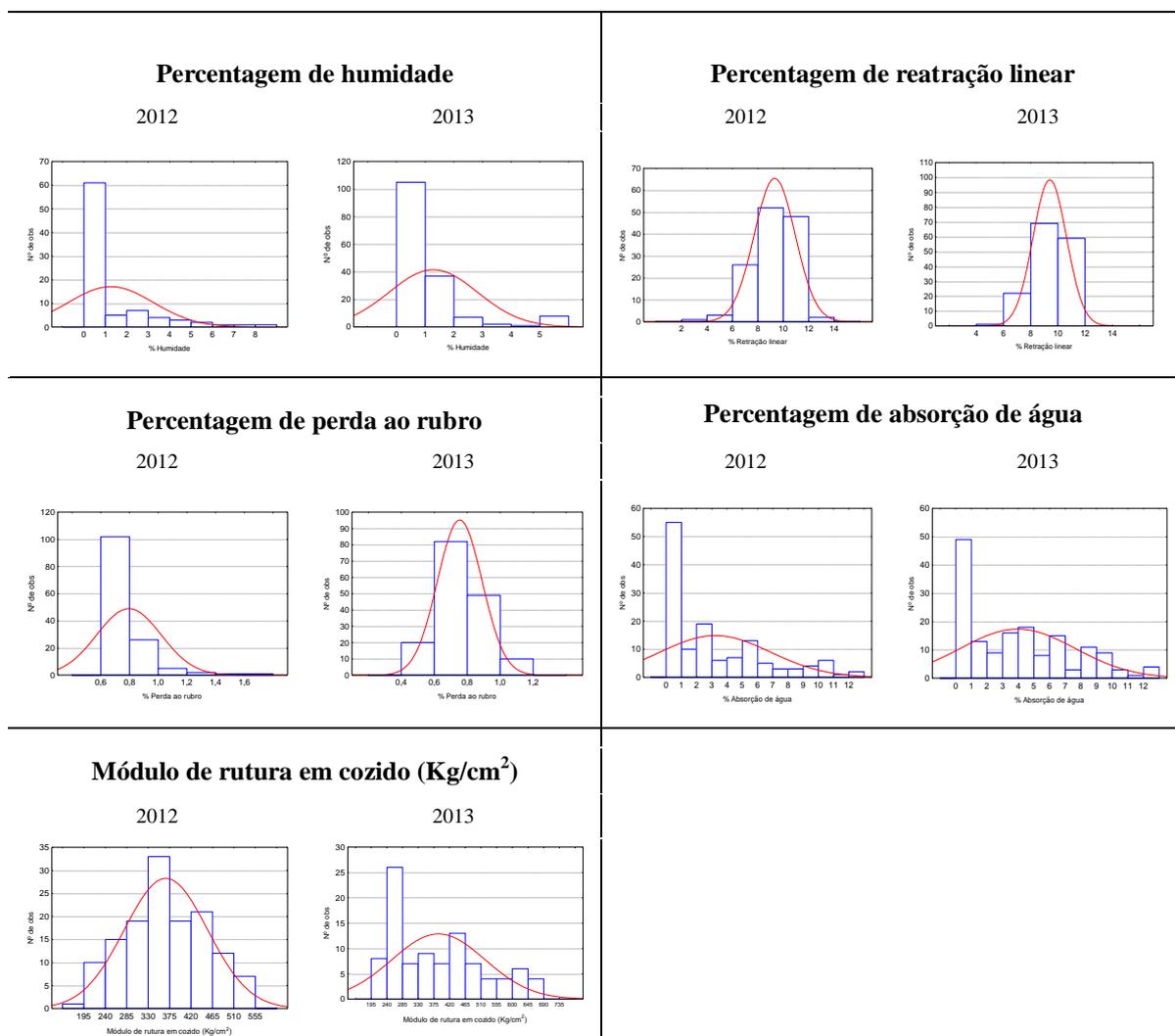


Figura A.V.5 – Histogramas referentes aos ensaios à matéria-prima F2, para 2012 e 2013.

AREIA

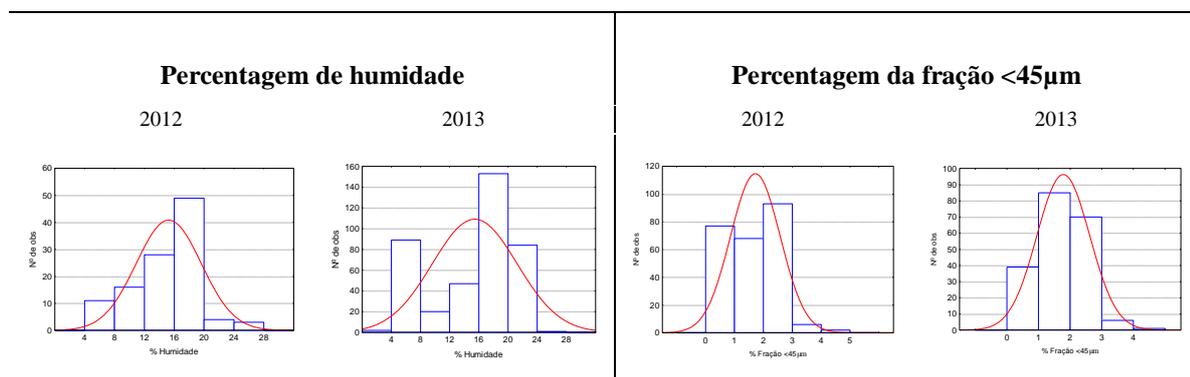
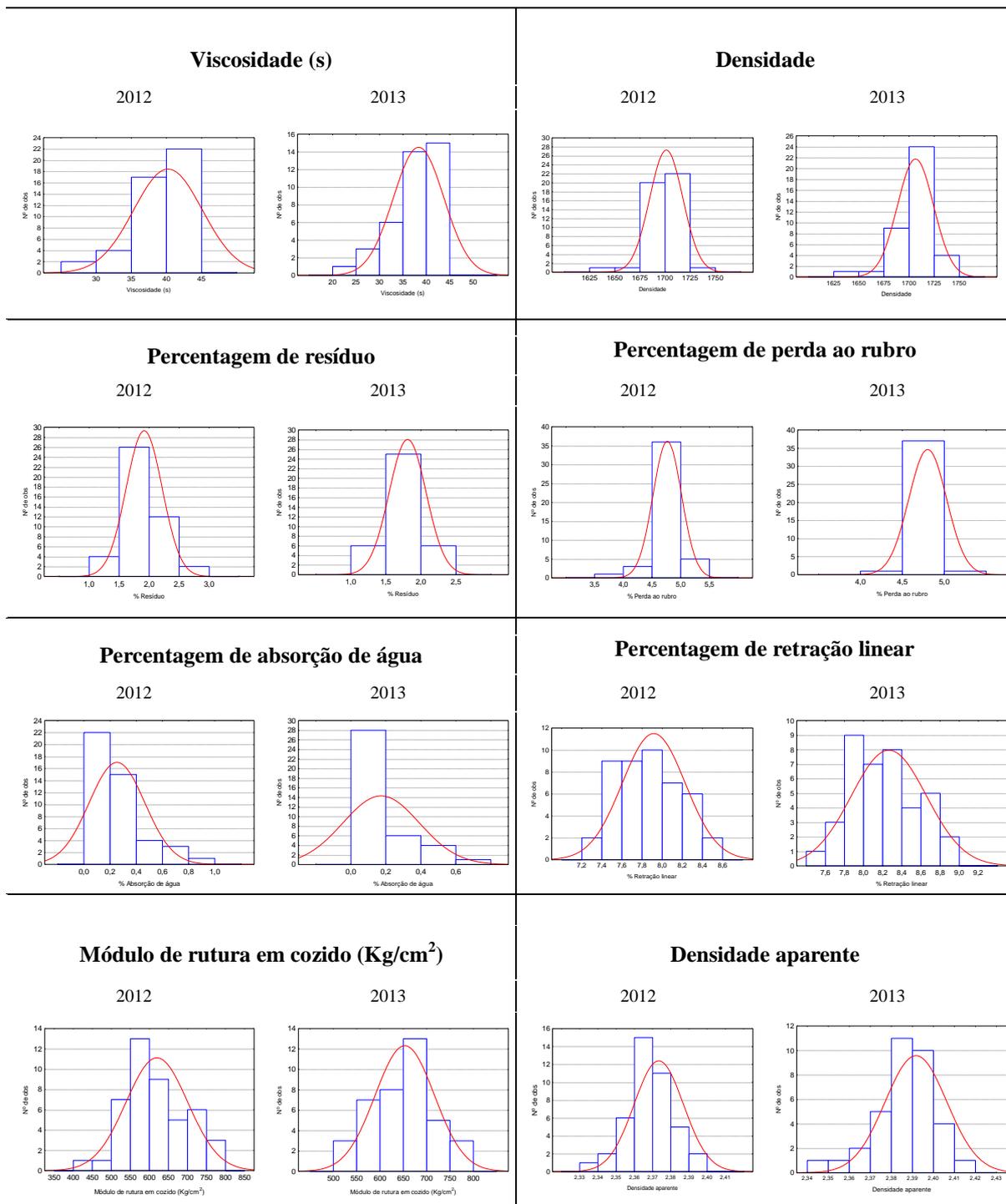


Figura A.V.6 – Histogramas referentes aos ensaios à matéria-prima AREIA, para 2012 e 2013.

B00



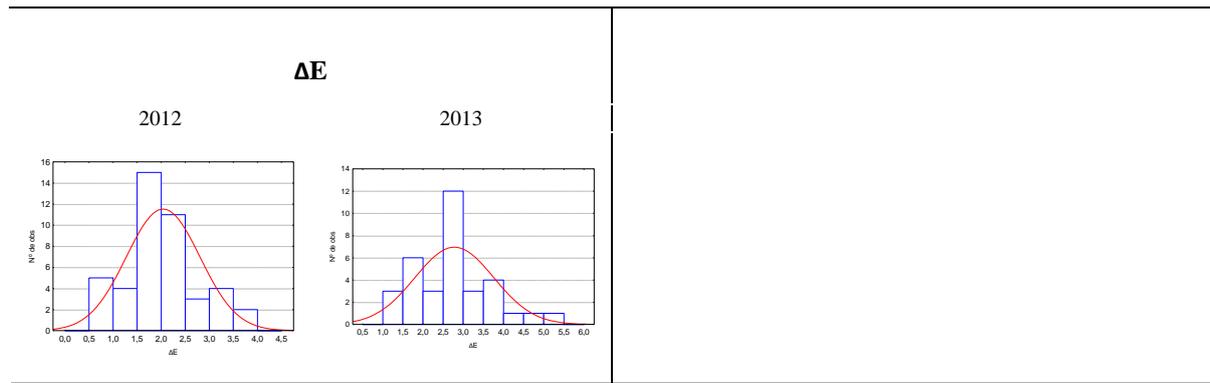
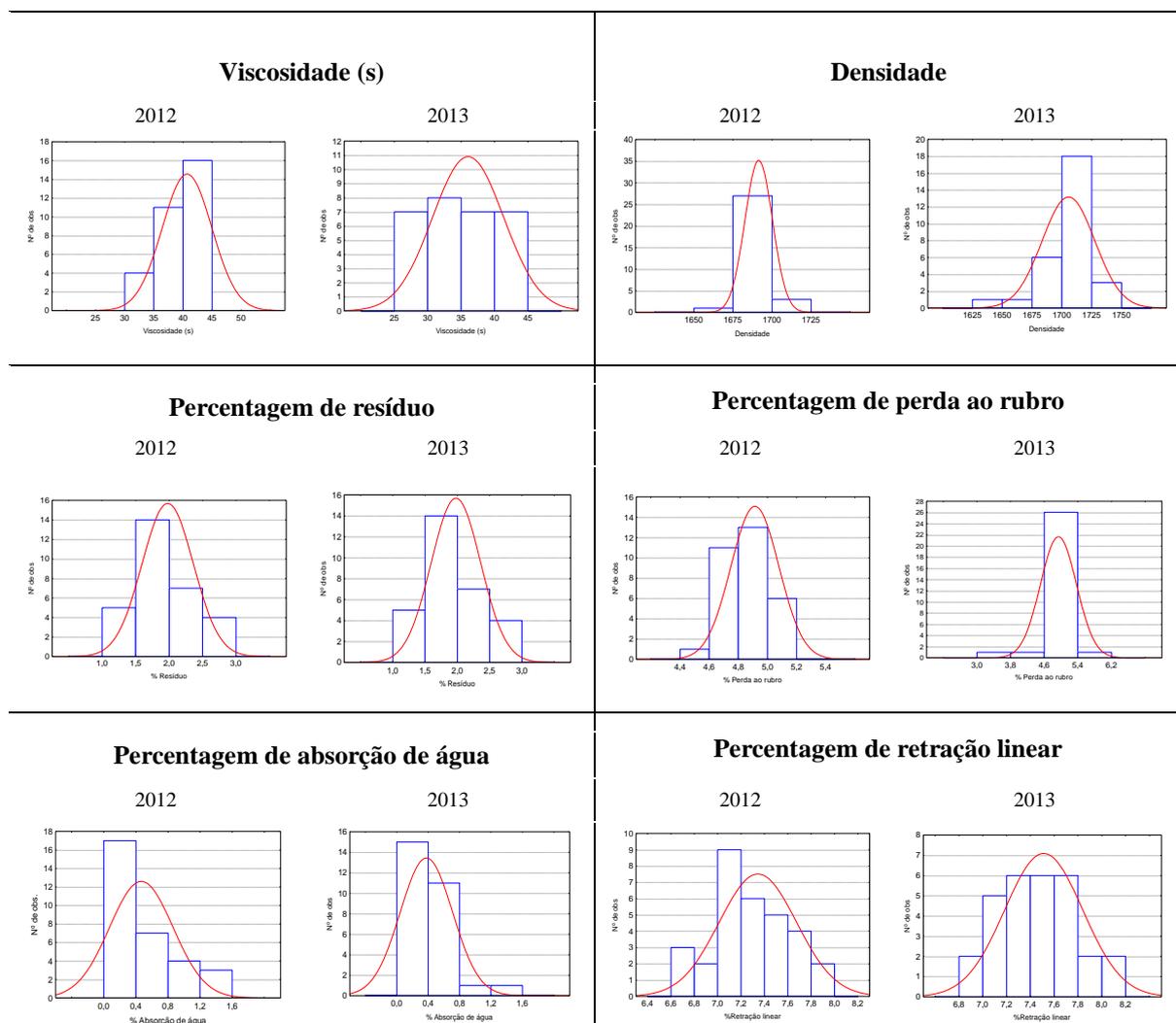


Figura A.V.7 – Histogramas referentes aos ensaios à pasta cerâmica B00, para 2012 e 2013.

B75



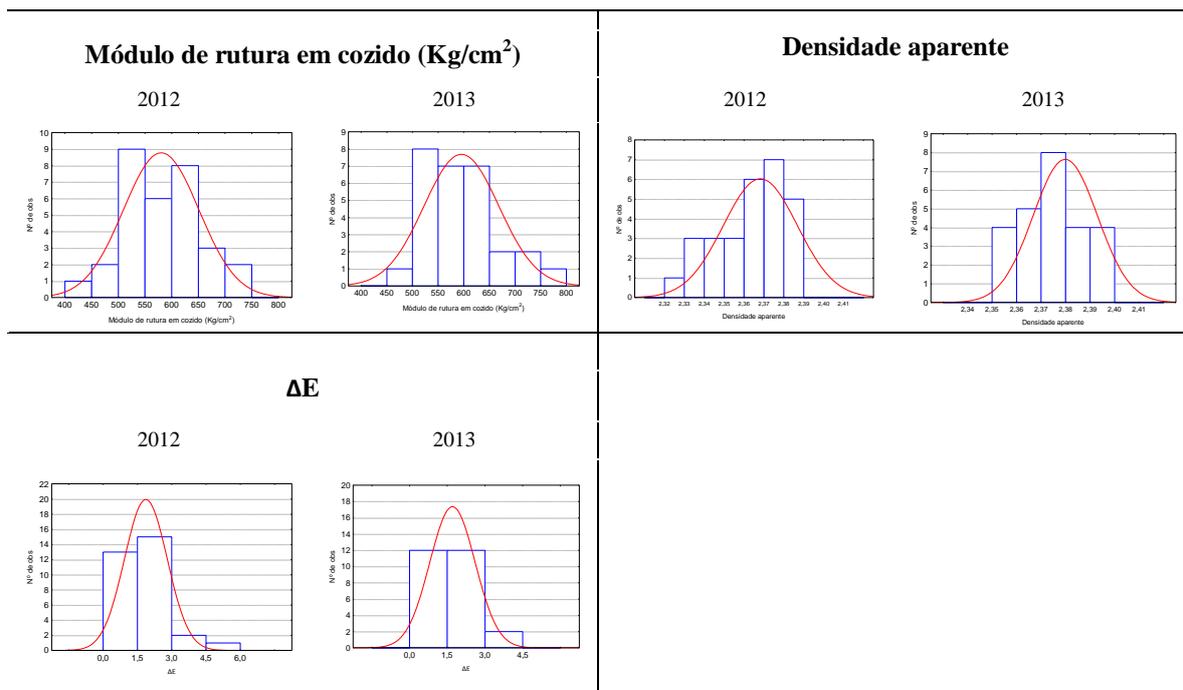


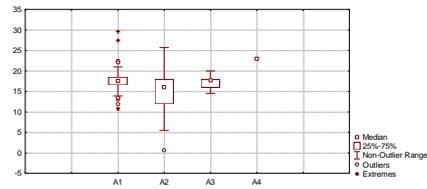
Figura A.V.8 – Histogramas referentes aos ensaios à pasta cerâmica B75, para 2012 e 2013.

Anexo VI

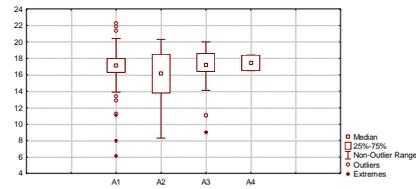
Argilas

Percentagem de humidade

2012

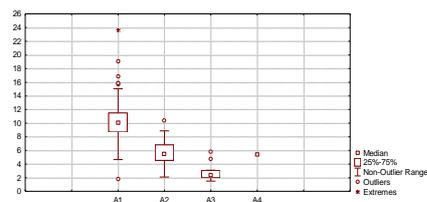


2013

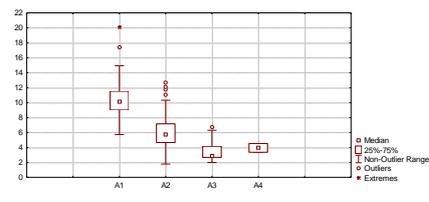


Percentagem de resíduo > 45µm

2012

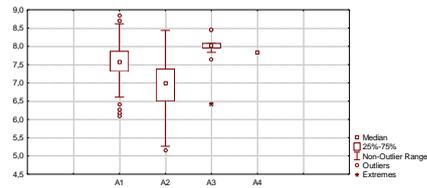


2013

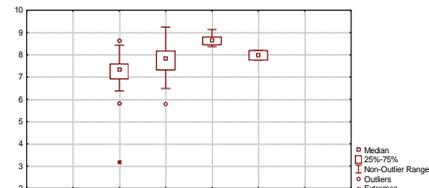


Percentagem de reatragão linear

2012

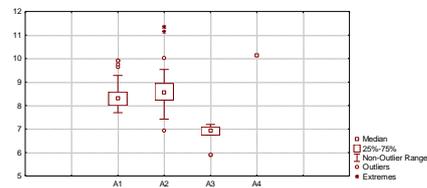


2013

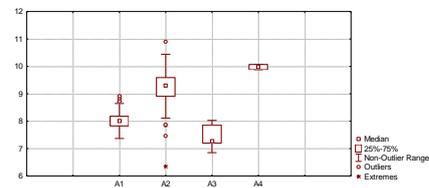


Percentagem de perda ao rubro

2012

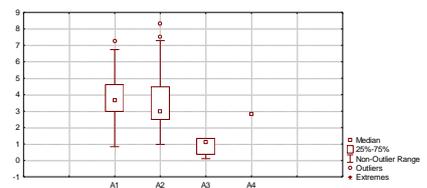


2013

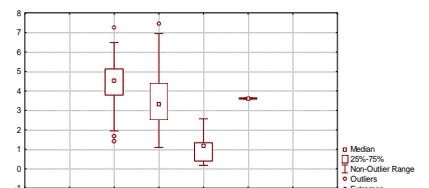


Percentagem de absorção de água

2012

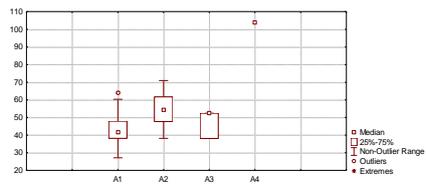


2013

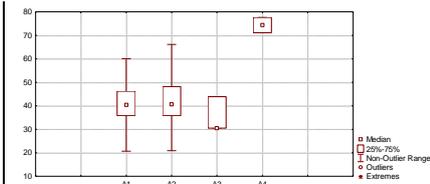


Módulo de rutura em seco (Kg/cm²)

2012

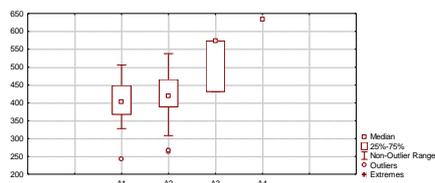


2013



Módulo de rutura em cozido (Kg/cm²)

2012



2013

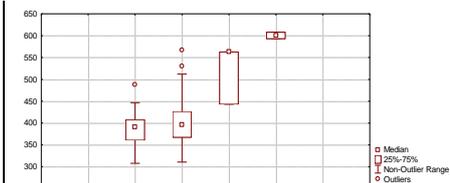
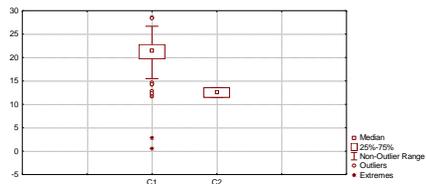


Figura A.VI.1 -Box plot referentes aos ensaios realizados às argilas, para 2012 e 2013.

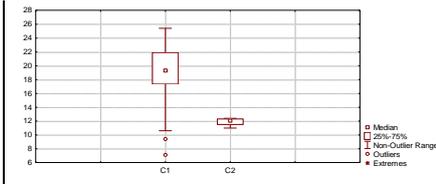
Caulinos

Percentagem de humidade

2012

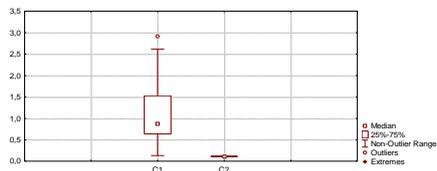


2013

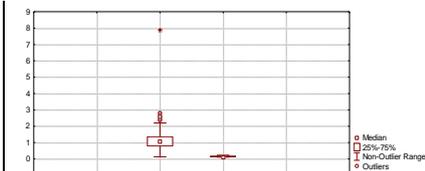


Percentagem de resíduo > 45µm

2012

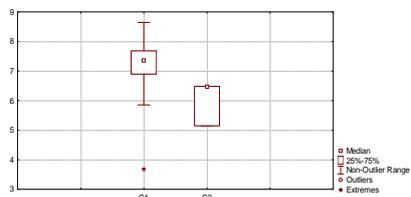


2013

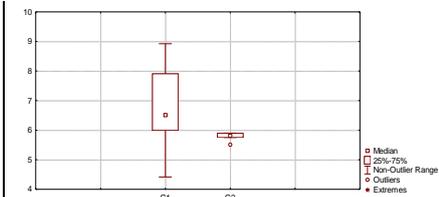


Percentagem de retração linear

2012

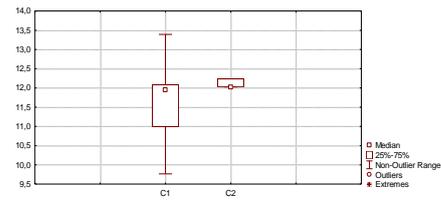


2013

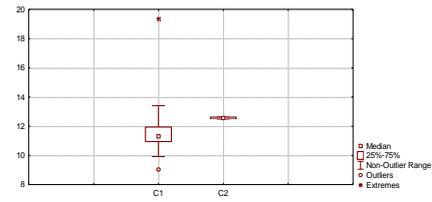


Percentagem de perda ao rubro

2012

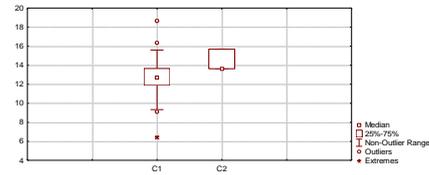


2013

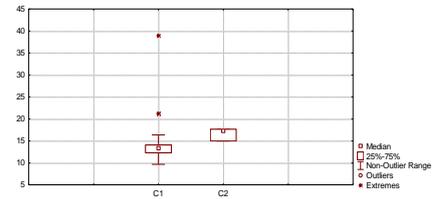


Percentagem de absorção de água

2012

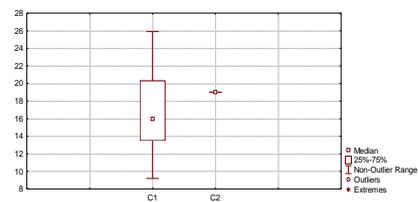


2013

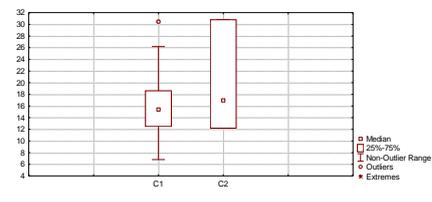


Módulo de rutura em seco (Kg/cm²)

2012

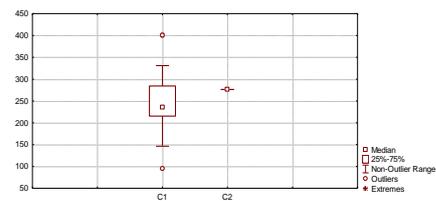


2013



Módulo de rutura em cozido (Kg/cm²)

2012



2013

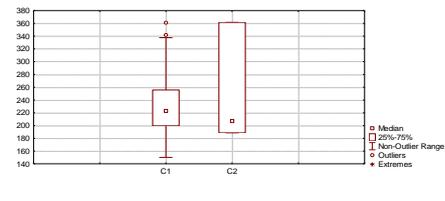
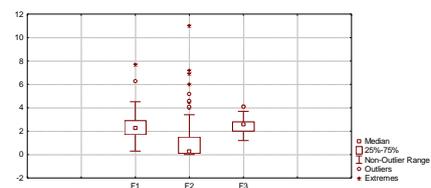


Figura A.VI.2 - *Box plot* referentes aos ensaios realizados aos caulinos, para 2012 e 2013.

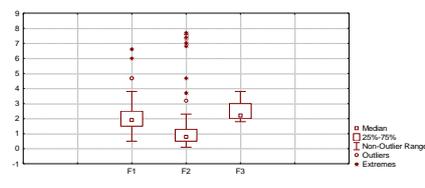
Feldspatos

Percentagem de humidade

2012

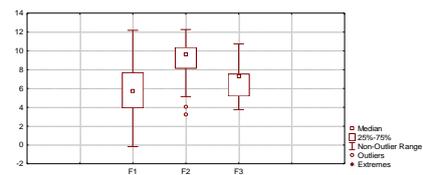


2013

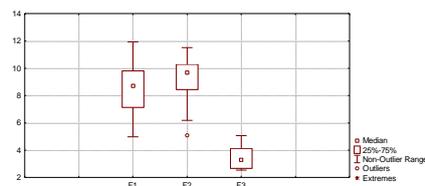


Percentagem de reatracão linear

2012

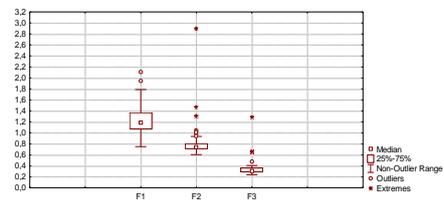


2013

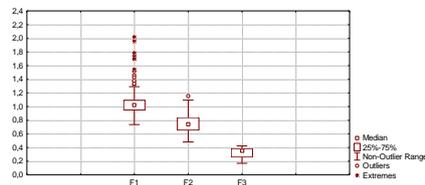


Percentagem de perda ao rubro

2012

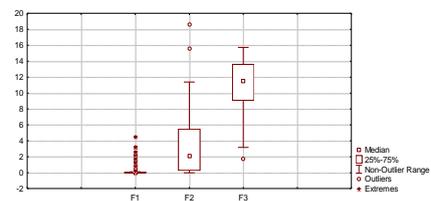


2013

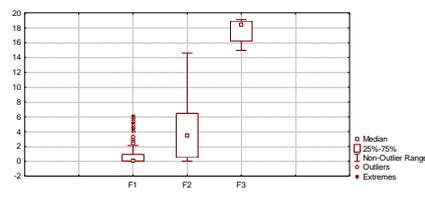


Percentagem de absorção de água

2012

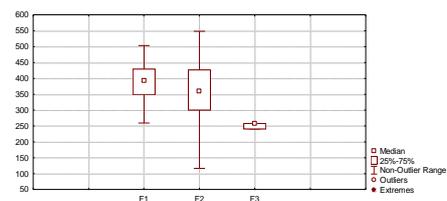


2013



Módulo de rutura em cozido (Kg/cm²)

2012



2013

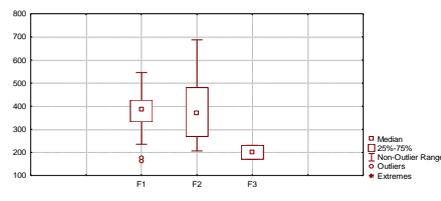
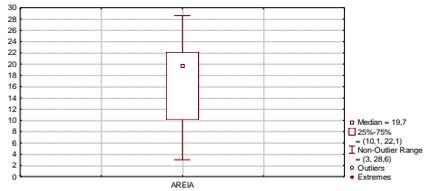


Figura A.VI.3 - Box plot referentes aos ensaios realizados aos feldspatos, para 2012 e 2013.

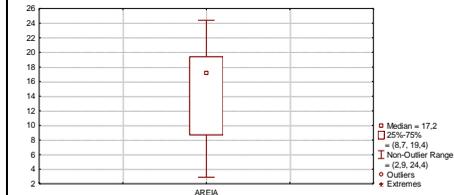
AREIA

Percentagem de humidade

2012

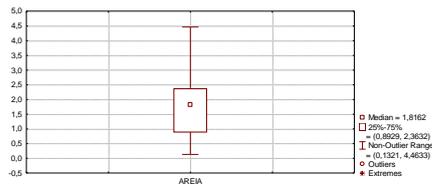


2013



Percentagem da fração <45µm

2012



2013

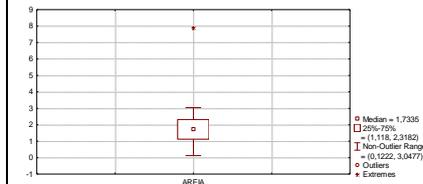
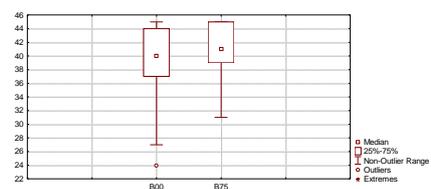


Figura A.VI.4 - Box plot referentes aos ensaios realizados à AREIA, para 2012 e 2013.

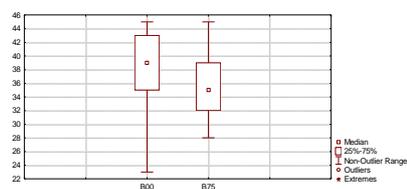
BOX PLOT – B00 e B75

Viscosidade

2012

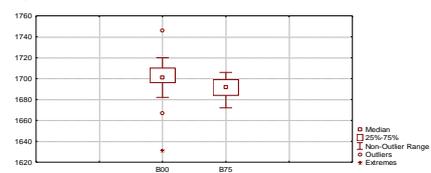


2013

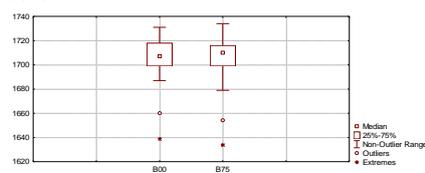


Densidade

2012

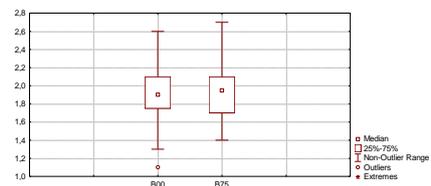


2013

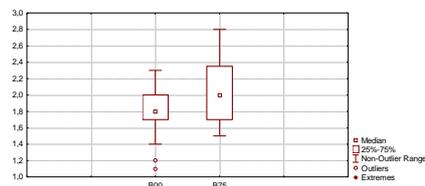


Resíduo

2012

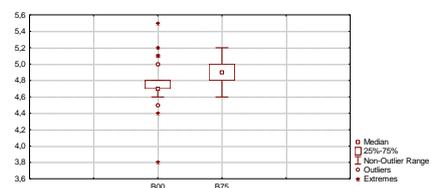


2013

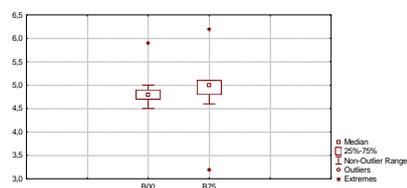


Percentagem de perda ao rubro

2012

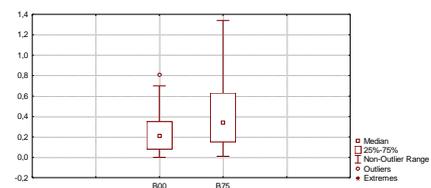


2013

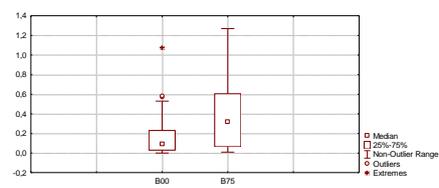


Módulo de absorção de água

2012

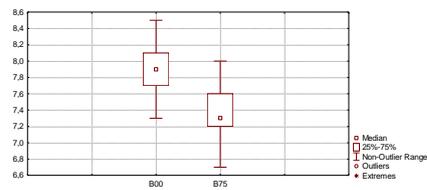


2013

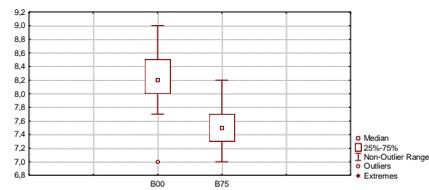


Percentagem de reatração linear

2012

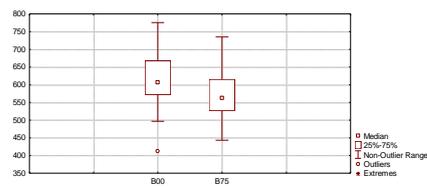


2013

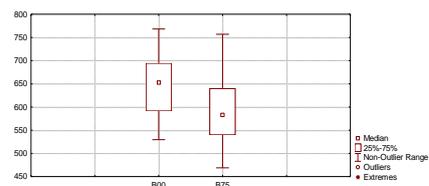


Módulo de rutura (Kg/cm²)

2012

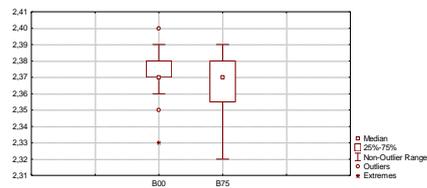


2013

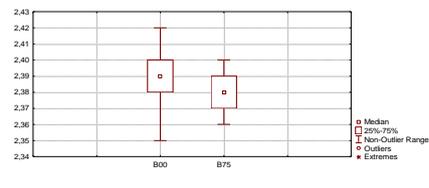


Densidade aparente

2012

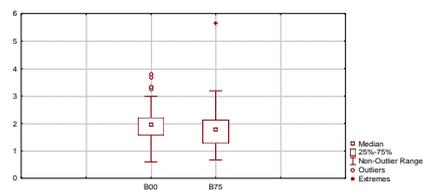


2013



ΔE

2012



2013

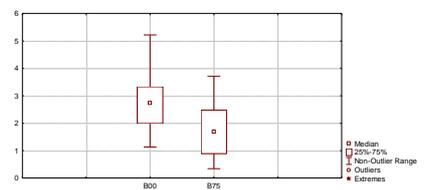


Figura A.VI.5 - Box plot referentes aos ensaios realizados às pastas cerâmicas, para 2012 e 2013.

Anexo VII

Limites Pro-Trace

Composto	Nome	Min. LLD (ppm)
Sc	Escândio	3,0
V	Vanádio	2,8
Cr	Crômio	2,0
Mn	Manganésio	5,6
Co	Cobalto	4,5
Ni	Niquel	2,0
Cu	Cobre	2,8
Zn	Zinco	1,3
Ga	Gálio	0,9
Ge	Germânio	1,0
As	Arsênio	4,1
Se	Selênio	0,8
Br	Bromo	0,8
Rb	Rubídio	0,6
Sr	Estrôncio	0,7
Y	Ítrio	0,9
Zr	Zircônio	0,8
Nb	Nióbio	0,8
Mo	Molibdênio	0,8
Ag	Prata	5,0
Cd	Cádmio	3,9
Sn	Estanho	3,0
Sb	Antimônio	4,2
Te	Telúrio	6,3
I	Iodo	6,6
Cs	Césio	4,8
Ba	Bário	6,9
La	Lantânio	10,1
Ce	Cério	10,9
Nd	Neodímio	6,0
Sm	Samário	6,4
Yb	Íterbio	5,5
Hf	Hafnio	4,1
Ta	Tântalo	3,9
W	Tungstênio	3,7
Hg	Mercúrio	NC
Tl	Tálio	2,1
Pb	Chumbo	1,7
Bi	Bismute	1,5
Th	Tório	2,5
U	Urânio	1,2

