

# **Efeito da Composição das Matérias-Primas Empregadas na Fabricação de Grês Porcelanato Sobre as Fases Formadas Durante a Queima e as Propriedades do Produto Final**

***E. Sanchez , M.J. Orts, J. García-Ten e V.Cantavella***

*Instituto de Tecnología Cerámica*

*Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas*

*Universitat Jaume I. Castellón. Spain.*

**Resumo:** Neste trabalho foi estudada a influência da composição das matérias-primas sobre as fases que se desenvolvem durante a queima do grês porcelanato, bem como as relações existentes entre estas fases e algumas das características mais importantes do produto final, como a brancura e a resistência mecânica.

Para o mesmo valor de densidade da peça queimada (mesma porosidade final) foi verificado que tanto a proporção de quartzo que se dissolve na fase vítrea como o teor de mulita cristalizada são independentes do tipo de feldspato (sódico ou potássico) empregado. Desta forma, foi encontrada uma correlação linear entre o teor de quartzo nas peças queimadas na densidade de máximo empacotamento e teor de quartzo na mistura inicial (calcinada). Por outro lado, foi observado que a proporção de mulita cristalizada depende exclusivamente do teor de caulim na massa, sendo equivalente a cerca de 60-70% da quantidade que teoricamente poderia cristalizar a partir desta matéria-prima.

Quanto às propriedades do produto, foi comprovado que a brancura é, de forma bastante aproximada, proporcional à quantidade de fase cristalina presente no produto queimado. Finalmente, a resistência mecânica da peça queimada apresenta seu valor máximo para uma quantidade de cerca de 40% (em peso) de caulim, como consequência do efeito simultâneo e contraposto de dois fatores que aumentam seu valor conforme se aumenta a porcentagem de caulim na massa: a proporção de mulita cristalizada e o tamanho das microtrincas.

**Palavras-chaves:** *grês porcelanato, formulação, fases*

## **1. Introdução**

O grês porcelanato é um produto de corpo colorido, podendo ser ou não decorado superficialmente, que tem uma absorção de água muito baixa (tipicamente abaixo de 0,1%). Trata-se de um revestimento cerâmico de excelentes características técnicas, destacando-se sua elevada resistência mecânica, ao risco e ao ataque químico.

As misturas de matérias-primas utilizadas em sua fabricação caracterizam-se por serem compostas, geralmente, por uma porcentagem variável (30-50% em peso) de caulim e/ou argilas íltico-cauliníticas, e uma proporção similar à anterior de feldspatos sódico-potássicos<sup>1</sup>. Ambas matérias-primas devem apresentar baixo teor de óxido de

ferro, já que a eficácia dos pigmentos que são adicionados à composição para colorir-la depende diretamente da brancura do produto queimado. Adicionalmente, são empregadas outras matérias-primas, em menor proporção, para a melhora de determinadas propriedades do produto ou para facilitar o processamento da composição, como areia, bentonita, carbonatos alcalino-terrosos, talco, dentre outros.

Durante a queima, as matérias-primas que contém minerais alcalinos (ilita, feldspato, etc.) produzem grande quantidade de fase líquida, cuja viscosidade diminui com o aumento da temperatura, fazendo com que penetre nos poros existentes, que assim são eliminados progressivamente por forças de capilaridade<sup>2</sup>. O quartzo se dissolve

parcialmente na fase líquida e uma nova fase cristalina – a mulita – se forma. O produto queimado é constituído de uma matriz vítrea, na qual partículas de mulita e as partículas de quartzo que não se dissolveram totalmente estão dispersas<sup>3,4</sup>.

Dependendo das características das matérias-primas, assim como da relação argila/feldspato (ingredientes majoritários da composição), a intensidade das transformações físico-químicas descritas acima pode variar de forma considerável, o que acarretará em diferenças significativas nas propriedades do produto final.

As fases cristalinas do grês porcelanato são as mesmas encontradas em certas porcelanas<sup>5-8</sup>. Nestes materiais, elas são determinadas por difração de raios-X (DRX), utilizando-se diagrama de fases para o cálculo do teor de mulita. Entretanto, o grês porcelanato é fabricado em ciclos de queima muito rápidos (60 minutos, comparados a 24 horas ou mais da porcelana), que fazem com que a mulita não possa ser quantificada a partir de diagrama de fases, que refletem apenas situações de equilíbrio termodinâmico. Este motivo, aliado ao fato de que se trata de um produto de aparição recente na indústria de revestimentos cerâmicos, justificam os escassos trabalhos encontrados na bibliografia que se propõe a relacionar a proporção de fases cristalinas no produto queimado com suas propriedades.

Diante disto, pretende-se realizar este trabalho com um duplo objetivo: determinar o quanto a natureza e proporção de cada matéria-prima na massa influencia os teores de fases formadas no produto final, e relacionar estas fases com algumas das propriedades mais importantes do pro-

duto queimado, como são a brancura e a resistência mecânica.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

Para a preparação das composições foram empregadas matérias-primas de características similares às utilizadas nas indústrias para a fabricação de grês porcelanato, praticamente isentas de impurezas. Foram as seguintes: caulim de alta plasticidade (K), areia feldspática (FS), feldspato potássico (KF) e feldspato sódico (NaF).

Na Tabela 1 são apresentados os dados da análise química destas matérias-primas, determinados por fluorescência de raios-X. Os resultados para o ensaio de área específica (BET) foram 16 m<sup>2</sup>/g para o caulim e na faixa de 2 a 3 m<sup>2</sup>/g para os materiais não-plásticos.

### 2.2. Métodos

#### Formulação das composições

Para a preparação das composições partiu-se de uma formulação padrão de grês porcelanato (STD), similar às industriais, que é apresentada na Tabela 2.

A partir da composição STD foram formuladas outras 15 misturas de matérias-primas, nas quais foram amplamente variadas as proporções de cada um dos 4 componentes (K, FS, KF, NaF). Para poder avaliar de forma isolada o efeito de cada matéria-prima, quando se variou a proporção de uma delas, manteve-se a proporção das outras três constante e igual a da composição STD. Na Tabela 2 é apresentado o intervalo de variação estudado para cada uma das matérias-primas. Com o objetivo de fazer com que as formulações preparadas não se distanciassem exageradamente das características e do comportamento habitual das composições industriais foram aplicadas as seguintes restrições: a proporção máxima e mínima de feldspato não deveria ultrapassar 70 e 30% em peso, respectivamente.

#### Procedimento Experimental

As composições foram preparadas com a mistura dos materiais não-plásticos com o caulim que foi previamente dispersado em um agitador a disco de alta velocidade (1200 rpm). As suspensões resultantes foram peneiradas em malha de 125 µm e granuladas em um spray drying piloto

**Tabela 1.** Composição química das matérias-primas (% em peso).

Óxido	Caulim	Quartzo	Feldspato Sódico	Feldspato Potássico
SiO <sub>2</sub>	47	99	72	66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38	0.70	17	18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.39	0.04	0.05	0.04
TiO <sub>2</sub>	0.03	—	0.08	0.04
CaO	0.10	0.05	0.02	0.03
MgO	0.22	0.05	0.10	0.02
Na <sub>2</sub> O	0.81	—	9.5	0.08
K <sub>2</sub> O	0.15	—	0.30	14.7
Perda ao Fogo	13.0	0.21	0.20	0.09

**Tabela 2.** Composição inicial (STD) e intervalo de variação estudado para os diferentes constituintes da massa.

Matéria-Prima	Composição STD (% em peso)	Intervalo de Variação (% em peso)
Caulim	40	20-65
Areia Feldspática	10	0-30
Feldspato Potássico	—	0-70
Feldspato Sódico	50	0-70

(Niro Mobile) em temperatura de 300 °C.

A massa resultante foi utilizada para a confecção de corpos de prova cilíndricos, com 4 cm de diâmetro e 0,7 cm de espessura, via prensagem uniaxial, em prensa de laboratório, com pressão de 40 MPa. A umidade da massa foi fixada em 0,055 kg água/kg s.s..

Após a secagem, os corpos de prova foram queimados em forno elétrico de laboratório em diferentes temperaturas máximas. A curva de queima empregada foi similar ao ciclo de queima tipicamente empregado na fabricação deste tipo de produto<sup>1</sup>, sendo constituída basicamente por um patamar de 6 minutos na temperatura máxima e um ciclo total de frio a frio de 60 minutos.

A densidade relativa dos corpos de prova foi calculada a partir da densidade volumétrica (dimensões e peso das amostras) e da densidade real (picnometria de hélio). O teor de fases cristalinas foi então determinado para a amostra de maior densidade relativa obtida para cada composição, para o que foram necessárias modificações adequadas dos valores de máxima temperatura, em função da grande variação entre as composições estudadas. O valor da temperatura máxima empregada oscilou entre 1180 e 1290 °C, dependendo fundamentalmente da natureza e quantidade de feldspato presente na massa.

As fases cristalinas presentes no produto final foram analisadas quantitativamente por DRX, sendo construídas curvas de calibração para mulita e quartzo. Para preparar as curvas de calibração, padrões de quartzo e mulita foram misturados com um vidro produzido pela fusão a 1500 °C de uma mistura de feldspatos sódico e potássico, e subsequente resfriamento em água.

A brancura das amostras queimadas de máxima densidade relativa foi medida com o auxílio de um espectrofotômetro, de acordo com a escala CIE, com uma fonte de luz tipo C. A brancura foi avaliada através do valor da coordenada cromática L\*<sup>9</sup>.

Para a determinação dos valores de resistência mecânica e tenacidade foram preparados corpos de prova em forma de barras, de dimensões 10x2x0,7cm, através de prensagem uniaxial. A pressão de prensagem e a umidade da massa foram as mesmas empregadas na preparação dos corpos de prova cilíndricos (40 MPa e 0,055 kg água/kg s.s., respectivamente). A carga de ruptura foi determinada em uma máquina universal de ensaios Instron, modelo 4500. O ciclo de queima empregado foi o anteriormente descrito.

A resistência mecânica foi medida a partir de ensaio de flexão em 3 pontos; para a tenacidade foi empregado o ensaio de flexão em 4 pontos, empregando-se corpos-de-prova talhados (método SENB) com uma profundidade do entalhe igual a 40% da espessura total do corpo de prova<sup>10</sup>.

A tenacidade foi calculada a partir da expressão:

$$K_{IC} = \sigma_R Y \sqrt{a} \quad (1)$$

onde  $\sigma_R$  é a resistência mecânica aparente do corpo de prova entalhado,  $Y$  é um fator geométrico que depende da forma de aplicação da carga e da relação entre a abertura do entalhe e a espessura do corpo de prova e  $a$  representa a profundidade do entalhe.

A partir desta expressão, pode ser obtido um valor para o tamanho de defeito crítico para o qual ocorre a ruptura frágil do material ( $a_c$ ). Para isto se determina a resistência mecânica (flexão em 3 pontos de apoio) de corpos de prova não entalhados, e a partir do valor calculado de  $K_{IC}$  se obtém, a partir da expressão (1), o valor correspondente a  $a_c$ .

Finalmente, as microestruturas de alguns corpos de prova queimados na temperatura de máxima densidade relativa foram examinadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Transformações de fase durante a queima

As Figuras 1 e 2 representam os difratogramas de raios-X obtidos respectivamente para a massa a verde e para

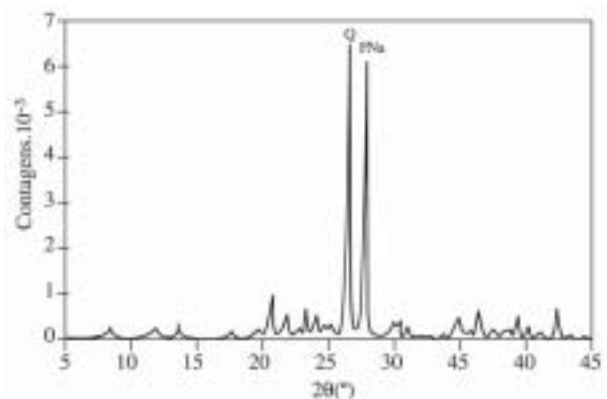


Figura 1. difratograma de raios-X da massa a verde da composição STD.

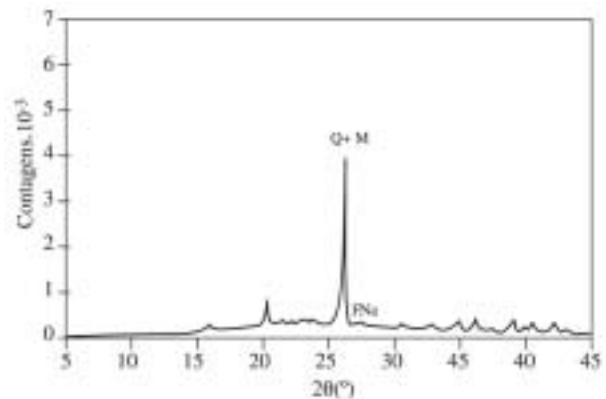
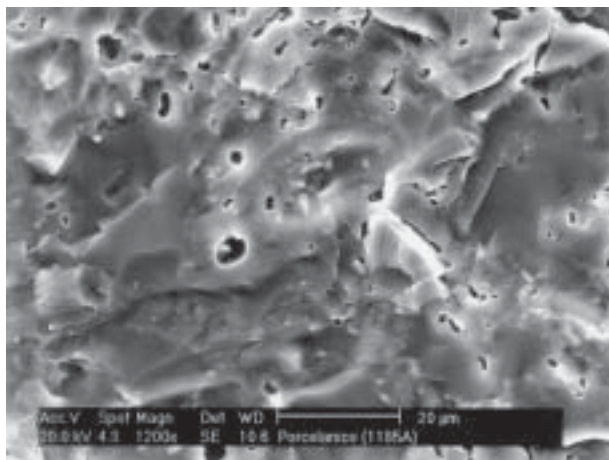


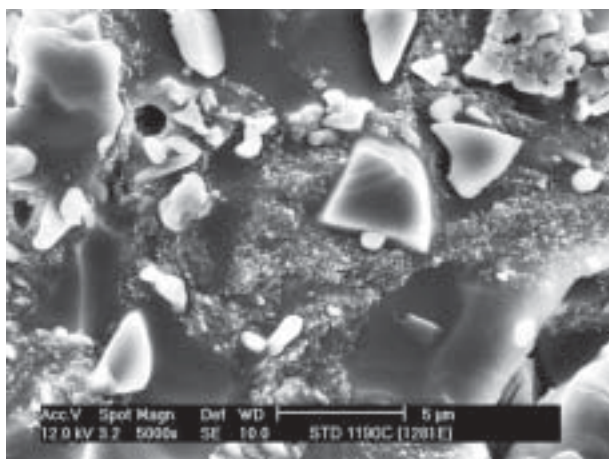
Figura 2. difratograma de raios-X do produto queimado da composição STD.

o produto queimado da composição STD. Esta composição contém inicialmente ilita (I), quartzo (Q) e feldspato sódico (NaF). O produto queimado contém mulita (M), quartzo e uma pequena quantidade de feldspato sódico. Comparando as imagens, o espalhamento de fundo na Figura 2 é notavelmente maior, indicando presença abundante de fase vítrea no produto queimado. A intensidade do pico de quartzo na massa a verde (Figura 1) é consideravelmente maior do que no produto queimado (Figura 2), sugerindo a dissolução parcial do quartzo durante a queima. Finalmente, não foi observada a presença de cristobalita no difratograma do produto queimado, como consequência do rápido ciclo de queima empregado.

A Figura 3 mostra a superfície de fratura de uma amostra queimada da composição STD, observada por microscopia eletrônica de varredura. A microestrutura apresenta poucos poros isolados, devido a se tratar da amostra de maior densidade relativa (0,97). A textura lisa é devida



**Figura 3.** Superfície de fratura da amostra STD queimada a 1190 °C.



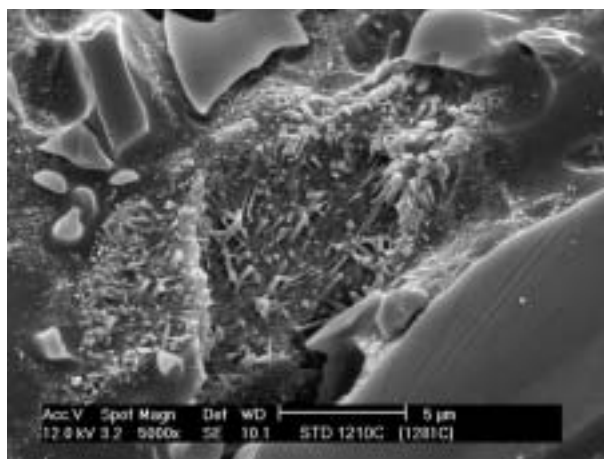
**Figura 4.** Superfície de fratura após ataque químico da amostra STD queimada a 1190 °C.

à fase vítrea. Atacando a amostra com HF (Figura 4) foram revelados cristais granulares de mulita primária (PM) e partículas de quartzo (Q), cujos contornos arredondados confirmam a dissolução parcial das partículas.

Por outro lado, nem nesta amostra, nem na superfície de fratura de outras composições, foram observados cristais aciculares (em forma de agulhas) de mulita secundária (SM), o que pode ser devido a que a alta viscosidade do fundido na temperatura de máxima densidade impede a dissolução dos cristais menores para aumentar o tamanho dos maiores. Para confirmar esta hipótese, uma das amostras da composição STD foi queimada a 1210 °C, ou seja, 20 °C acima de sua temperatura de máxima densificação. A proporção de mulita nas duas peças se manteve constante (17% em peso), mas a microestrutura resultante apresentou diferenças. Na amostra queimada a 1190 °C (Figura 4) a mulita estava em forma de pequenos cristais granulares, como foi dito anteriormente, enquanto que na peça queimada a 1210 °C (Figura 5) aparecem cristais aciculares de mulita. Estes resultados confirmam que durante a queima de peças de grês porcelanato se obtém mulita primária a partir do caulim e que quando a viscosidade do fundido é suficientemente baixa, alguns dos cristais formados se dissolvem e recristalizam na forma acicular (mulita secundária).

### 3.2. Efeito da composição na proporção de fases do produto queimado

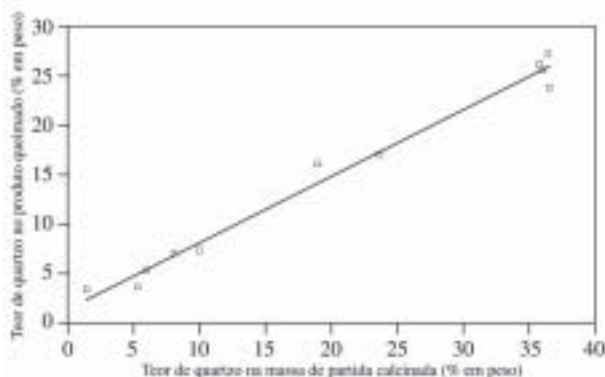
A Figura 6 apresenta o teor de quartzo no produto queimado em função da proporção de quartzo na mistura inicial (calcina). A mistura inicial foi calcinada com o objetivo de possibilitar a relação da proporção de quartzo nas amostras queimadas com a proporção na massa inicial. Os pontos formam uma linha reta, indicando que na temperatura de máxima densificação a taxa de dissolução do quartzo não depende da composição de partida. A temperatura



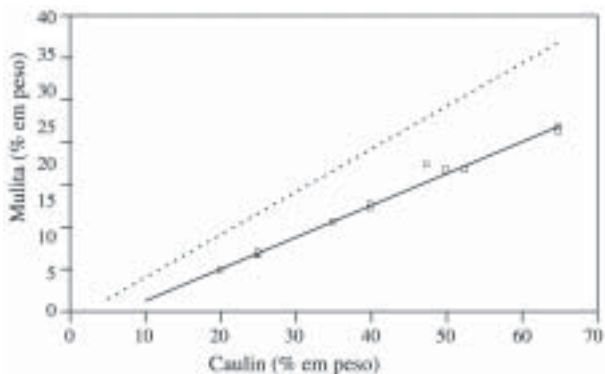
**Figura 5.** Superfície de fratura após ataque químico da amostra STD queimada a 1210 °C

**Tabela 3.** Formulação das composições C1 a C4 e teor de mulita (M) nas peças queimadas na temperatura de máxima densidade relativa ( $\rho_r=0,97$ ).

Composição	% de ingredientes na composição				
	K	FS	KF	NaF	Mulita (%)
C1	20	13.4	30.8	30.8	5.5
C2	35	10.8	27.1	27.1	12.1
C3	50	8.4	20.8	20.8	19.0
C4	65	5.8	14.6	14.6	24.9



**Figura 6.** Teor de quartzo no produto queimado em função do teor na massa de partida calcinada.



**Figura 7.** Teor de mulita (DRX) em função do teor de caulim na massa de partida. A linha pontilhada corresponde à quantidade que poderia ser formada estequiometricamente a partir do caulim.

de máxima densificação foi diferente para cada composição, dependendo, naturalmente, da natureza e proporção do feldspato. A taxa de dissolução do quartzo no fundido depende de sua viscosidade. Assim, a menor viscosidade promovida pelas fases vítreas ricas em sódio comparadas às ricas em potássio compensaram-se pelas maiores temperaturas em que estas últimas composições foram queimadas.

Por outro lado, de acordo com a Figura 6, a dissolução de quartzo na fase vítrea não superou, em nenhuma das composições, 25% da quantidade total inicial, o que provavelmente se deve ao curto intervalo de permanência na

máxima temperatura de queima, uma vez que, conforme indicado anteriormente, foram utilizados ciclos térmicos similares aos industriais (60 minutos).

A Figura 7 representa o teor de mulita no produto queimado em função do teor de caulim na massa de partida. A linha reta resultante indica que a mulita formada é proveniente do caulim presente na mistura de partida.

Para cada composição, foi calculada a quantidade máxima de mulita que poderia ser formada, a partir da análise química do caulim e da condição de que todos materiais argilosos poderiam originar mulita e cristobalita. Comparando os valores teóricos com os obtidos experimentalmente (Figura 7) pode-se inferir que, para as composições e ciclos térmicos empregados, a proporção de mulita cristalizada é da ordem de 60 a 70% da que poderia ser formada estequiometricamente pelo caulim. Este resultado é diferente do que é obtido a partir de composições similares (mistura de caulim, areia e feldspato para louça branca) que seguem ciclos de queima muito mais lentos. Assim, de acordo com o que se verifica na literatura<sup>11</sup>, a proporção de mulita obtida para estas composições em ciclos de queima com períodos de permanência na máxima temperatura de 3 a 12 horas, para temperaturas máximas da ordem de 1200 a 1400 °C, é bastante próxima ao valor teórico.

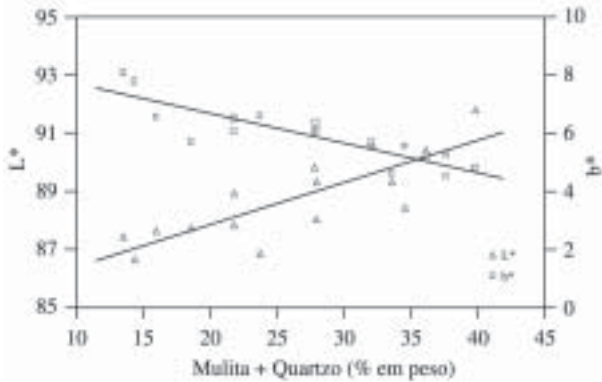
Finalmente, de acordo com o que se extrai das Figuras 6 e 7, a natureza do feldspato utilizado (sódico ou potássico) não parece afetar significativamente as fases cristalinas formadas na queima (quartzo e mulita), sempre que a viscosidade da fase vítrea seja mantida constante, através de alteração na temperatura máxima de queima.

### 3.3. Relação entre as fases que se desenvolvem durante a queima do grês porcelanato e as características do produto queimado

#### 3.3.1. Brancura

Neste tipo de composições, a coordenada cromática mais importante é a  $L^*$ , que define o componente cromático branco, e  $b^*$ , que avalia o componente amarelo. Plotando separadamente ambas coordenadas em função do teor de fase cristalina de mulita e quartzo obteve-se um grande espalhamento nos resultados. Entretanto, quando as coordenadas foram plotadas em função do teor total de fase cristalina formada (Figura 8), foi encontrada uma boa correlação linear entre o valor de ambas coordenadas e o teor de quartzo+mulita.

Estes resultados realçam o efeito opacificante das fases cristalinas na matriz vítrea. As diferenças entre os índices de refração da mulita (1,67) e do quartzo (1,54) com relação ao da fase vítrea (cerca de 1,62) são pequenas, entretanto, a presença de cristais de ambos os compostos dispersos na matriz vítrea representa o principal mecanismo de opacificação. Por outro lado, devido a ausência



**Figura 8.** Variação das coordenadas cromáticas  $L^*$  e  $b^*$  em função da proporção de fase cristalina presente no produto queimado.

(mulita) ou baixa presença (quartzo) de elementos cromóforos, como ferro e titânio, esta opacificação aumenta a brancura da peça, ou seja, aumenta  $L^*$  e diminui  $b^*$ . O efeito opacificante da mulita é superior ao do quartzo devido ao fato de que seu tamanho de partícula é muito menor<sup>12</sup>.

Além da opacificação descrita acima existem outros mecanismos que em maior ou menor medida podem contribuir para aumentar a brancura das peças queimadas. Desta forma, no caso da mulita, alguns autores<sup>13</sup> indicam que sua estrutura cristalina é capaz de abrigar íons  $Fe^{+3}$  na forma de solução sólida, o que acarretaria em uma ação branqueadora adicional.

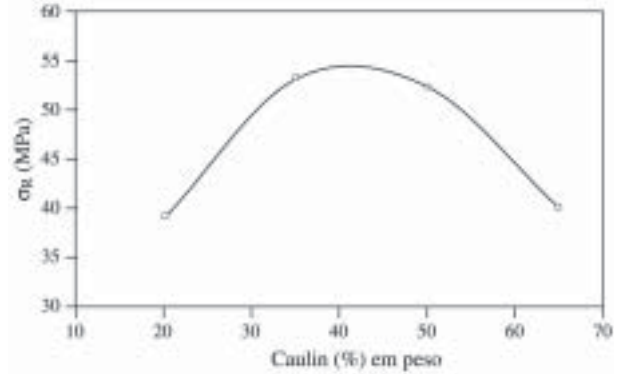
Outros autores, estudando a brancura de porcelanas, chegaram a resultados similares. Assim, de acordo com Zhou e Weissman<sup>14</sup>, a incorporação do ferro na fase vítrea é a principal causa da perda da brancura da porcelana, uma vez que, para um determinado teor de óxido de ferro na composição, a mulita, que poderia incorporar a mesma proporção de ferro que a fase vítrea, não apresenta a mesma mudança de cor que esta última fase.

Finalmente, da mesma forma que ocorre para vidrados cerâmicos<sup>12,15</sup>, a presença de poros na matriz vítrea também contribui para a opacificação, o que supõe um reforço do efeito branqueador.

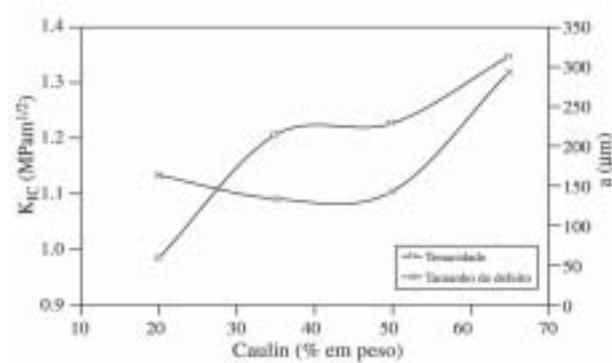
### 3.3.2. Propriedades mecânicas

Foram escolhidas 4 composições (C1, C2, C3 e C4) para determinação das propriedades mecânicas (resistência mecânica,  $\sigma_R$  e tenacidade,  $K_{IC}$ ) de peças queimadas na máxima densidade relativa (cerca de 0,97). A escolha destas amostras compreende o intervalo máximo de composições estudado. Na Tabela 3 são apresentadas as formulações destas composições, assim como a porcentagem de mulita cristalizada nas peças queimadas.

Para todas estas composições foi determinado o tamanho crítico de defeito ( $a_c$ ) ou microtrinca que provoca a



**Figura 9.** Relação entre a resistência mecânica ( $\sigma_R$ ) e a porcentagem de caulim nas composições C1 a C4.

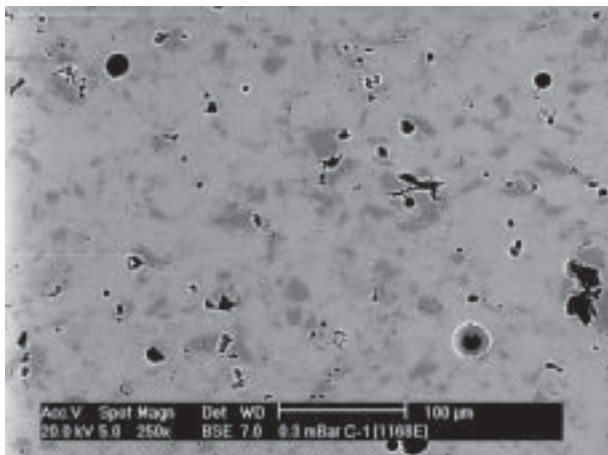


**Figura 10.** Tenacidade ( $K_{IC}$ ) e tamanho de defeito crítico ( $a_c$ ) em função da porcentagem de caulim nas composições C1 a C4.

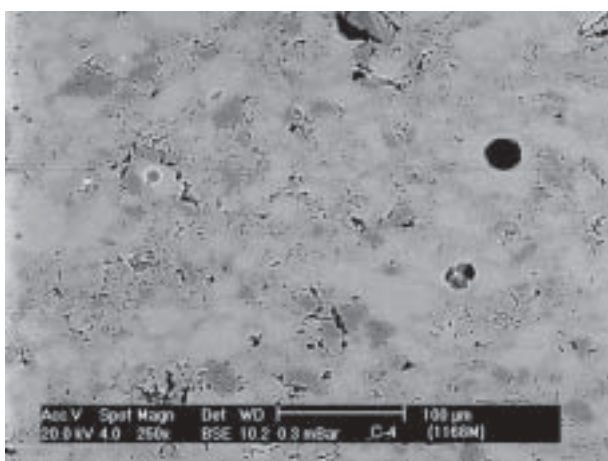
ruptura frágil do material, obtido a partir da equação (1). Nas Figuras 9 e 10 são apresentadas as variações de resistência mecânica, e de tenacidade e tamanho de microtrinca, respectivamente, em função do teor de caulim na massa de partida.

Como se pode ver, a resistência mecânica apresenta um valor máximo quando a porcentagem de caulim na formulação se situa em torno de 40%. Esta variação se deve aos efeitos simultâneos e contrapostos de dois fatores. No primeiro segmento da curva, até o valor máximo, o aumento da resistência mecânica é devido a que a tenacidade se torna maior a medida que aumenta a porcentagem de caulim. De outro lado, o tamanho do defeito crítico se mantém praticamente constante quando o teor de caulim é inferior a 50% (Figura 10) e aumenta muito rapidamente quando supera este valor, o que contrabalança o efeito da tenacidade e faz com que a resistência mecânica finalmente diminua para teores de caulim superiores a 45%.

Com o objetivo de relacionar estes resultados com a microestrutura, foram obtidas imagens referentes às seções polidas das amostras correspondentes às composições C1 e C4 (Figuras 11 e 12). As regiões mais escuras das ima-



**Figura 11.** Superfície de fratura da composição C1.



**Figura 12.** Superfície de fratura da composição C4.

gens correspondem a partículas de quartzo parcialmente dissolvidas, como se pode verificar por seus contornos arredondados e porque muitas, notavelmente as de maior tamanho, estão cercadas por trincas, como consequência da diferença entre os coeficientes de expansão térmica do quartzo e da matriz vítrea.

Nestas imagens pode ser observado que o aumento do teor de mulita faz com que aumente também na peça as regiões com poros irregulares de pequeno tamanho. Estes poros permanecem na peça devido à alta viscosidade da fase vítrea nestas regiões. De acordo com a bibliografia<sup>16</sup> os cristais de mulita, por sua dureza, reforçam a matriz vítrea em que se encontram, aumentando ligeiramente a tenacidade e com isto a resistência mecânica da peça. Por outro lado, nestas amostras, o aumento do teor de mulita supõe o aumento do número de poros. Este efeito é especialmente importante na composição C4. A grande presença de poros próximos entre si faz com que, possivelmente durante a sollicitação mecânica, estes possam sofrer um fenômeno que dê lugar rapidamente a defeitos de grande tamanho, que reduzem a resistência mecânica, ainda

que o aumento do teor de cristais de mulita continue aumentando a tenacidade do material<sup>17</sup>.

#### 4. Conclusões

- Durante a queima do grês porcelanato, ocorre a dissolução parcial do quartzo na fase líquida e uma nova fase cristalina, a mulita, se forma. A maior parte do quartzo inicial (75% ou mais) permanece sem se dissolver, como consequência do rápido ciclo de queima com que habitualmente se produz o grês porcelanato (cerca de 60 minutos).
- A quantidade de mulita presente no produto queimado depende do teor de caulim na massa de partida, formando um segmento de reta quando plotados estes valores. Cerca de 60 a 70% da quantidade teórica de mulita cristaliza na forma de pequenos grânulos (mulita primária), não se observando a presença de mulita acicular (mulita secundária) para as viscosidades de fase vítrea correspondentes às temperaturas de máxima densificação das peças.
- Quando a viscosidade da fase vítrea durante a queima é mantida constante através de um controle adequado da temperatura máxima de queima, a natureza do feldspato empregado (sódico ou potássico) na massa de partida não afeta nem a proporção de quartzo que se dissolve nem a quantidade de mulita que se forma.
- Foi encontrada uma relação linear entre a brancura das peças queimadas (coordenada L\*) e a soma dos teores de quartzo e mulita, o que confirma o efeito opacificante de ambas espécies cristalinas. Esta relação é independente do tipo de feldspato empregado na composição de partida. Do mesmo modo, a componente amarela da cor (coordenada b\*) é inversamente proporcional à soma dos teores.
- À medida que se aumenta a quantidade de mulita cristalizada, aumenta a tenacidade da peça. O tamanho das microtrincas é praticamente constante quando a porcentagem de caulim é inferior a 50% da composição da mistura (ou uns 19% de mulita na peça queimada). A partir desta concentração, o tamanho das trincas cresce de forma rápida.
- O efeito combinado da tenacidade e do tamanho de defeito crítico faz com que a variação da resistência mecânica frente ao teor de caulim apresente um valor máximo para cerca de 40% de teor de caulim na formulação de partida.

#### 5. Referências Bibliográficas

1. Biffi, G. Il gres porcellanato: manuale di fabbricazione e tecniche di impiego. Faenza: Faenza Editrice, 1997.
2. Orts Tarí, M.J. Sinterización de piezas de pavimento gresificado. Castellón: Universitat de València, 1991. Tesis doctoral.

3. Rado, P. An introduction to the technology of pottery. 2nd. ed. Oxford: Pergamon Press, 1988. Chapter 6. Firing, p. 92-97.
4. Sánchez, E.; Orts, M.J. ; García-Ten, J.; De Lemus, R. Effect of porcelain tile raw materials composition on the arising phases in firing. 9th Symposium International on Ceramics. SIMCER. Bologna (Italia), 5-8 oct. 1998.
5. Sane, S.C.; Cook, R.L. Effect of grinding and firing treatment on the crystalline and glass content and the physical properties of whiteware bodies. J. Am. Ceram. Soc. 34(5), 145-151, 1951.
6. Holmström, N.G. Fast-firing of triaxial porcelain. Am. Ceram. Soc. Bull. 60(4), 1981.
7. Kobayashi, Y.; Ohira, O.; Ohashi, Y.; Kato, E. Effect of firing temperature on bending strength of porcelains for tableware. J. Am. Ceram. Soc. 75(7), 1801-1806, 1992.
8. Kobayashi, Y.; Ohira, O.; Satoh, T.; Kato, E. Effect of quartz on the sintering and bending strength of the porcelain bodies in quartz-feldspar-kaolin system. J. Ceram. Soc. Jap. Int.Ed., 102(1), 100-105, 1994.
9. Hunter, R.S.; Harold, R. W. The measurement of appearance. New York: John Wiley & Sons, 1987.
10. Atkins, A.G.; Mai, Y-W. Elastic and plastic fracture. New York: Ellis Horwood, 1988.
11. Tuttle, M.A.; Cook, R.L. Fundamental study of crystalline and glassy phases in whiteware bodies. J. Am. Ceram. Soc., 32(9), 279-294, 1949.
12. Moreno Berto, A. Estudio de la formación de fases cristalinas en vidriados blancos de circonio : factores que influyen sobre su índice de blancura. Castellón: Universitat Jaume I, 1994. Tesis doctoral.
13. Brownell, W.E. Subsolids relations between mullite and iron oxide. J. Am. Ceram. Soc. 41(6), , 1957.
14. Zhou, M.; Weissman, R. Optimization of porcelain whiteness - especially in fast-firing. Cfi/Ver. DKG, 73(1), 49-53, 1991.
15. Fernández Navarro, J.M. El vidrio. 2ª ed. Madrid: CSIC, 1991.
16. Bradt, R.C. The toughness of porcelain: A high-tech approach to a traditional ceramic. In: Proc. Arita Fine Ceramics Symposium, 1986, p. 15-22.
17. Lam, D.C.C.; Kusakari, K. Microstructure and mechanical properties relations for green bodies compacted from spray dried granules. J.Mater.Sc, 30, 5495-5501, 1995.