



UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E ENGENHARIAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

SUELLEN CRISTINA BORBA

**ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO FELDSPATO PELO FILITO DA
REGIÃO DE MARABÁ EM FORMULAÇÕES DE PORCELANATO**

MARABÁ – PA

2016

SUELLEN CRISTINA BORBA

**ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO FELDSPATO PELO FILITO DA
REGIÃO DE MARABÁ EM FORMULAÇÕES DE PORCELANATO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de
Engenharia de Materiais da
Universidade Federal do Sul e Sudeste
do Pará em cumprimento às exigências
para obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia de Materiais, sob
orientação do Prof. Dr. Adriano Alves
Rabelo.

MARABÁ – PA

2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca II da UNIFESSPA. CAMAR, Marabá, PA

Borba, Suellen Cristina

Estudo da substituição parcial do Feldspato pelo Filito da região de Marabá em formulações de Porcelanato / Suellen Cristina Borba; orientador, Adriano Alves Rabelo. — 2016.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Campus Universitário de Marabá, Instituto de Geociências e Engenharias, Faculdade de Engenharia de Materiais, Curso de Engenharia de Materiais, Marabá, 2016.

1. Cerâmica (Tecnologia). 2. Cerâmica - Indústria. 3. Feldspato. 4. Filito. 5. Porcelanato. I. Rabelo, Adriano Alves, orient. II. Título.

CDD: 22. ed.: 666.3098115

SUELLEN CRISTINA BORBA

**ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO FELDSPATO PELO FILITO DA
REGIÃO DE MARABÁ EM FORMULAÇÕES DE PORCELANATO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará em cumprimento as exigências para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

DATA DA AVALIAÇÃO: 29 de abril de 2016

CONCEITO: _____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo
(FEMAT – IGE – UNIFESSPA – Orientador)

Prof. Dr. Elias Fagury Neto
(FEMAT – IGE – UNIFESSPA – Membro)

Msc. Eng. Thais Cristina Caldas
(SINOBRAS S/A – Membro Externo)

Dedico este trabalho a minha mãe, meu pai e meus irmãos que independente da distância sempre estiveram comigo me apoiando na realização deste sonho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me capacitou de sabedoria e discernimento para chegar onde estou.

Agradeço aos meus pais que me apoiaram e incentivaram diversas vezes, mesmo com a distância que nos separava.

Aos meus avós que sempre me orientaram e confortaram com sua sabedoria.

Ao Túlio Alves dos Santos, pela paciência, compreensão, carinho e conhecimentos concedidos durante esta fase universitária.

Aos meus colegas da FEMAT 2011, obrigada pela paciência.

Aos meus amigos do “Só a Nata da FEMAT” por todas as risadas e companheirismo. Valeu Galera!

Ao meu orientador Adriano Alves Rabelo pela paciência durante o desenvolvimento deste trabalho.

“O coração do homem dispõe o seu caminho, mas é o Senhor que dirige seus passos”.

Provérbios 16:9.

RESUMO

A indústria de revestimento cerâmico no Brasil é emergente tanto no âmbito de produção como de consumo. A produção concentra-se principalmente na região sul, sudeste e nordeste devido à facilidade de obtenção das matérias primas, necessárias para a fabricação do porcelanato. Visando esta produção na região norte do país, propôs-se o estudo de substituição parcial do feldspato por filito branco da região de Marabá, e desta forma viabilizar economicamente a fabricação de porcelanato nesta região. Para a realização do estudo proposto foi selecionada uma formulação padrão e dela originaram-se três formulações onde promoveu-se a substituição parcial do feldspato pelo filito em proporções de 25, 50 e 75%. Estas formulações, após passarem pelas etapas de moagem, homogeneização e conformação foram sinterizadas utilizando patamar de queima de 05 min nas temperaturas 1175, 1200 e 1225°C. Após passar pela etapa de sinterização, os corpos de prova foram submetidos a ensaios tecnológicos e mecânicos para avaliar se o produto final apresentou conformidade à norma técnica.

Palavras-chave: Revestimento cerâmico, porcelanato, filito, fase vítrea.

ABSTRACT

The ceramic coating industry in Brazil is emerging both in the scope of production and consumption. The production is concentrated mainly in the southern region, southeast and northeast, mainly due to the ease of obtaining the necessary raw materials for the manufacture of porcelain. Aiming to the production in the northern region of the country, we proposed the study of partial replacement of feldspar by the white phyllite from Marabá, and thus the economically viable manufacturing of porcelain in the region. To carry out the proposed study we selected a standard formulation and it originated three other formulations which promoted the partial replacement of feldspar by phyllite in 25%, 50% and 75% proportions. Such formulations, after passing through the grinding, homogenising and shaping steps they were sintered using the firing threshold of 05min at temperatures of 1175, 1200 and 1225°C. After sintering, the samples were subjected to technological and mechanical tests to assess whether the final product was pursuant with the technical standard.

Palavras-chave: Ceramic coating, porcelanato, phyllite, glassy phase.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01: Principais consumidores mundiais de revestimento cerâmico.	16
Figura 02: Principais produtores mundiais de revestimento cerâmico.	16
Figura 03: Fluxograma simplificado do processamento do caulim.	26
Figura 04: Fluxograma da metodologia adotada.	33
Figura 05: Análise mineralógica da amostra de feldspato.	38
Figura 06: Análise mineralógica da amostra de filito.	38
Figura 07: Curva termodiferencial /termogravimétrica da amostra de filito.	41
Figura 08: Corpos de prova sinterizados: a) Temperatura 1175°C, b) Temperatura 1200°C e b) Temperatura 1225°C.	42
Figura 09: Curva de gresificação da F1 sinterizada em temperaturas de 1175°C, 1200°C e 1225°C.	43
Figura 10: Curva de gresificação da F2 sinterizada em temperaturas de 1175°C, 1200°C e 1225°C.	44
Figura 11: Curva de gresificação da F3 sinterizada em temperaturas de 1175°C, 1200°C e 1225°C.	44
Figura 12: Curva de gresificação da F4 sinterizada em temperaturas de 1175°C, 1200°C e 1225°C.	45
Figura 13: Curvas de absorção de água das formulações nas temperaturas de 1175°C, 1200°C e 1225°C.	45
Figura 14: Gráfico de porosidade aparente das formulações nas temperaturas de 1175°C, 1200°C e 1225°C.	46
Figura 15: Gráfico de densidade aparente das formulações nas temperaturas de 1175°C, 1200°C e 1225°C.	47
Figura 16: Gráfico de módulo de ruptura à flexão das formulações nas temperaturas de 1175°C, 1200°C e 1225°C.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Propriedades físicas dos porcelanatos segundo a NBR 15463: 2013.	17
Tabela 02: Faixa de composição química das formulações típicas de porcelanato.	19
Tabela 03: Composição mineralógica.....	21
Tabela 04: Composição em peso das formulações de porcelanato utilizadas.....	32
Tabela 05: Análise química das amostras de feldspato, filito branco e argila.....	39
Tabela 06: Propriedades tecnológicas das formulações de porcelanato sinterizadas em temperaturas de 1175°C, 1200°C e 1225°C.	42

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3	REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1	REVESTIMENTO CERÂMICO.	15
3.2	PORCELANATO.....	16
3.3	MATÉRIAS PRIMAS.....	18
3.3.1	Argila	19
3.3.2	Feldspato	20
3.3.3	Filito branco	22
3.3.4	Caulim <i>in natura</i>	23
3.3.5	Quartzo	27
3.4	ETAPAS DE PRODUÇÃO DO REVESTIMENTO CERÂMICO	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1	MATERIAIS.	31
4.2	METODOLOGIA.	31
4.3	ANÁLISES MINERALÓGICA, QUÍMICA E TÉRMICA.	33
4.3.1	Análise Mineralógica	34
4.3.2	Análise Química	34
4.3.3	Análise Térmica	34
4.4	ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICA E MECÂNICA.	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.	37
5.1.1	Análise Mineralógica	37

5.1.2	Análise Química.....	38
5.1.3	Análise Térmica.....	40
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO SINTERIZADO.....	41
5.2.1	Absorção de água e retração linear de queima	43
5.2.2	Porosidade aparente.....	45
5.2.3	Densidade aparente.....	46
5.2.4	Módulo de ruptura à flexão.....	47
6	CONCLUSÕES	49
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	50
	REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

O uso dos produtos cerâmicos ocorre a desde o início da existência do ser humano, destacando-se pelas características técnicas, funcionais e com o passar do tempo destacou-se também pelas características estéticas, sendo utilizadas como artigos de decoração. Com o desenvolvimento de novos conhecimentos, tecnologias e a necessidade de produtos inovadores, que atendessem as expectativas do consumidor e de diversos setores industriais, a produção cerâmica foi se desenvolvendo cada vez mais.

Um dos produtos que surgiram do desenvolvimento da cerâmica com o intuito de atender expectativas do consumidor foi o revestimento cerâmico, que no Brasil, está entre as cinco maiores potências no âmbito mundial de produção e consumo.

Dentre os diversos tipos de revestimentos cerâmicos que existem no mercado, pode-se destacar o porcelanato que teve origem no antigo “clinker” alemão, tendo a produção retomada nos anos 60 na Itália (BAUCIA, 2010).

A versatilidade para aplicação do porcelanato é devida as excelentes características estéticas e técnicas, podendo ser citada a baixa absorção de água exigida, elevada resistência mecânica, ao ataque químico, congelamento e outras características que possibilitam a aplicação em diversos ambientes, tanto externos como internos.

Na massa do porcelanato são utilizadas matérias primas bastante conhecidas na produção de cerâmicas tradicionais, com a diferença de ser exigida a pureza e alta homogeneidade da mesma. Dentre essas matérias primas pode-se citar a argila, caulim, quartzo, feldspato e filito.

A pureza e escolha da matéria prima ideal além ser relacionada com as características técnicas exigidas, também tem relação com a obtenção de produtos de coloração clara, sendo esta uma exigência de mercado para o porcelanato técnico, que não passará pela etapa de esmaltação. Por sua vez, na produção do porcelanato esmaltado possibilita-se a utilização de matérias primas alternativas, uma vez que este sofrerá a cobertura por uma camada de esmalte, podendo assim ser produzido de forma mais econômica e comercializado com diferentes colorações, proporcionando características estéticas diferenciadas.

A produção de porcelanato esmaltado comparando diferentes proporções de matérias primas para proporcionar formulações que atendam as necessidades deste

produto viabilizando economicamente a produção do mesmo vem sendo abordado por diferentes autores como Baucia (2010) e Pinheiro (2013) e, além destes fatores também existe a preocupação com as características estéticas do produto final como abordado por Conserva (2012).

Assim, este trabalho visou apresentar formulações decorrentes da substituição parcial do fundente Feldspato pelo Filito branco da região de Marabá-PA, que também possui características fundentes, atendendo às características técnicas exigidas, de forma a viabilizar economicamente a produção de porcelanatos esmaltados na região do Pará.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Substituir o feldspato pelo filito branco da região de Marabá-PA em massas de revestimento cerâmico, de forma a verificar seu desempenho e corroborar a possibilidade de produção desta cerâmica em Marabá e região.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização das matérias primas utilizadas (Análise térmica, química e mineralógica);
- Estabelecer formulações para o desenvolvimento do revestimento cerâmico.
- Avaliar o desempenho das formulações, de acordo com o teor de filito utilizado, a partir das seguintes técnicas: absorção de água, retração linear, densidade aparente, porosidade aparente e módulo de ruptura a flexão em 3 pontos;

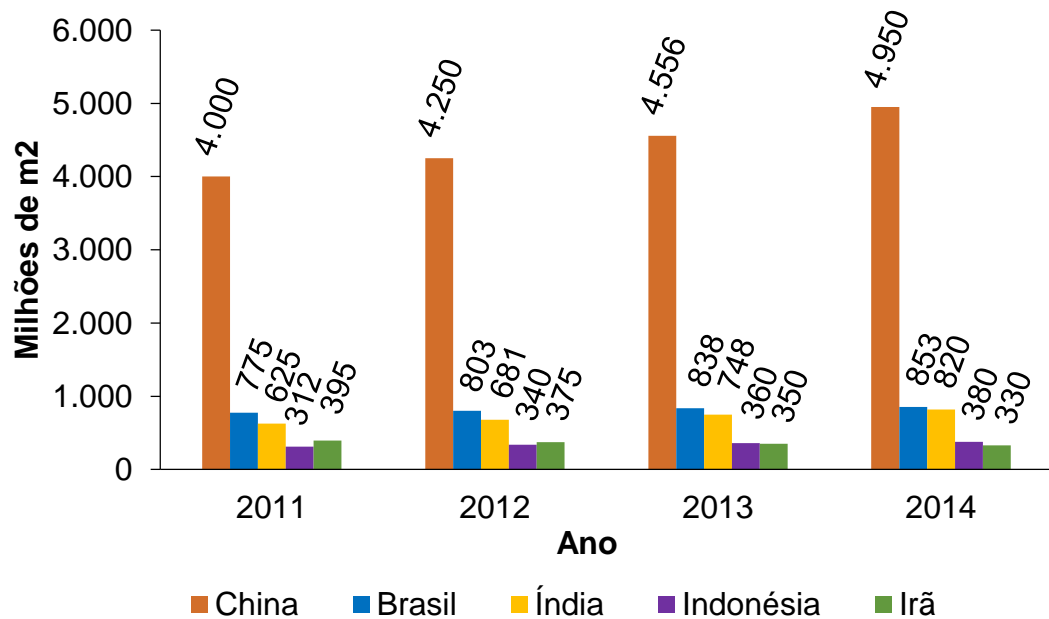
3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 REVESTIMENTO CERÂMICO.

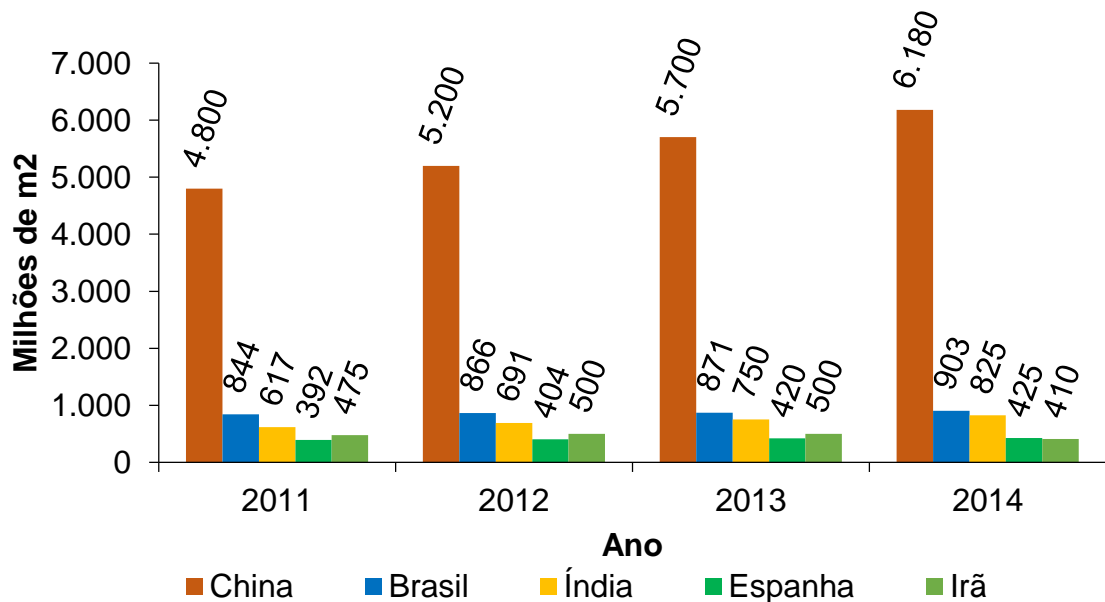
Segundo a NBR 13816:1997 revestimento cerâmico é o conjunto formado pelas placas cerâmicas, pela argamassa de assentamento e pelo rejunte. Na mesma norma encontra-se a definição de placas cerâmicas para revestimento que é um material composto de argila e outras matérias primas inorgânicas, geralmente utilizadas para revestir pisos e paredes, que podem ser conformadas por extrusão ou por prensagem, sendo ou não esmaltadas (NBR 13816, 1997).

Segundo a ANFACER (Associação Nacional de Fabricantes de Cerâmica para Revestimento, Louças sanitárias e Congêneres), o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de revestimento cerâmico no mundo, estes dados podem ser observados nas Figuras 01 e 02 (ANFACER, 2016). Na mesma medida, cresce a utilização da cerâmica no Brasil para revestir pisos e paredes de todos os espaços internos da casa, assim como espaços externos. A produção é concentrada em algumas regiões. Na região Sul a cidade de Criciúma-SC tem reconhecimento como polo internacional e concentra as maiores empresas brasileiras. Na região Sudeste, no estado de São Paulo, a produção está distribuída em Mogi Guaçu e Santa Gertrudes. As empresas da capital e Mogi Guaçu produzem com tecnologia Via Úmida, enquanto em Santa Gertrudes a tecnologia utilizada pela maioria das empresas é Via Seca, que se torna atraente principalmente pela redução de aproximadamente 40% do consumo de energia térmica derivado da etapa de atomização (MELCHIADES, 2012).

O Nordeste brasileiro pode tornar-se um polo em futuro próximo, devido às condições favoráveis de existência de matéria-prima, energia viável e um mercado consumidor em desenvolvimento, além de boa localização geográfica para exportação (ANFACER, 2015).

Figura 01: Principais consumidores mundiais de revestimento cerâmico.

Fonte: (ANFACER, 2015)

Figura 02: Principais produtores mundiais de revestimento cerâmico.

Fonte: (ANFACER, 2015)

3.2 PORCELANATO.

A raiz etimológica do nome porcelanato vem do termo porcelana, que denomina um material cerâmico nobre. O porcelanato é formulado com base nas

composições triaxiais obtidas a partir de cauim, feldspato e quartzo, originando uma massa extremamente compacta (RINCÓN, 2001).

Desenvolvido no final de 1970, como um produto destinado a ambientes e aplicações específicas, o porcelanato manteve-se a margem do vertiginoso crescimento da indústria italiana, até o ano de 1990. A partir de então o porcelanato, devido aos constantes avanços e inovações nos processos e equipamentos incorporados, expandiu-se para além da Itália (SILVA, 2010).

Com a finalidade de elevar a qualidade dos produtos disponíveis no mercado e suprir as necessidades e expectativas dos clientes, o Brasil, no ano de 2007, foi pioneiro na implementação de uma norma específica para o porcelanato, a NBR 15463, tornando mais exigente as características necessárias para a utilização do termo porcelanato (BAUCIA, 2010).

Na Tabela 01 pode-se observar as propriedades físicas exigidas para porcelanatos segundo a NBR ABNT 15463: 2013.

Tabela 01: Propriedades físicas dos porcelanatos segundo a NBR ABNT 15463: 2013.

Propriedades físicas		Técnico	Esmaltado
Absorção de água	Média	≤ 0,1 %	≤ 0,5 %
	Individual (máx.)	0,2 %	0,6 %
Módulo de resistência à flexão	Média	≥ 45 MPa	
	Individual (min.)	42 MPa	

Fonte: NBR ABNT 15463: 2013.

O porcelanato é um produto de revestimento que combina características estéticas com alta técnica, o que o torna indicado para ambientes de alto tráfego como escolas, hospitais, shopping centers, supermercados, indústrias e câmaras frigoríficas, dentre outros. Devido as suas características e versatilidade na combinação de cores é especialmente indicado para ambientes residenciais onde o efeito estético é um requisito importante (HECK, 1996).

Inicialmente o porcelanato surgiu sem a camada de esmalte, mas hoje pode ser encontrado com ou sem a mesma, caracterizando-se assim como um produto de grande versatilidade e alto valor agregado. Este produto, na versão não esmaltada, pode passar por etapas de polimento, que conferem a superfície do produto alto brilho, assemelhando-se aos mármore e granitos comercializados, em relação aos

quais tem preços de venda mais baixos, mesmo sendo dotados de características técnicas superiores. Uma vez aplicado apresenta características de boa resistência da superfície ao ataque químico de ácidos, exceto o fluorídrico e seus derivados, impermeabilidade e resistência ao congelamento. Na versão esmaltada alia a variedade de cores e efeitos estéticos, com as vantagens da superfície esmaltada relacionadas à facilidade de limpeza com as elevadas propriedades mecânicas do porcelanato (SILVA, 2010).

Devido à versatilidade do porcelanato esmaltado aliada às excelentes características técnicas do mesmo, a utilização de matérias primas com teores de íons cromóforos foi permitida. Os íons cromóforos conferem coloração escura à massa cerâmica. Em geral a composição química das formulações de massas cerâmicas devem possuir teores menores que 1,5% de Fe_2O_3 e 1,0% de TiO_2 , sendo o óxido de ferro o principal agente cromóforo pois está presente principalmente em argilas e filitos (CONSERVA, 2012).

3.3 MATÉRIAS PRIMAS.

A escolha das matérias primas a serem utilizadas na produção de revestimento cerâmico do tipo porcelanato deve ser realizada com base nas características de cor, propriedades requeridas ao produto final, estabilidade e outras características inerentes ao processo de fabricação. Essas características podem ser analisadas com base nas análises química e mineralógica, realizadas antes do estudo das formulações.

A composição das formulações derivam do sistema triaxial das composições utilizadas para a fabricação de porcelanato e devem ser adaptadas em virtude das particularidades de cada matéria prima. A composição de matérias primas fundentes para este tipo de cerâmica é elevada, tendo em vista o elevado grau de densificação requerido (CONSERVA, 2012).

A Tabela 02 apresenta os intervalos dos teores utilizados na composição química das formulações típicas de porcelanato.

Tabela 02: Faixa de composição química das formulações típicas de porcelanato.

Matérias primas	Porcelanato Técnico (%)	Porcelanato Esmaltado (%)
Argilas	20 – 40	20 – 40
Caulim	15 – 30	-
Quartzo	0 – 20	0 – 15
Feldspato	30 – 50	15 – 30
Silicato de Zircônio	0 – 5	-
Filitos	-	30 – 50
Talco	0 – 3	3 – 8

Fonte: CONSERVA, 2012

Na formulação da massa de revestimento cerâmico foram utilizadas matérias primas cerâmicas constituídas por minerais argilosos, como argila, filito e caulim, e não argilosos que estavam presentes no feldspato e quartzo. As características plásticas ou não da massa cerâmica é definida pela proporção de cada um destes minerais, quanto maior o teor de minerais argilosos, mais plástica a massa, já o teor elevado de minerais não argilosos reduz a plasticidade da massa de revestimento cerâmico.

3.3.1 Argila.

O conhecimento da argila a ser empregada para produção de revestimento cerâmico é de extrema importância, uma vez que os constituintes desta matéria prima definem o tipo de argila e como a mesma irá influenciar o produto final.

O termo argila denomina um material natural de textura terrosa ou argilácea e de granulometria fina com partículas de forma lamelar ou fibrosa, constituído essencialmente de argilominerais, matéria orgânica e outras impurezas, que manifesta um comportamento plástico quando misturado com uma quantidade limitada de água. São resultantes da hidratação de silicatos de alumínio, ferro e magnésio. Utiliza-se também este termo para classificar as partículas com granulometria inferior a 2 μ m (PINHEIRO, 2013).

Um dos principais constituintes das argilas são os argilominerais, estes são silicatos hidratados de alumínio constituídos por camadas de tetraedros de SiO₂ (sílica) e octaedros de alumínio, que apresentam-se de forma intercalada em

proporções de 1:1, 2:1 e/ou mistas. Estes minerais integram um grupo complexo e vagamente definido de hidrossilicatos, sendo classificados como materiais terrosos de alta plasticidade, finamente cristalinos ou amorfos, contituídos essencialmente por alumínio, além de ferro, magnésio e outras impurezas (SENNA, 2003). Os argilominerais mais comuns são a caulinita, a illita e a montmorilonita, sendo possível encontrar em algumas argilas haloisitas, cloritas, sepiolitas e paligorsquitas (CONSERVA, 2012).

A plasticidade em presença de água é resultante das forças de atração entre as finas partículas de argilominerais e a ação lubrificante da água entre as camadas, facilitando assim o deslizamento das placas. A clivagem definida facilita a orientação das moléculas de água em relação às partículas argilominerais contribuindo com a plasticidade. Além desta propriedade, a presença de argilominerais confere à mistura de argila e água resistência mecânica, retração linear de secagem e compactação. (SANTOS, 1975).

As argilas para a produção de porcelanato são, normalmente, plásticas e são compostas de caulinita e outros argilominerais subordinados (illita e esmectita), com variável conteúdo de quartzo, feldspato, micas e matéria orgânica. Na composição da massa, as argilas, tem a função de dar coloração clara na queima, fornecer plasticidade e características ligantes à massa cerâmica, fornecer propriedades reológicas facilitando a fluidez, conferir com as próprias características fundentes uma boa densidade na queima e dar ótima resistência mecânica nos produtos finais. A cor de queima clara deve-se aos baixos teores de ferro e outros elementos corantes, além de teores consideráveis de caulinita característica esta que tornam essas argilas escassas. Devido a essa escassez, para a produção do porcelanato são utilizadas misturas de vários tipos de argilas (plásticas, não plásticas, com alto teor de caulinita, ou mais ricas em materiais argilosos), de forma que a massa alcançada confira as características físicas necessárias para um produto final de qualidade (ARAÚJO, 2009).

3.3.2 Feldspato.

O nome feldspato vem do alemão *feld* = campo + *spath* = pedra e refere-se a um grupo de minerais de aluminossilicato do tipo AB_4O_8 (A= Ca, Na, K e B= Al, Si), com uma relação de Si:Al que variam de 3:1 a 1:1. Constituem 60% da crosta

terrestre e geralmente são brancos ou claros, com boa clivagem. A literatura sobre os feldspatos constitui uma grande porcentagem da documentação sobre mineralogia pelo fato deste mineral ocorrer em todos os principais tipos de rochas, mas principalmente nas ígneas, o que torna bastante difícil a quantificação de suas reservas. Na classificação das rochas ígneas da IUGS (União Internacional de Ciências Geológicas), o feldspato é dividido em dois grupos: o feldspato alcalino e o feldspato plagioclásio. Os feldspatos alcalinos incluem ortoclásio, microclina, sanidina, anortoclásio e os de duas fases misturadas entre si, chamadas de pertitas. O feldspato plagioclásio inclui membros da série da solução sólida de albita-anortita. A albita é um feldspato alcalino, bem como um feldspato plagioclásio (LIRA, 2013).

Os pegmatitos são definidos como rochas onde os minerais atingem grandes dimensões, em geral são corpos tabulares compostos por feldspato, mica e quartzo. Estas rochas são consideradas a principal fonte de feldspato, devido aos seus grandes cristais, pureza e abundância. Os principais estados produtores de feldspato são Paraná, Santa Catarina, São Paulo, Minas Gerais e Paraíba (LUZ, 2008).

O aspecto ótico e as cores decorrem da existência de grandes volumes de vazios em sua estrutura, o que permite a ocorrência de vários elementos nestes sítios. Os potássicos (ortoclásios) costumam ser róseos e os cálcicos ou sódicos (plagioclásios) brancos. A microclina e o ortoclásio são feldspatos potássicos (KAlSi_3O_8). A albita constitui um feldspato sódico ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – designada Ab) e o feldspato cálcico é denominado anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – designada An) (BARBATO, 2008) (FELDSPAR, 2010). A composição mineralógica dos membros da série dos plagioclásios pode ser observada na Tabela 04.

Tabela 03: Composição mineralógica.

Nome	% $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (%Ab)	% $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (%An)
Albita	100-90	0-10
Oligoclase	90-70	10-30
Andesina	70-50	30-50
Labradorita	50-30	50-70
Bytownita	30-10	70-90
Anortita	10-0	90-100

Fonte: PEREZ, 2008.

O feldspato na massa de porcelanato desempenha papel de fundente proporcionando as primeiras fases líquidas durante a queima, sendo estas, responsáveis pelo processo inicial de densificação, que contribui para a redução da porosidade na cerâmica de revestimento. A fusibilidade e a redução de eutéticos com outros elementos presentes possibilitam atingir a gresificação mesmo a temperaturas relativamente baixas, que são características dos minerais feldspáticos (BIFFI, 2002).

A escolha do feldspato deve ser realizada analisando as fases principais, fases secundárias, impurezas e granulometria desta matéria prima.

3.3.3 Filito branco.

O filito cerâmico, também denominado filito branco, leucofilito ou apenas filito, é uma rocha metassedimentar muito fina constituída basicamente de sericita, caulinita e quartzo, que se apresenta na natureza com texturas e cores claras (cinza, branca, rósea). Os filitos possuem um conteúdo de álcalis da ordem de 7%, dando-lhes características fundentes, sendo geralmente frágeis e de fácil moagem. Devido à sua natureza química e mineralógica, o filito possui propriedades tanto dos materiais plásticos como dos não plásticos podendo desse modo compor até 50% de muitas massas cerâmicas do processo via úmida. A coloração desta matéria prima sofre modificações em relação a temperatura a que são expostas. Durante a queima em temperatura de 950°C o filito adquire coloração de rósea e cor cinza com tonalidades esverdeadas após a queima a 1250°C. Esta cor é um índice característico desses filitos, além da vitrificação total ou quase total que apresentam nesta temperatura, característica que os tornam úteis como fundentes em cerâmica branca. A 1450°C os filitos fundem, apresentando cor cinza escura e perda da forma original dos artefatos moldados, com o aparecimento de bolhas em seu interior (MORETO, 2006).

Deve-se ter atenção na escolha do filito a ser utilizado em formulações em que a coloração clara é almejada no produto acabado, pois em geral os filitos são acompanhados por teores relativamente elevados de Fe_2O_3 (superiores a 2,0%), limitando a utilização nestas massas cerâmicas (CONSERVA, 2012).

A utilização de filito e outros materiais alternativos em massas cerâmicas de revestimento, em substituição ao feldspato, já vem sendo bastante estudada e

aplicada na indústria cerâmica, mas é necessário avaliar as características que estes substituintes irão fornecer a microestrutura final do produto, de forma que não basta reformular a massa cerâmica baseado na composição química da relação álcalis do feldspato para álcalis do fundente (BAUCIA, 2010).

Uma vez que a atuação dos fundente está relacionada à geração de fase líquida em resposta ao aumento da temperatura de queima dos corpos cerâmicos. Com o aumento progressivo da temperatura e das fases líquidas, ocorre a diminuição da viscosidade atuante, os poros existentes vão sendo preenchidos e o corpo se densifica, possibilitando a obtenção de características como resistência mecânica e redução de absorção de água nos produtos finais.

Assim, torna-se viável o estudo da utilização parcial do filito em massas de porcelanato em substituição ao feldspato, visto que a ocorrência de filito é maior e mais econômica na região de Marabá que a ocorrência de feldspato.

3.3.4 Caulim *in natura*.

Os caulins são rochas derivadas de alterações de minerais petrográficos, constituídos essencialmente por caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e/ou haloisita, podendo apresentar ainda quartzo, mica muscovita, feldspatos, minerais de ferro e titânio em sua constituição. Em geral, existem dois tipos de caulim, um é considerado primário ou residual quando não é encontrado no local em que se formam pela ação de intemperismo ou hidrotermal sobre rochas, o outro é considerado secundário ou sedimentar, que resulta do transporte, deposição e purificação de caulins primários (SOUZA SANTOS, 1992).

Normalmente os caulins são minerais de origem residual, que derivam de rochas feldspáticas (ocorrência típica do Nordeste Brasileiro), embora em alguns casos também possam ser encontrados caulins de origem sedimentar onde o material encontra-se em seu estado mais puro (ocorrência típica no Nordeste do Pará, região amazônica ao longo do Rio Capim Caulim) (SANTOS, 2010).

Os tipos de caulim variam de acordo com suas características físicas: alvura, grau de cristalização, opacidade, viscosidade, forma das partículas, entre outras características (MODESTO, 2003).

Em geral os caulins podem ser encontrados com quantidades de impurezas consideravelmente mais baixas que as argilas, em decorrência do baixo conteúdo de

óxidos cromóforos (Fe_2O_3 e TiO_2), de modo que suas cores de queima costumam ser bem mais brancas, sendo utilizado nas cerâmicas de revestimento, em teores que variam de 10% a 15%, no qual a coloração clara é almejada (SANTOS, 2010).

Dentre as propriedades que o caulim fornece a massa cerâmica também pode-se citar a característica de que, pelo fato de possuir grande quantidade de óxido de alumínio (Al_2O_3), funciona como regulador do equilíbrio das reações durante a fase de vitrificação da massa cerâmica. A alumina também pode tomar parte na formação vítrea do tipo silico-aluminosa quando se associa a com elementos alcalinos fundentes, porém sua constituição predominante ao final da queima é como mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), que devido a sua estrutura funciona como ‘esqueleto’ dos materiais cerâmicos obtidos, contribuindo dessa forma, para o aumento da resistência mecânica (ARAÚJO, 2009).

O caulim em sua forma natural ocorre associado a diversas impurezas, não atendendo às especificações de mercado como, por exemplo, a de alvura que é uma das principais características que o caulim deve possuir para comercialização. Desta forma faz-se necessário o beneficiamento para adequá-lo ao uso industrial. O processo de beneficiamento do caulim pode ocorrer de duas formas: via seca e via úmida, sendo a primeira forma mais simples por ser realizada quando o caulim já apresenta baixo teor de quartzo, alvura e distribuição granulométrica adequada (HILDEBRANDO, 2012).

Durante o beneficiamento via seca, o caulim bruto é fragmentado e seco, em seguida é pulverizado para ser classificado por tamanho através do processo de flotação com ar, onde as partículas mais finas são conduzidas para o topo do aeroseparador por uma corrente de ar quente, havendo assim a separação de partículas por tamanho. As partículas que não atendem aos requisitos necessários para o processo via seca deverão passar pelo processo via úmida (LUZ, 2008).

As etapas do processamento via úmido do caulim pode ser observado na Figura 03. Primeiramente ocorre a dispersão e desagregamento onde o caulim bruto é transformado em polpa em agitadores móveis, através da adição de água, dispersante químico e reagentes reguladores de pH. Em seguida, a polpa de caulim é conduzida para a etapa de desareamento, que realiza a remoção de impurezas com granulometria superior a 0,25mm, utilizando tanques de sedimentação, classificadores hidráulicos ou peneiras, capazes de remover materiais como o quartzo, a mica e alguns óxidos de ferro e de titânio. Devido à exigência de baixa

variabilidade de distribuição granulométrica, por parte das indústrias consumidoras, é comum a realização da etapa de fracionamento granulométrico, que utiliza o princípio de sedimentação por gravidade ou por ação centrífuga (LUZ, 2008).

Para atender a principal característica do caulim que é a elevada alvura faz-se necessária a remoção das impurezas prejudiciais à cor branca do caulim, que ocorre via separação magnética removendo impurezas como o anatásio, o rutilo, a hematita, a mica e a pirita. Se após esta etapa o caulim não apresentar alvura adequada para uso, é necessária a remoção das impurezas remanescentes através de floculação seletiva e/ou lixiviação oxidante ou redutora da fração não magnética. A lixiviação oxidante é utilizada quando se deseja remover a matéria orgânica remanescente no caulim após a separação magnética. Na lixiviação redutora são utilizados agentes redutores enérgicos, capazes de provocar a redução do ferro presente, na forma de óxidos e/ou hidróxidos férricos, de forma que o ferro torne-se solúvel em água, podendo ser removido em uma operação de filtração. Para remover as impurezas solubilizadas durante as lixiviações, a polpa é bombeada para filtros, onde é retirada grande parte da água presente no caulim e, por consequência, o ferro reduzido ou a matéria orgânica destruída. Após a filtração, realiza-se a etapa de secagem formando “tortas”, seguida do transporte (LUZ, 2008).

zeólita do tipo Faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: Aplicação como adsorvente do autor Hildebrando (2012).

O caulim é uma importante matéria prima para as indústrias de papel, cerâmica branca, fibra de vidro, plástico, tintas, borracha, catalisadores para craqueamento de petróleo, concreto de alto desempenho e refratários. Especificamente no setor cerâmico, os caulins são utilizados em massas para cerâmica tradicional como: louça de mesa, sanitários, revestimentos cerâmicos, isoladores elétricos, esmaltes, fritas e engobes (LUZ, 2008).

3.3.5 Quartzo.

A fase estável da sílica (SiO_2) à temperatura ambiente, conhecida como quartzo- α , é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre, cerca de 12%. Ela ocorre na composição de rochas magmáticas, sedimentares e metamórficas, na forma monocristalina (quartzo hialino, ametista, citrino, etc.), na forma policristalina (quartzito, calcedônia e ágata) e amorfa (opala) (GUZZO, 2008).

O quartzo- α é também um material muito importante para várias aplicações industriais. A primeira delas consiste no emprego de areias e quartzitos como agregados para a construção civil. Em segundo lugar, o quartzo- α é usado, em graus de pureza variados, na produção de tintas, esmaltes, porcelanas, louças sanitárias, cerâmicas refratárias, vidros convencionais e sílica vítrea para a produção de prismas, filtros, lentes e fibras ópticas (GUZZO, 2008).

O quartzo pode ser adicionado à formulação cerâmica como uma matéria prima individual ou simplesmente participar da composição por ser um constituinte comum das argilas, feldspatos e filitos. O quartzo contribui para o aumento da permeabilidade e da compacidade a verde, além de promover reduções na retração de secagem. Durante a sinterização, pode permanecer inerte ou ser parcialmente dissolvido pela fase líquida formada. Este comportamento será dependente de sua granulometria, tempo, temperatura de queima e das características da fase líquida formada pela fusão das matérias primas juntamente com os fundentes da massa. A quantidade de quartzo dissolvida na fase líquida e a quantidade de quartzo livre remanescente na microestrutura podem afetar significativamente a viscosidade das

fases líquidas em altas temperaturas, bem como as tensões residuais desenvolvidas no resfriamento do produto (SILVA, 2010).

3.4 ETAPAS DE PRODUÇÃO DO REVESTIMENTO CERÂMICO

A primeira etapa da produção de revestimentos cerâmicos caracteriza-se pela seleção adequada das matérias primas de forma a atender a qualidade, exigências técnicas, estabilidade das matérias primas e estéticas requeridas no produto final. Para tal, essa escolha deve basear-se em análises químicas, mineralógicas e térmicas tendo em vista que as características finais do produto irão depender da composição química e mineralógica das matérias primas. Na formulação típica do porcelanato técnico e esmaltado, observada na Tabela 02, deve-se avaliar o teor de óxido de ferro presente na formulação, pois este oferece coloração avermelhada no produto final reduzindo a aceitação comercial do mesmo.

A moagem, segunda etapa do processamento, utiliza-se de moinhos, normalmente de bolas, para formar a barbotina que controla a granulometria da formulação e homogeneização garantindo as condições de compactação e características do produto pós-queima, já que a forma das partículas permite a obtenção de um semiacabado prensado uniformemente. A moagem pode ser realizada via úmida ou via seca: na primeira utiliza-se água com defloculante, na segunda não utiliza-se líquidos, apresentando vantagens sobre o método a úmido ao dispender custos relativamente baixos de implantação e de operação, além de menor consumo de energia.

A terceira etapa é a de atomização com finalidade de retirar grande parte da água originando grânulos compostos por aglomerados de partículas finas. As características requeridas dos grânulos são de elevada fluidez e densidade permitindo efetivo preenchimento das cavidades da prensa, além de permitir a conformações de peças grandes. Esta etapa é caracterizada por gerar um elevado gasto energético (PINHEIRO, 2013).

Na prensagem, quarta etapa do processo, ocorre a conformação de forma a reduzir a porosidade interna utilizando molde, que comparado aos outros métodos de conformação, fornece maior estabilidade dimensional no produto final. A prensagem inicia-se com o preenchimento da cavidade do molde com a massa cerâmica, em seguida realiza-se a compactação, onde a massa cerâmica sofre

compressão entre duas superfícies, com pressão específica de compactação em geral, varia de 400 a 600 Kgf/cm² (39 a 59 MPa), requerendo para esta finalidade prensas com capacidade superior a 5.000 toneladas, alcançando-se um rearranjo e parcial deformação dos grãos, permitindo uma elevada compactação do corpo cerâmico. Finaliza-se o processo com a extração da peça, devendo-se ressaltar que a variação da densidade no corpo prensado deve ser mínima para evitar deformações e desvios na ortogonalidade (SANTOS, 2012).

Após as etapas de escolha das matérias primas, dosagem da formulação cerâmica, homogeneização e prensagem os corpos de prova realiza-se a etapa de sinterização. Com base na literatura existem diferentes tipos de ciclos de queima.

No estudo realizado por Conserva (2012) utilizou-se o ciclo de queima rápido semelhante ao industrial com ciclos de aproximadamente 45 minutos em temperaturas 1110°C a 1240°C. O autor Baucia (2010) utilizou ciclo de queima com taxa de aquecimento de 10°C/min, com patamar de 10 minutos em temperaturas que variaram de 900°C a 1200°C.

Durante a queima, o corpo de prova verde apresenta comportamento diferente a cada temperatura. Na temperatura de 200°C ocorre a eliminação da água residual adsorvida na superfície da argila e eliminação da matéria orgânica, que pode ocorrer até a temperatura de 700°C. Nas temperaturas de 500°C a 600°C a argila perde as hidroxilas para formar o metacaulim de estrutura amorfa, este recristaliza a espinélio acima de 900°C, ao mesmo tempo ocorre a inversão de quartzo β a 573°C para a forma mais estável à temperaturas maiores, o quartzo α , as alterações que ocorrem a estas temperaturas são apenas estruturais, sem quebra ou formação de novas ligações. Em temperaturas próximas de 1000°C a fase líquida começa a ser formada a partir do feldspato envolvendo as partículas presentes e produzindo forças de capilaridade nos pontos de contato entre os grãos de forma a aproxima-los, com estas mudanças gera-se maior retração, menor porosidade, altera o tamanho e formato dos poros. A fase líquida incorpora componentes ao interpenetrar as partículas dissolvendo a massa de argila e atacando parcialmente os grãos de quartzo, alterando assim a composição química da fase líquida na medida que ela permeia os grãos. Ainda em temperaturas próximas de 1000°C os componentes químicos: NaO₂, CaO, MgO, TiO₂ e Fe₂O₃ podem influenciar a viscosidade da fase vítrea, cristalização e temperatura de vitrificação. Na temperatura de 1000°C a fase líquida impulsiona a nucleação e cristalização a partir

do espinélio. A 1200°C atinge a máxima densificação que contém porosidade residual, a partir desta temperatura ocorre a sobrequeima que acarreta a dilatação dos poros residuais e formação de bolhas no interior da peça (CONSERVA, 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão apresentados os procedimentos utilizados para a produção das formulações e dos corpos de prova, bem como as características físicas e mecânicas dos mesmos.

4.1 MATERIAIS.

No presente trabalho as matérias primas utilizadas para a obtenção de porcelanato esmaltado foram: filito branco, quartzo e argila, oriundos da cidade de Marabá-PA; feldspato potássico da empresa Armil Mineração do Nordeste Ltda., e caulim *in natura* fornecido pela Imerys Rio Capim Caulim situada na região nordeste do Pará.

4.2 METODOLOGIA.

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram realizados estudos preliminares utilizando as mesmas matérias-primas já citadas acima, mas com proporções diferenciadas, sendo que uma das formulações consistia na substituição total do feldspato pelo filito. A metodologia para a realização deste trabalho está apresentada na Figura 04 que contém as etapas para a obtenção dos corpos de prova. As matérias primas foram coletadas, desagregadas e secas em estufa à 100°C durante 24h. Após, foram coletadas alíquotas suficientes para realizar as análises térmica, química e mineralógica. Ainda nesta etapa de preparação foi utilizado o moinho de bolas para melhor desagregação das amostras de quartzo e filito, em seguida foi realizado o peneiramento em malha com abertura de 0,149mm (100 mesh Tyler). Com base nos resultados das análises realizadas foram estipuladas as formulações contidas na Tabela 04, que apresentam a substituição dos teores de feldspato por filito branco. A homogeneização das formulações foi realizada via úmida, em moinho de bolas, com a adição de 40% água destilada e 0,5% de silicato de sódio (defloculante) sobre o peso seco da massa. Após a homogeneização, a barbotina foi seca em estufa a 100°C, desaglomerada e peneirada em malha de 100 mesh Tyler. Em substituição ao método de granulação em atomizador, adotado pelos trabalhos e indústrias de revestimento cerâmico, esta

etapa foi realizada com umidade de 7,5% sobre a massa seca, seguida por três peneiramentos seguidos em malha com abertura de 305 μ m e após, permaneceu 24h para a completa homogeneização da umidade. Esta metodologia de granulação foi realizada com base no estudo de Zauberas (2005).

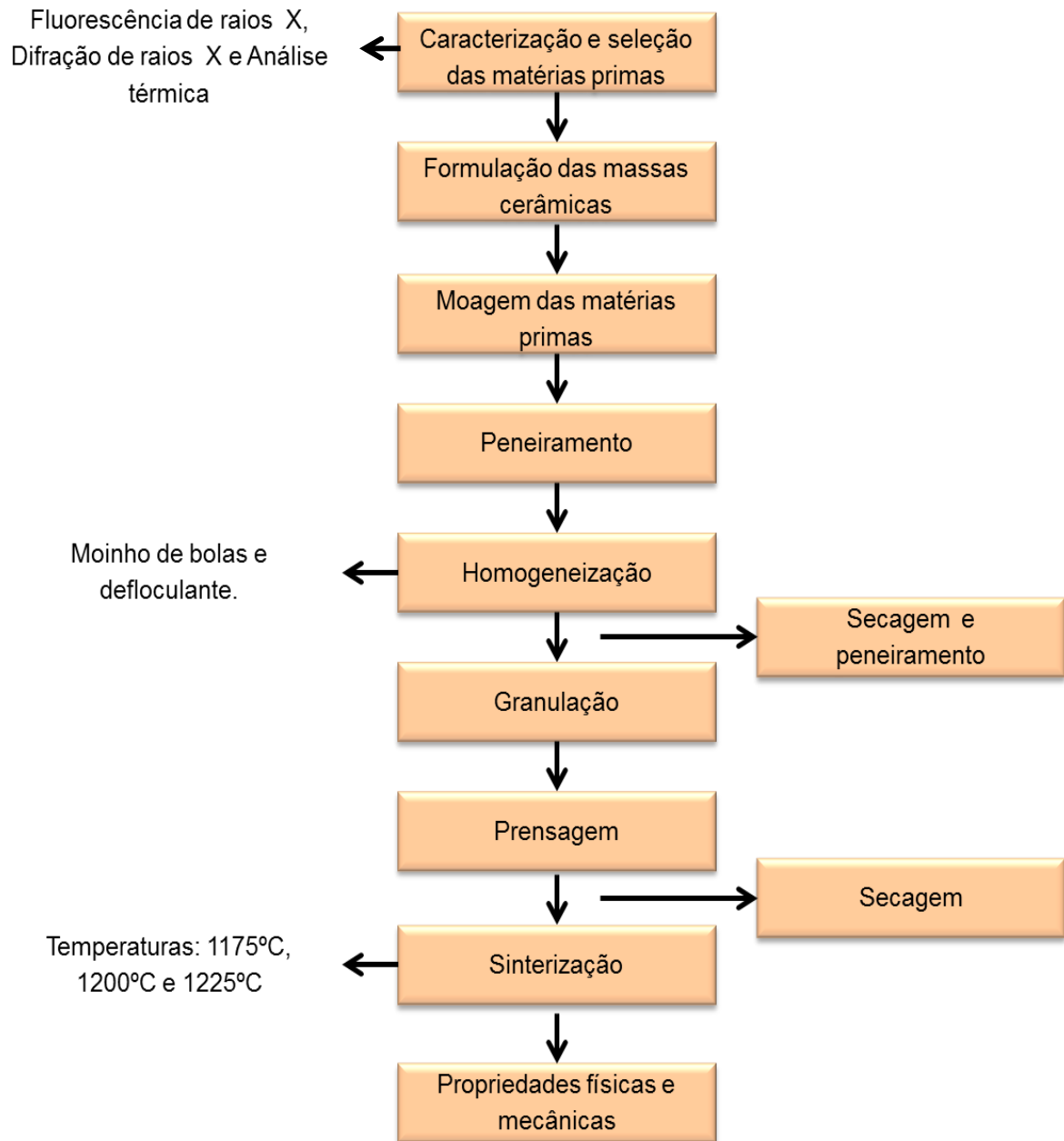
Na etapa posterior ocorreu a prensagem de 60 corpos de prova em prensa hidráulica com carga de 41 MPa e em matriz com dimensões de 60mm x 20mm x 5mm.

Seguinte à confecção dos corpos de prova, os mesmos foram secos em estufa por 24h a uma temperatura de 100°C para reduzir a umidade que foi adicionada à massa na etapa de granulação. Posteriormente, os corpos de prova foram sinterizadas em forno INTI, modelo FE 1350, em temperaturas de 1175, 1200 e 1225°C, com taxa de aquecimento de 60°C/min da temperatura ambiente até 700°C e 40°C/min de 700°C até a temperatura de queima, o patamar de queima de 05 minutos, a taxa de resfriamento foi de 50°C/min da temperatura de queima até a 600°C, 25°C/min da temperatura de 600°C até 500°C e 50°C/min de 500°C até 200°C. Os corpos de prova foram caracterizados quanto as suas propriedades físicas e mecânicas através da determinação pelos ensaios de absorção de água, retração linear de queima, densidade aparente e porosidade aparente, através do método de Arquimedes, e módulo de ruptura à flexão a três pontos, realizado na máquina universal de ensaios Emic, modelo DL10000.

Tabela 04: Composição em peso das formulações de porcelanato utilizadas.

Formulações	Argila	Caulim <i>in natura</i>	Quartzo	Filito	Feldspato
F1 (%)	18	20	07	0	55
F2 (%)	18	20	07	13,8	41,3
F3 (%)	18	20	07	27,5	27,5
F4 (%)	18	20	07	41,3	13,8

Fonte: Autor, 2016.

Figura 04: Fluxograma da metodologia adotada.

Fonte: Autor, 2016.

4.3 ANÁLISES MINERALÓGICA, QUÍMICA E TÉRMICA.

A realização e interpretação das análises químicas e mineralógicas no início do estudo são de extrema importância para servir de embasamento no estudo da formulação a ser utilizada. Com base nos resultados pode-se avaliar as características em que cada matéria prima irá fornecer ao produto final, avaliando se existe a presença de impurezas, elementos que irão alterar a coloração ou as características físicas do produto, sendo que essa última está relacionada com a

presença de alguns minerais, que durante a queima podem conceder ao produto fases prejudiciais às características almeçadas.

4.3.1 Análise Mineralógica.

A análise mineralógica da amostra de filito e feldspato foi realizada no Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais na Universidade Federal de Sergipe, em aparelho de difração de raios X marca Shimadzu, modelo LabX XRD-6000.

4.3.2 Análise Química.

As análises químicas do feldspato, argila e filito foram realizadas no Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais na Universidade Federal de Sergipe, em aparelho de fluorescência de raios X modelo S8 Tiger marca Bruker.

4.3.3 Análise Térmica.

As curvas TG/DTA foram obtidas utilizando uma termobalança da Shimadzu TG/DTA-60H sob fluxo de nitrogênio na faixa de temperatura entre 28 e 1200°C a uma razão de aquecimento de 20°C/min. A quantidade de massa utilizada neste estudo foi em torno de 5 mg. Esta análise foi realizada no Instituto de Geociências e Engenharia da Unifesspa.

4.4 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS.

Após a sinterização, medição e pesagem dos corpos de prova, os mesmos foram submetidos a ensaios que avaliaram a capacidade física e mecânica dos mesmos, a fim de classificá-los em uma classe dos revestimentos cerâmicos.

- **Absorção de água**

O primeiro ensaio realizado foi de absorção de água (AA), que determina a porcentagem de água que uma placa cerâmica tem capacidade de absorver quando em contato com umidade. Um corpo de prova com elevada compacidade apresenta

baixos valores de absorção de água, devido à reduzida presença de porosidade em sua estrutura. Para a realização deste ensaio os corpos de prova sinterizados foram pesados e submetidos ao processo de imersão em água destilada em ebulição (a uma temperatura aproximada de 100°C) durante 2 horas. Sequencialmente, tendo-se transcorrido o período exigido por norma, afere-se novamente o peso das amostras, devendo-se obter o valor da absorção de água por meio da razão entre a diferença de massa do produto úmido e seco, em relação à massa inicial dos corpos de prova, conforme descrito na norma da ABNT NBR 13818:1997. A absorção de água é determinada através da equação 01.

$$AA (\%) = \frac{Pu - Ps}{Ps} \times 100 \quad (01)$$

Ps = Peso do corpo de prova seco (g);

Pu = Peso do corpo de prova úmido (g).

- **Densidade aparente**

Este ensaio é utilizado para determinar a razão entre massa e volume da amostra, e adicionalmente é uma das formas de se determinar a porosidade. As amostras imersas em água em ebulição (a uma temperatura aproximada de 100°C), por um tempo de 2 horas, são retiradas ao concluir-se a etapa de imersão, absorvendo-se com um pano úmido o excesso de água, de modo que este não absorva a umidade dos corpos-de-prova. Em seguida, realiza-se imediatamente o procedimento de pesagem para definição de seu peso úmido. Por fim, efetua-se a pesagem das amostras imersas em água, a fim de aferir-se seu peso imerso. A última etapa consiste em aplicar a equação 02:

$$DA \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{Ps}{Pu - Pi} \quad (02)$$

Pi = Peso do corpo de prova imerso (g).

- **Porosidade aparente**

Através deste ensaio, regulamentado pela norma NBR ABNT ISO 10545-3:1997, determina-se a relação entre o volume de poros abertos do corpo-de-prova e o volume aparente do mesmo. Utilizando-se o método anterior de imersão das amostras em água, afere-se, posteriormente, a diferença entre peso úmido e peso seco, onde o resultado obtido é dividido pela diferença entre o peso úmido e o imerso, por meio da equação 03.

$$PA (\%) = \frac{Pu - Ps}{Pu - Pi} \times 100 \quad (03)$$

- **Retração Linear de Queima**

A Retração Linear de Queima baseia-se na variação dimensional, onde realiza-se a medição do comprimento das amostras, antes e após a queima, com o auxílio de um paquímetro digital com precisão de $\pm 0,01\text{mm}$. Os valores aferidos são calculados na equação 04, de acordo com a norma ABNT/NBR 13.818:1997.

$$RL (\%) = \frac{Li - Lf}{Li} \times 100 \quad (04)$$

Li = Comprimento inicial do corpo de prova (mm);

Lf = Comprimento final do corpo de prova (mm).

- **Módulo de Ruptura à Flexão**

Determinou-se a resistência mecânica dos corpos-de-prova prensados através do ensaio de ruptura a flexão em 3 pontos, com o auxílio de uma máquina de ensaios universal da Emic, modelo DL10000. O Módulo de Ruptura a Flexão foi obtido aplicando-se a equação 05.

$$MRF (MPa) = \frac{3 \times P \times L}{2 \times b \times h^2} \times 100 \quad (05)$$

P = Carga atingida no momento da ruptura (N);

L = Distância entre os apoios do corpo de prova (mm);

b = Largura do corpo de prova (mm);

h = Altura do corpo de prova (mm).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados os resultados obtidos a partir das atividades descritas no tópico materiais e métodos, organizando a explanação do assunto nos seguintes tópicos: caracterização das matérias primas e caracterização do produto sinterizado.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.

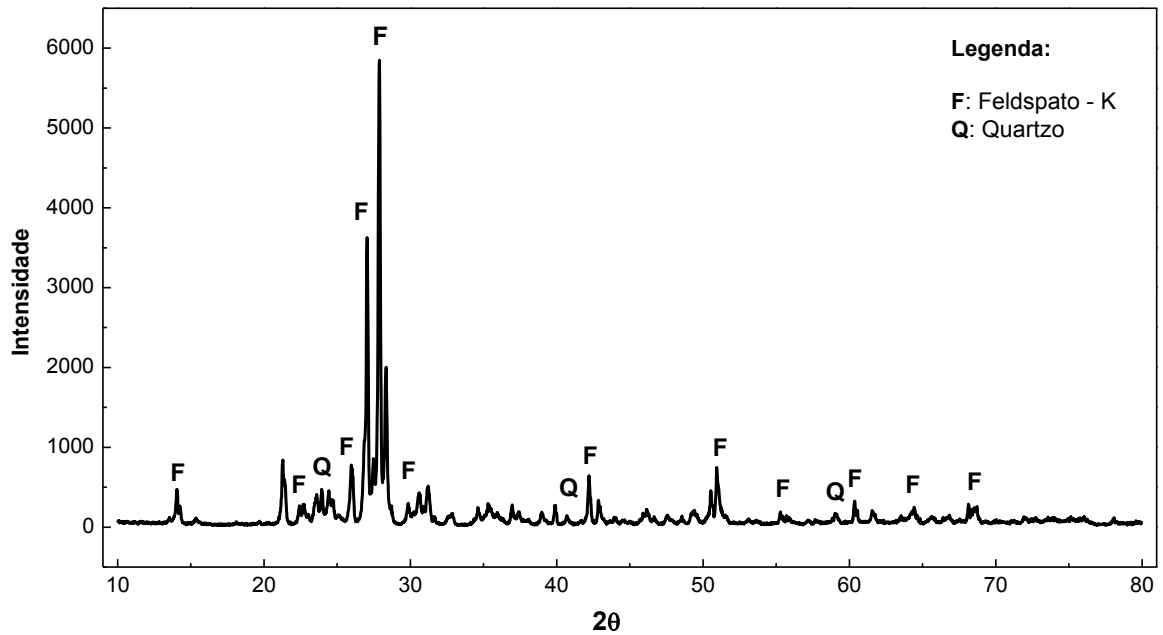
Foram realizadas as análises mineralógica, química e térmica em amostras de feldspato da empresa Armil, argila e filito branco da região de Marabá. Estes estudos foram efetuados nestas matérias primas para verificar se as mesmas poderiam ser aplicadas para a fabricação dos corpos de prova de porcelanato com a substituição parcial do feldspato pelo filito branco.

5.1.1 Análise Mineralógica.

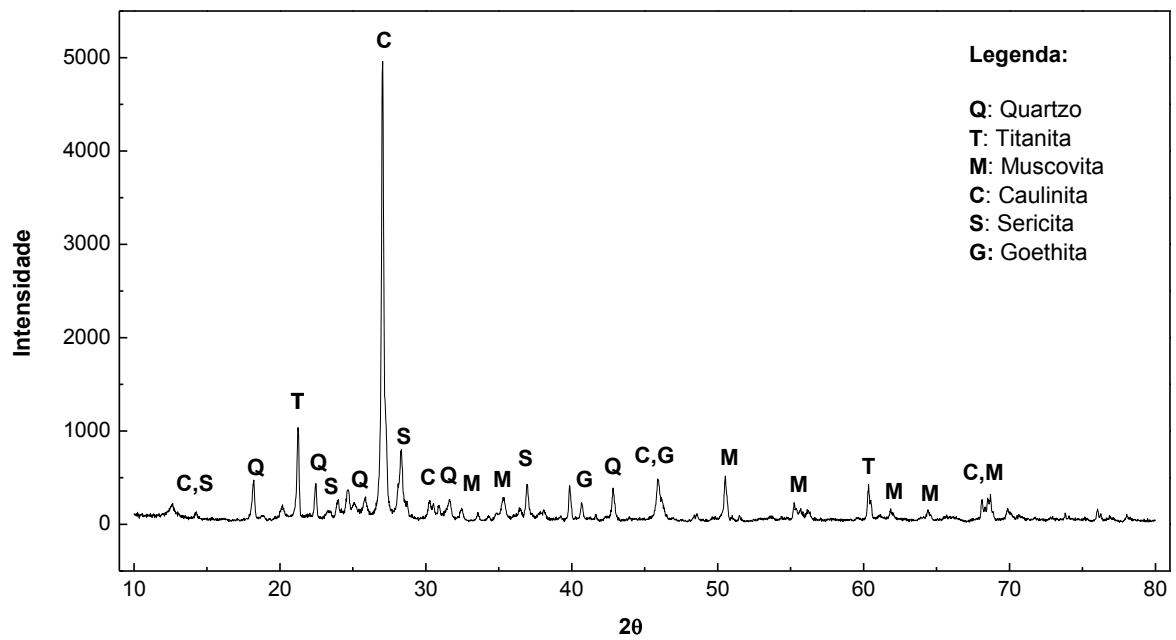
As figuras 05 e 06 apresentam os gráficos de difração de raios X das amostras de feldspato e filito, respectivamente; cada pico corresponde a um mineral que está apresentado na legenda do gráfico.

No difratograma de raios X da amostra de feldspato foram identificados em maior quantidade picos de feldspato potássico ou também denominado ortoclásio (KAlSi_3O_8) e em menor quantidade foi verificada a presença de quartzo (SiO_2).

Na Figura 06, o difratograma de raios X da amostra de filito, apresentou maior quantidade de minerais como: quartzo (SiO_2), titanita (TiO_2), muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), sericita ($\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$) e goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$). Verifica-se que dentre estes minerais, o que apresentou pico mais acentuado foi o da caulinita, mineral comum para este tipo de material, assim como o quartzo e a sericita (quartzo com caulinita).

Figura 05: Análise mineralógica da amostra de feldspato.

Fonte: Autor, 2016

Figura 06: Análise mineralógica da amostra de filito.

Fonte: Autor, 2016.

5.1.2 Análise Química.

A análise química das matérias primas permite a identificação e quantificação dos óxidos presentes em amostras. Na Tabela 05 observa-se as análises das amostras de feldspato, filito branco e argila.

Os resultados obtidos na análise química da argila e do filito branco, da região de Marabá, utilizados na formulação de porcelanato evidenciam o elevado teor de Fe_2O_3 , uma vez que, teores acima de 3% podem influenciar na coloração do produto final. A coloração apresentada pelos corpos de prova não obedece a uma proporcionalidade em razão apenas do teor de hematita (Fe_2O_3). Este fato pode ser atribuído a outros óxidos presentes nas matérias primas, como por exemplo, o TiO_2 que juntamente com óxido de ferro formam os íons cromóforos. O teor de hematita na formulação pode gerar alguns problemas no corpo de prova durante a sinterização como desprendimento de gases, bolhas e variação dimensional (ARAÚJO, 2009).

Tabela 05: Análise química das amostras de feldspato, filito branco e argila.

Óxidos	Amostras		
	Argila	Filito	Feldspato
SiO_2 (%)	64,74	63,05	67,31
Al_2O_3 (%)	26,67	20,19	18,49
Fe_2O_3 (%)	5,16	6,91	0,09
K_2O (%)	1,41	4,30	10,01
Na_2O (%)	-	1,85	4,10
TiO_2 (%)	1,28	0,90	-
MgO (%)	0,38	2,41	-
CaO (%)	0,30	0,36	-
ZrO_2 (%)	0,07	0,03	-

Fonte: Autor, 2016.

O teor de TiO_2 também deve ser controlado, uma vez que em teores superiores a 1% alteram a coloração da massa cerâmica. Com base na análise química pode-se observar que o teor de TiO_2 é baixo, não influenciando de forma significativa na coloração do produto final (PINHEIRO, 2013).

A presença de óxidos fundentes como K_2O , MgO , Na_2O e CaO , no filito e argila, oferecem características de baixo e médio fundente, respectivamente, a estas matérias primas utilizadas, totalizando 2,09% para a argila e 8,92% para o filito. Os óxidos de cálcio e de magnésio possuem característica de fundente moderado com temperaturas de queima abaixo de 1100°C , aparecendo em maior quantidade no

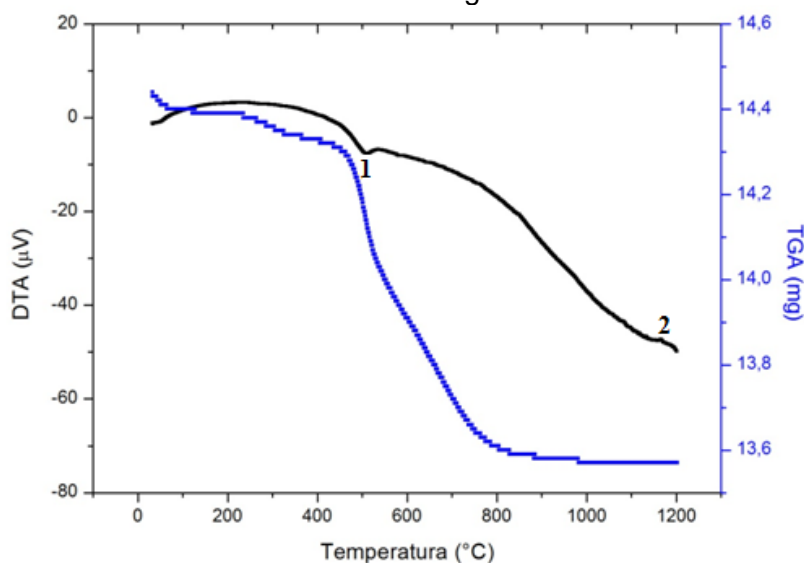
filito com 2,41% de MgO e 0,36% no CaO (ARAÚJO, 2009). Os óxidos de sódio e de potássio têm efeito fundente intenso abaixo de 1100°C. As matérias-primas que apresentam maiores teores destes óxidos são feldspato e filito, o primeiro com 10,01% de K₂O e 4,10% de Na₂O, e o segundo com 4,30% de K₂O e 1,85% de Na₂O. Também, com base nos resultados, pode-se garantir que o feldspato utilizado é potássico, considerando o teor de K₂O.

O teor de SiO₂ apresenta-se em valores elevados nas matérias-primas analisadas, sendo 64,74% na argila, 63,05% no filito e 67,31% no feldspato. A importância deste óxido em massas de porcelanato se dá pelo aumento da resistência mecânica fornecida ao produto final, uma vez que combinado com o CaO pode formar silicatos de cálcio, além de diminuir a retração da massa, pois na fase líquida comporta-se como o esqueleto do material (ARAÚJO, 2009).

5.1.3 Análise Térmica.

A Figura 07 apresenta as curvas de DTA (Análise Térmica Diferencial), representada pela curva de coloração preta, e a curva TGA (Análise Termogravimétrica), representada pela curva de coloração azul, de uma amostra de filito. Observa-se pico endotérmico em temperatura aproximada de 509°C, representado pelo número (1), associado à formação de metacaulinita amorfa (MELO, 2012). O pico, representado pelo número (2), indica uma reação exotérmica discreta na temperatura próxima de 1200°C, evidenciando a nucleação da mulita a partir da metacaulinita amorfa, já formada. A perda de massa total do processo foi de 6,7% (SILVA, 2014).

Figura 07: Curva termodiferencial /termogravimétrica da amostra de filito.



Fonte: (SILVA, 2014).

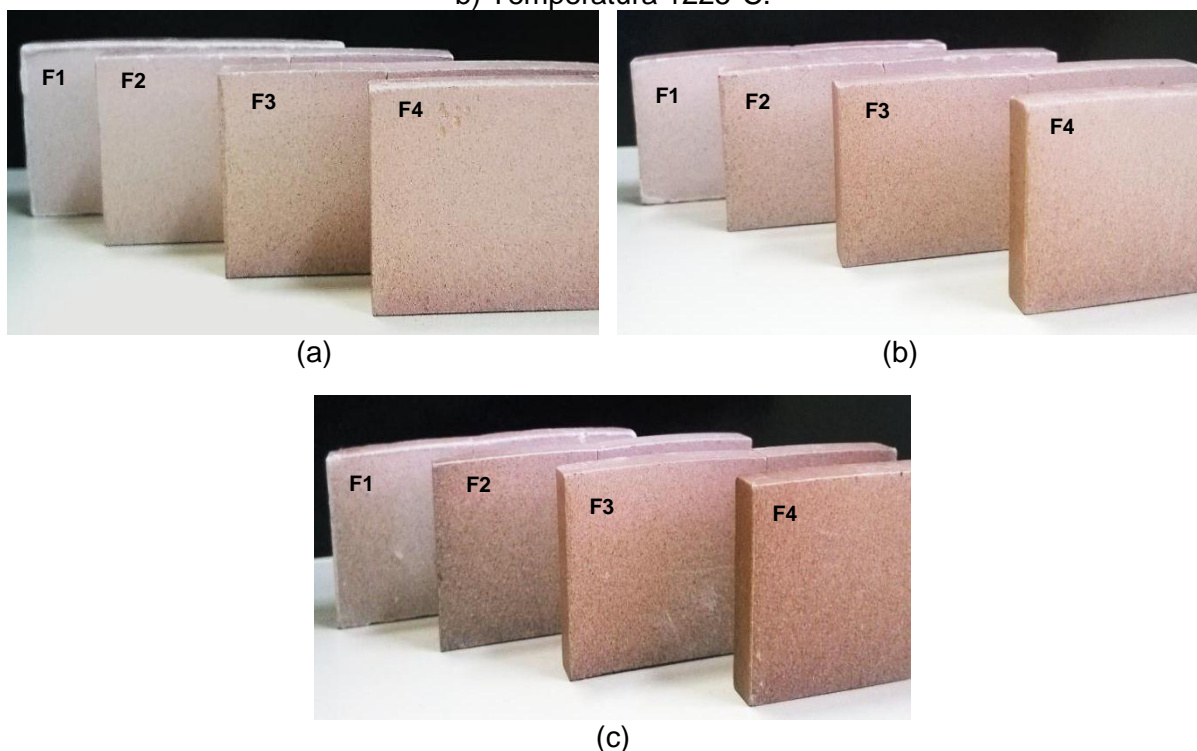
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO SINTERIZADO.

As características tecnológicas dos corpos de prova sinterizados das 4 formulações nas temperaturas de 1175°C, 1200°C e 1225°C podem ser analisadas na Tabela 06 e a coloração dos corpos de prova sinterizados pode ser observada na Figura 08. Os ensaios tecnológicos realizados para a composição da tabela foram: Absorção de água (AA); Porosidade aparente (PA); Densidade aparente (DA); Retração linear de queima (RL) e Módulo de ruptura à flexão (MRF).

Em estudo preliminar realizado com as mesmas matérias primas, mas em formulações diferenciadas, não foram atingidas as propriedades mecânicas de módulo de ruptura à flexão principalmente na formulação com substituição total do feldspato pelo filito, uma vez que esta apresentou características de cerâmica vermelha.

A Figura 08 apresenta a coloração que os corpos de prova obtiveram após a sinterização nas temperaturas de 1175°C (Figura 8-a), 1200°C (Figura 8-b), 1225°C (Figura 8-c), uma vez que todas as temperaturas obtiveram o mesmo patamar de queima. Observa-se que com o aumento da temperatura a coloração ficou mais escura, fato decorrente da presença de íons cromóforos (Fe_2O_3 e TiO_2), nas matérias primas: argila e filito, que em temperaturas mais elevadas escurecem o produto final.

Figura 08: Corpos de prova sinterizados: a) Temperatura 1175°C, b) Temperatura 1200°C e c) Temperatura 1225°C.



Fonte: Autor, 2016.

Tabela 06: Propriedades tecnológicas das formulações de porcelanato sinterizadas em temperaturas de 1175°C, 1200°C e 1225°C.

Temperatura	Formulações	AA (%)	DA (g/cm ³)	PA (%)	RL (%)	MRF (MPa)
1175°C	F1	1,12	2,43	2,72	1,88	69,20
	F2	1,51	2,45	3,70	1,18	66,22
	F3	1,47	2,50	3,67	1,95	75,96
	F4	1,97	2,51	4,95	1,42	77,91
1200°C	F1	0,87	2,43	2,11	3,25	75,05
	F2	1,07	2,36	2,51	2,85	77,23
	F3	0,39	2,35	0,92	2,28	78,21
	F4	0,50	2,45	1,22	2,79	85,57
1225°C	F1	0,32	2,41	0,77	5,44	90,03
	F2	0,46	2,35	1,08	4,91	91,80
	F3	0,53	2,27	1,20	4,14	82,90
	F4	0,86	2,46	2,12	4,05	98,64

Fonte: Autor, 2016.

5.2.1 Absorção de água e retração linear de queima

A curva de gresificação, que se caracteriza como a análise do comportamento de retração linear e da absorção de água do corpo de prova em relação à temperatura em que foi submetido, pode ser observada nas Figuras 09, 10, 11 e 12, cada gráfico representando uma formulação específica.

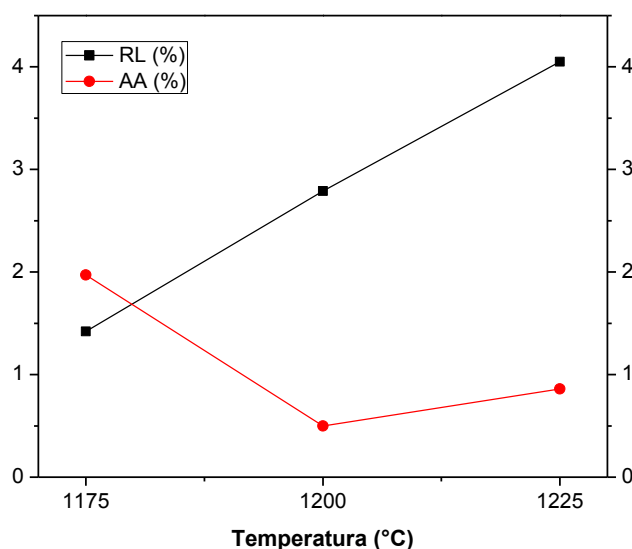
Observa-se, na Figura 10, que a menor retração foi obtida pela F2 na temperatura de 1175°C, já na maior temperatura de queima (1225°C) a formulação que obteve maior retração foi a F1 (Figura 09).

A formulação 3, sinterizada na temperatura de 1200°C (Figura 11), apresentou o melhor resultado de absorção de água e retração linear para formulações em que houve a substituição de feldspato pelo filito.

O comportamento da F4 que possui a maior substituição do feldspato pelo filito foi crescente e quase proporcional com o aumento da temperatura.

O comportamento de todas as formulações no que se refere a retração linear pode ser considerada normal, pois a crescente retração da peça com o aumento da temperatura sugere o preenchimento de espaços vazios, como porosidades, com o material presente na formulação do corpo de prova.

Figura 09: Curva de gresificação da F1 sinterizada em temperaturas de 1175°C, 1200°C e 1225°C.

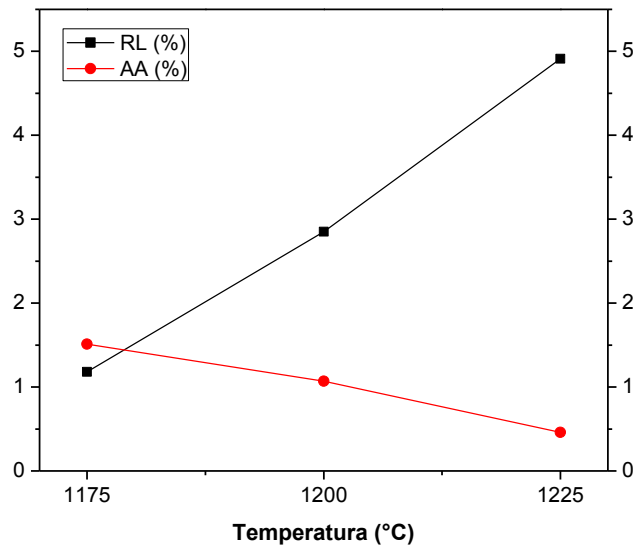


Fonte: Autor, 2016.

Segundo a norma ABNT/NBR 15463, os valores de absorção de água para porcelanatos técnicos devem ser menores que 0,1% e para os porcelanatos

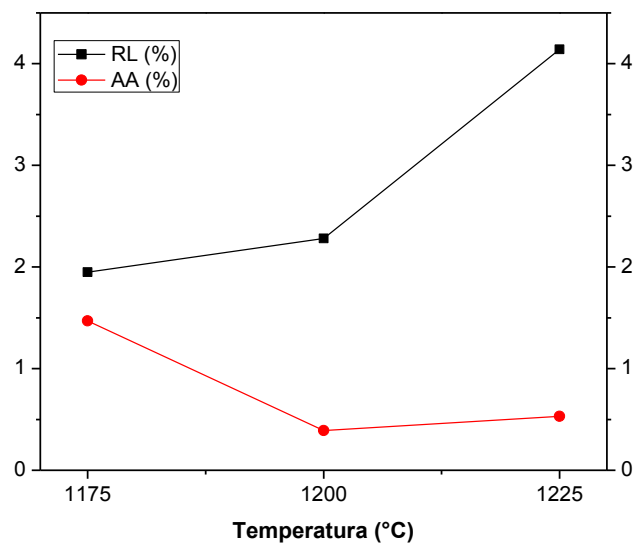
esmaltados inferiores a 0,5%. Além dos gráficos de gresificação das Figuras 09, 10, 11 e 12, o gráfico da Figura 13 apresenta apenas os resultados de absorção de água, onde se observa que a F1, formulação padrão, apresentou a menor absorção de água, no valor de 0,32%, na temperatura de 1125°C. As formulações F3 e F4, na temperatura de 1200°C e a F2 na temperatura de 1225°C apresentaram valores de absorção de água abaixo de 0,5%.

Figura 10: Curva de gresificação da F2 sinterizada em temperaturas de 1175°C, 1200°C e 1225°C.



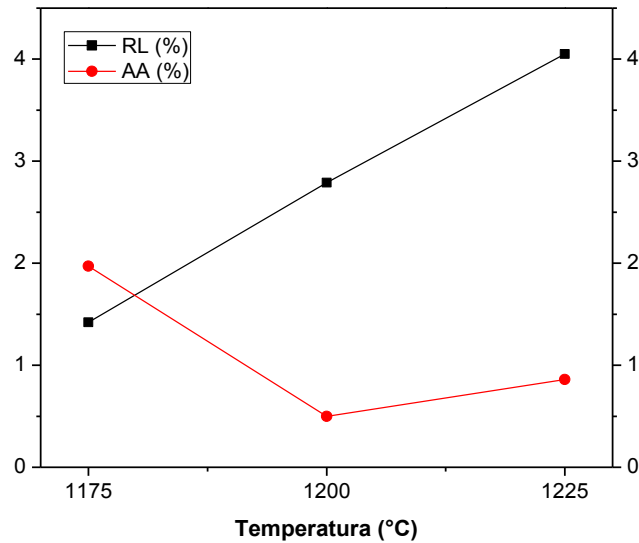
Fonte: Autor, 2016.

Figura 11: Curva de gresificação da F3 sinterizada em temperaturas de 1175°C, 1200°C e 1225°C.



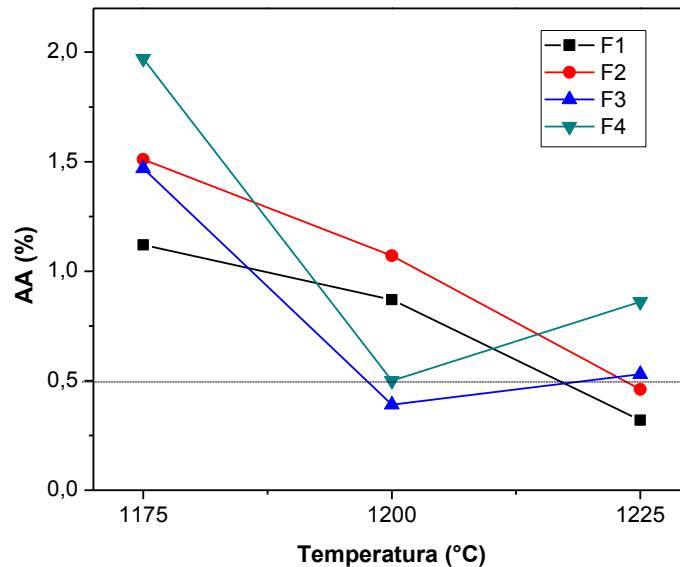
Fonte: Autor, 2016.

Figura 12: Curva de gresificação da F4 sinterizada em temperaturas de 1175°C, 1200°C e 1225°C.



Fonte: Autor, 2016.

Figura 13: Curvas de absorção de água das formulações nas temperaturas de 1175°C, 1200°C e 1225°C.



Fonte: Autor, 2016.

5.2.2 Porosidade aparente.

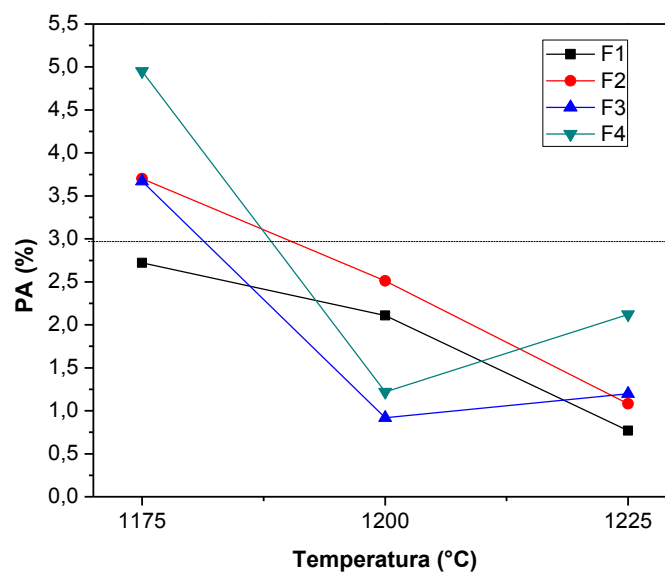
A porosidade aparente é a função direta da absorção de água, pois apresenta proporcionalidade à quantidade de poros existentes, assim a maior quantidade de poros indica uma maior absorção de água. A Figura 14 apresenta o gráfico que relaciona a porosidade aparente e as diferentes temperaturas em que os corpos de prova foram sinterizados. Segundo a norma europeia NBR ABNT ISO 10545-3:1997,

os valores de porosidade aparente para porcelanatos devem ser abaixo de 3% (PINHEIRO, 2013).

Os maiores valores de porosidade aparente foram identificados em corpos de prova sinterizados na temperatura 1175°C, esse resultado condiz com os valores de absorção de água apresentados na Figura 13. As formulações que apresentaram os menores valores de porosidade aparente foram a F3 a 1200°C e a F1 a 1225°C.

Nas formulações F3 e F4 observa-se que na temperatura de 1225°C houve o aumento nos valores de absorção de água e consequentemente nos valores de porosidade aparente, este fato pode ser explicado pela formação de gases no interior da peça, gerando porosidade, assim essa temperatura caracterizou-se como sobrequeima (MAGALHÃES, 2014).

Figura 14: Gráfico de porosidade aparente das formulações nas temperaturas de 1175°C, 1200°C e 1225°C.

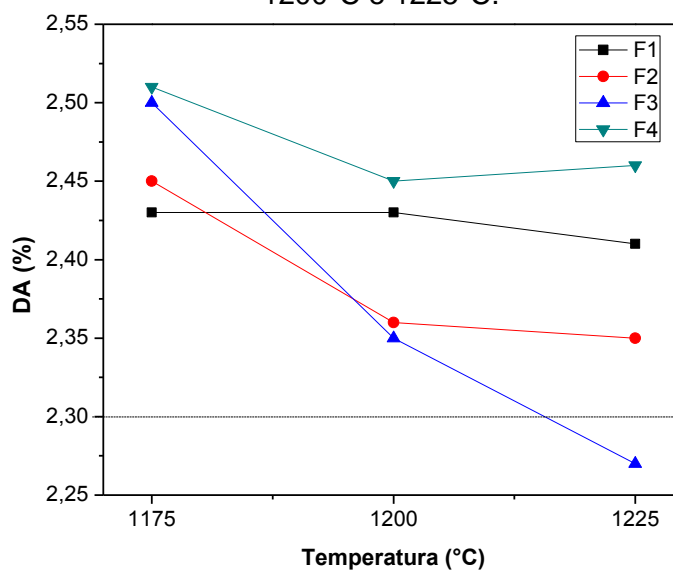


Fonte: Autor, 2016.

5.2.3 Densidade aparente.

Segundo a norma NBR ABNT ISO 10545-3:1997, os valores para a densidade aparente devem ser menores ou iguais a 2,30 g/cm³. Baseado nos dados obtidos das formulações estudadas o gráfico da Figura 15 apresenta os valores de densidade aparente.

Figura 15: Gráfico de densidade aparente das formulações nas temperaturas de 1175°C, 1200°C e 1225°C.



Fonte: Autor, 2016.

Todas as formulações, exceto a F3 na temperatura de 1225°C, obtiveram resultados satisfatórios em relação à norma regulamentadora. A formulação que apresentou maior valor de densidade foi a F4 na temperatura de 1225°C. as demais variaram entre valores de 2,50 e 2,27 g/cm³.

Em relação ao comportamento da curva com o aumento da temperatura, vale destacar que as formulações 02 e 04 apresentaram características semelhantes de forma que a maior densificação foi alcançada na menor temperatura. A formulação 01 apresentou a maior densificação na temperatura de 1200°C. Por sua vez, na curva da formulação 03 o observado foi um considerável decaimento da densidade, de forma que a ultima temperatura caracterizou-se como sobrequeima, formando gases no interior da peça e consequentemente porosidade.

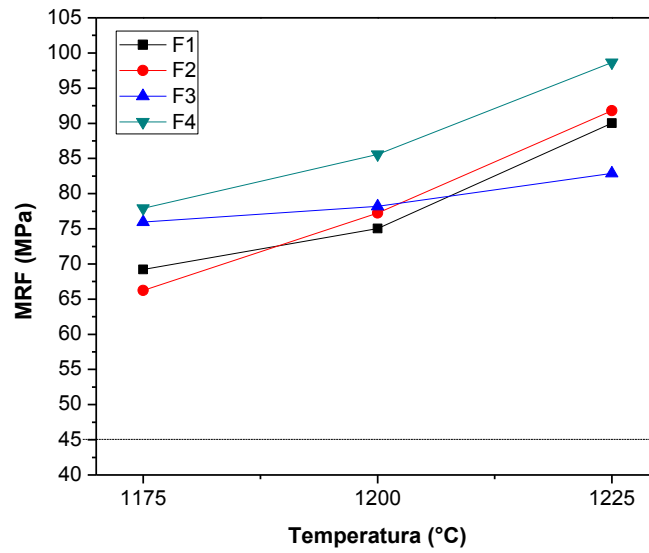
5.2.4 Módulo de ruptura à flexão.

Segundo a ABNT, NBR 15463 os valores de módulo de ruptura à flexão para porcelanatos devem ser maior ou igual a 45 MPa. A Figura 16 apresenta o gráfico do módulo de ruptura à flexão.

Todos os resultados apresentados pelas formulações foram satisfatórios, obtendo valores que variam de 66,22 a 98,64 MPa. A elevada resistência mecânica pode ser explicada pela presença de caulinita nas formulações, advinda principalmente do filito, argila e caulim. Esta fase mineralógica forma a fase mulita,

responsável pelo aumento da resistência mecânica do produto final (PINHEIRO, 2013).

Figura 16: Gráfico de módulo de ruptura à flexão das formulações nas temperaturas de 1175°C, 1200°C e 1225°C.



Fonte: Autor, 2016.

6 CONCLUSÕES

Após os estudos realizados e os resultados obtidos pode-se concluir:

- As matérias primas utilizadas apresentaram as características necessárias para produzir porcelanato esmaltado, visto que os teores de íons cromóforos, avaliados na análise química, foram elevados. Além da coloração mais escura o elevado teor destes íons colaborou com a formação de gases no interior da peça na temperatura mais elevada do estudo, formando assim porosidades na mesma.
- Pode-se afirmar que baseado na análise de absorção de água, porosidade e densidade aparente, retração linear e módulo de ruptura à flexão as formulações F3 e F4 na temperatura de 1200°C e F2 na temperatura de 1225°C apresentaram resultados satisfatórios para a classificação como porcelanato esmaltado.
- A formulação F3 na temperatura de 1200°C apresentou o melhor resultado, uma vez que as especificações técnicas do porcelanato foram alcançadas na temperatura média adotada neste trabalho.
- A temperatura de 1175°C não se mostrou eficiente para a fabricação deste tipo de produto, uma vez que não propiciou a formação de fase vítrea, necessária para a obtenção das características técnicas exigidas pelo porcelanato. As temperaturas de 1200 e 1225°C mostraram-se eficientes para algumas formulações, devendo ser estudadas de forma particular para que não propiciem a sobrequeima.
- O filito mostrou-se eficaz como substituinte do feldspato para a obtenção de porcelanatos esmaltados, viabilizando economicamente a produção deste tipo de revestimento cerâmico na região de Marabá, onde a matéria prima filito pode ser encontrada de forma abundante.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilização de matérias primas com menor teor de íons cromóforos (Fe_2O_3 e TiO_2), para obtenção de porcelanato de coloração clara.
- Adição de elementos mais fundentes nas formulações para a redução da temperatura de obtenção do porcelanato.
- Ajustes na formulação para a obtenção de porcelanato técnico a partir da substituição parcial do feldspato pelo filito.
- Utilização da tecnologia via seca para obtenção de porcelanato a partir da substituição parcial do feldspato pelo filito.
- Estudo da formação de fases e microestrutura dos corpos cerâmicos com a substituição parcial do feldspato pelo filito.

REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13.816:1997**: Placas Cerâmicas para Revestimento – Terminologia. Rio de Janeiro, 1997.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13.818:1997**: Placas Cerâmicas para Revestimento – Especificação e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 1997.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15.463:2013**: Placas Cerâmicas para Revestimento – Porcelanato. Rio de Janeiro, 2013.

ANFACER. **REVESTIMENTO CERÂMICO**. 2015. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br/>>. Acesso em: 10 janeiro 2016.

ARAÚJO, P. A. S. **Caracterização de Matérias Primas Regionais e Desenvolvimento de Formulações de Massas Cerâmicas para Porcelanato**. Natal, RN. Originalmente apresentado como Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

BARBATO, C. N.; OGASAWARA, T.; SAMPAIO, J. A. **Aproveitamento de Feldspato pegmatítico da região Borborema-Seridó para Produção de Vitrocerâmicas Feldspáticas Reforçada com Leucita**. Série Rochas e Minerais Industriais. CETEM/MCT: Rio de Janeiro, RJ. 2008.

BAUCIA Jr, J.A. et al. Estudo de fundentes alternativos para uso em formulações de porcelanato. **Revista Cerâmica** v.56, p.262-272, 2010.

BIFFI, G. **O Grês Porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego**. 3. ed. Rio Claro: Faenza Editrice do Brasil, 2002.

CONSERVA, L. R. S., **A Cor de Queima dos Suportes de Porcelanato Esmaltado** São Carlos, SP. Originalmente apresentado como Dissertação de Mestrado Universidade Federal de São Carlos, 2012.

ENCYCLOPEDIA BRITANNICA. **FELDSPAR**. Feldspar Mineral. Disponível em: <<http://glogal.britannica.com/Science/feldspar>>. Acesso em: 20 janeiro 2016.

GUZZO, P. L., **Rochas e Minerais Industriais: Quartzo**, Capítulo 31. CETEM, 2ª Edição, 2008.

HECK, C., Grês porcelanato. São Paulo. **Revista Cerâmica Industrial**, v.1, n.4/5, 1996.

HILDEBRANDO, E. A. **Síntese de Zeólita do tipo Faujasita utilizando rejeito de Caulim da Amazônia como fonte de Silício e Alumínio**: Aplicação como adsorvente. São Paulo, SP. Originalmente apresentado como Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2012.

ISO – International Organization for Standardization. ISO 10545-3:1997: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density. Genebra, Suíça, 1997.

LIRA, H. L., NEVES, G. A., Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas, e produção. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.8, n.3, p. 110-117, 2013.

LUZ, A. B., et al. **Rochas e Minerais Industriais: Argila - Caulim**, Capítulo 12. CETEM, 2ª Edição, 2008.

MAGALHÃES, M, et al. Efeitos do ciclo de queima sobre as temperaturas de mínima absorção de água e máxima densificação de porcelanatos. **Cerâmica Industrial**, v.19, n.2. Março/Abril, 2014.

MELCHIADES, F. G., et al. Viabilidade da Fabricação de Porcelanatos Via Seca a partir de massas de cor de queima clara. Parte I: Condições de moagem e homogeneização da massa. **Cerâmica Industrial**, v.17, n.4. Julho/Agosto, 2012.

MELO L. G. A.; THAUMATURGO, C. Filito: Um material estratégico para a fabricação de novos cimentos. Rio de Janeiro, RJ, 2012. Disponível em: <http://www.ime.eb.br/arquivos/teses/se4/cm/Lis_Guimaraes_de_Azeredo_Melo.pdf> Acesso em: 22 abril 2016.

MODESTO, C., et al., Obtenção e caracterização de materiais cerâmicos a partir de resíduos sólidos industriais. **Cerâmica Industrial**, v.8, n.4. 14-18, 2003.

MORETO, A. L. R., **Características químicas, mineralógica e tecnológica dos filitos da região de Itapeva-SP empregados na indústria da cerâmica**. Curitiba, PR. Originalmente apresentado como Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Paraná, 2006.

PEREZ, F., Fundentes: Como escolher e Como usar. São Paulo: **Cerâmica Industrial**, v.13, n.4. Julho/Agosto, 2008.

PINHEIRO, L. C. L., **Processamento e Avaliação das Propriedades Tecnológicas de Porcelanato Obtido com Adição de Rejeito de Minério Sulfetado de Cobre Marabá, PA**. Originalmente apresentado como Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Pará, 2013.

PINI WEB. **PORCELANATO, GRÉS E AZULEJO**. Disponível em: <<http://piniweb.pini.com.br/construcao/noticias/porcelanato-gres-azule.aspx>> Acesso em: 13 janeiro 2016.

RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. A., A atual expansão da produção de grês porcelanato como passo prévio para a produção de revestimentos cerâmicos maciços. **Revista Cerâmica Industrial**, v.6, n.4, 2001.

SANTOS, L. R. et al., Avaliação de Caulim Sedimentar do Estado do Pará como matéria prima para o setor cerâmico. Parte – I. Caracterização Físico-Química. **Revista Cerâmica Industrial** v. 15, n. 5-6. Setembro/Dezembro, 2010.

SANTOS, P. F.; CALADO, C. R. Reaproveitamento do resíduo proveniente do polimento do porcelanato na produção de novos produtos cerâmicos. **37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. Natal, RN, 2014.

SANTOS, P. S., **Tecnologia de Argilas Aplicadas às Argilas Brasileiras**. Vol.1: Fundamentos. Editora Edgard Blucher: São Paulo, SP. 1975, 340 p.

SILVA, J. E. **Desenvolvimento de Composição de Massa Cerâmica para Produção de Porcelanato Técnico**. Florianópolis, SC. Originalmente apresentado como Trabalho de Conclusão de Curso Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

SILVA, K. D., et al. Desenvolvimento de geopolímero a partir de filito e caulim do Estado do Pará. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014, Natal, RN. **Anais...** Natal, RN. p 50.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. Vol. 2 e 3. São Paulo: Edgard Blucher, 1992.

ZAUBERAS, R. T.; BOSCHI, A. O. Avaliação de uma metodologia para a formulação de massas para produtos cerâmicos – Parte I. **Revista Cerâmica Industrial** v. 9, n. 5/6, Setembro/Dezembro, 2004.