

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PRÓ-REITORIA ACADÊMICA - PROACAD
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM**

CLAUDIO DE OLIVEIRA MODESTO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS RELAÇÕES ENTRE OS ÓXIDOS DE SÓDIO,
POTÁSSIO, CÁLCIO E MAGNÉSIO, NA DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA DE
PORCELANATOS ESMALTADOS**

CRICIÚMA

2025

CLAUDIO DE OLIVEIRA MODESTO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS RELAÇÕES ENTRE OS ÓXIDOS DE SÓDIO,
POTÁSSIO, CÁLCIO E MAGNÉSIO, NA DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA DE
PORCELANATOS ESMALTADOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM, da
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC,
como requisito à obtenção do título de Doutor em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Oscar R. K. Montedo
Coorientador: Prof. Dr. Fabiano Raupp-Pereira

CRICIÚMA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

M691e Modesto, Claudio de Oliveira.

Estudo da influência das relações entre os óxidos de sódio, potássio, cálcio e magnésio, na deformação piropoplástica de porcelanatos esmaltados / Claudio de Oliveira Modesto. - 2025.

98 p. : il.

Tese (doutorado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2025.

Orientação: Oscar R. K. Montedo.

Coorientação: Fabiano Raupp-Pereira.

1. Cerâmica - Indústria. 2. Porcelanato esmaltado. 3. Deformação piropoplástica. 4. Óxido de sódio. 5. Óxido de potássio. 6. Óxido de cálcio. 7. Óxido de magnésio. I. Título.

CDD 23. ed. 620.14

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Claudio de Oliveira Modesto

Estudo da influência dos óxidos alcalinos e alcalinos terrosos na deformação piropiástica de porcelanatos esmaltados.

Esta Tese de Doutorado – TD foi julgada adequada à obtenção do grau de Doutor(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 31 de outubro de 2024.

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Sabrina Arcaro
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Documento assinado digitalmente
Agenor de Noni Junior
Data: 04/11/2024 07:01:37-0300
CPF: ***.980.349-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Agenor De Noni Junior
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof. Dr. Saulo Roca Bragança
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS



Documento assinado digitalmente
TIAGO BENDER WERMUTH
Data: 05/11/2024 22:40:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Tiago Bender Wermuth
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Dedico este trabalho a meu pai José Antonio Modesto.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente a Deus, pela vida e saúde.

Aos meus pais José Antonio e Loiva, pela educação, amor e carinho.

Às minhas irmãs Maria Cristina e Andréa pelas palavras de apoio.

À minha esposa Fabiula, e filhos Isabel e Lucca, pelo amor, companheirismo e apoio.

Aos professores, orientadores, e amigos Prof. Dr. Oscar Montedo e Prof. Dr. Fabiano Raupp, pela dedicação, paciência e conhecimento transmitido.

Aos amigos e colegas de uma grande e valorosa vivência no CMG, Vilmar Bristot, José Celso Barbosa Jr (*in memorian*), Dimas Rocha, Edson Firmino, Juliano Morona, Celito Cardoso, Francio Dutra, Sandra Mondardo, Reginaldo Tassi, Jucilene Feltrin, Jordana De Fáveri, e especialmente à Nidia Goulart (*in memorian*), pelo incentivo ao crescimento profissional.

Aos profissionais da empresa Eliane Revestimentos Cerâmicos (Grupo Mohawk), que ajudaram de uma forma ou de outra, no desenvolvimento deste trabalho, Sérgio Ruzza, Angela Waterpkenfer, Caetano De Pellegrin, Rafael Madeira, Marcelo Pinto.

Ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM da UNESC pelas condições oferecidas durante o Doutorado, especialmente ao coordenador Prof. Dr. Eduardo Juncá, à Vivian, pelos auxílios burocráticos de documentação e prazos.

Ao IDT e ao Prof. Dr. Mateus Milanez

Ao GMC e ao Prof. Dr. Adriano Bernardini

À empresa Esmalglass do Brasil

Aos professores Dra. Sabrina Arcaro, Dr. Elídio Angioletto,

Aos colegas de estudos e atividades.

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

A indústria cerâmica enfrenta vários desafios para produzir porcelanatos com alta qualidade e baixo percentual de defeitos. A deformação pirolástica, é um problema comum nesse processo, sendo causada pela formação de fases líquidas durante a queima e pela necessidade de reduzir a porosidade em ciclos de queima cada vez mais rápidos. Embora diversos estudos tenham investigado esse defeito, a influência conjunta dos óxidos alcalinos e alcalinos terrosos na deformação pirolástica de porcelanatos esmaltados ainda é pouco explorada. Este trabalho investigou o efeito das relações entre os óxidos de potássio, sódio, cálcio e magnésio, e suas interações, na deformação pirolástica de porcelanatos esmaltados. Para isso, foi elaborado um procedimento inovador, onde foram desenvolvidas fritas com composições controladas da fração fundente de uma massa de referência fabril, sendo adicionadas em cinco composições de massas, permitindo o estudo isolado da influência desses óxidos. Através de ensaios de fleximetria ótica, caracterização física, DRX e MEV, foi identificada uma composição (C4.2) com uma relação entre os óxidos alcalinos e alcalinos terrosos que obteve o melhor resultado relacionado à deformação pirolástica e as características técnicas de um porcelanato esmaltado, em comparação à composição referência de uma indústria. A composição C4.2, possui uma relação entre alcalinos K_2O/Na_2O de 1,0, e uma relação entre alcalinos terrosos MgO/CaO , de 1,2, enquanto a composição referência possui a relação K_2O/Na_2O de 1,2, e para a relação MgO/CaO , de 2,1. Os resultados obtidos demonstram que uma relação mais ao redor de 1,0, ou seja, quanto mais igualitária for a quantidade entre os alcalinos, e entre os alcalinos terrosos, teremos um melhor desempenho de porcelanatos em relação à deformação pirolástica. Foi verificada a importância da composição química na prevenção da deformação pirolástica em porcelanatos. A composição C4.2 apresenta um grande potencial para ser aplicada na indústria cerâmica, permitindo a produção de peças com maior estabilidade dimensional e menor índice de defeitos.

Palavras-chave: deformação pirolástica, composições porcelânicas, óxidos cerâmicos, produção.

ABSTRACT

The ceramic industry faces several challenges in producing high-quality porcelain tiles with a low percentage of defects. Pyroplastic deformation is a common problem in this process, caused by the formation of liquid phases during firing and the need to reduce porosity in increasingly rapid firing cycles. Although several studies have investigated this defect, the combined influence of alkali and alkaline earth oxides on the pyroplastic deformation of glazed porcelain tiles is still poorly explored. This work investigated the effect of the relationships between potassium, sodium, calcium, and magnesium oxides, and their interactions, on the pyroplastic deformation of glazed porcelain tiles. For this, an innovative procedure was developed, where frits were developed with controlled compositions of the fluxing fraction of a factory reference mass, being added in five mass compositions, allowing the isolated study of the influence of these oxides. Through optical fleximetry tests, physical characterization, XRD, and SEM, a composition (C4.2) was identified with a relationship between alkali and alkaline earth oxides that obtained the best result related to pyroplastic deformation and the technical characteristics of a glazed porcelain tile, compared to the reference composition of an industry. The C4.2 composition has a ratio between alkalis K_2O/Na_2O of 1.0, and a ratio between alkaline earths MgO/CaO of 1.2, while the reference composition has a K_2O/Na_2O ratio of 1.2, and for the MgO/CaO ratio, of 2.1. The results obtained demonstrate that a ratio closer to 1.0, that is, the more equal the quantity between the alkalis, and between the alkaline earths, the better the performance of porcelain tiles in relation to pyroplastic deformation. The importance of the chemical composition in preventing pyroplastic deformation in porcelain tiles was verified. The C4.2 composition has great potential to be applied in the ceramic industry, allowing the production of parts with greater dimensional stability and a lower defect rate.

Keywords: pyroplastic deformation, porcelain composition, ceramic oxides, production.

Figura 1 - Fluxograma genérico do processo de fabricação de revestimentos.....	17
Figura 2 - Esquema da evolução da fase de queima de uma mistura triaxial.....	22
Figura 3 - Quantidades de fases e retração linear em relação ao aumento de temperatura durante a densificação de porcelanatos.....	32
Figura 4 - Ilustração da sinterização por fase sólida entre duas partículas de pó cerâmico.....	34
Figura 5 - Micrografia de MEV de pó compactado de alumina sinterizada a 1.700 °C por 6 min. 5.000x.....	35
Figura 6 - Cones de fusão frente ao aumento de temperatura (900 – 1.200 °C) com formação de fase líquida e posterior vitrificação.....	35
Figura 7 - Fase líquida de óxido de zinco.....	36
Figura 8 - Formação da estrutura de uma cerâmica porcelânica.....	38
Figura 9 - Placas cerâmicas com deformação piropelástica.....	40
Figura 10 - Procedimento utilizado para medir o índice de piropelastidade de uma massa.....	41
Figura 11 - Equipamento de fleximetria térmica utilizado para medir o índice de piropelastidade.....	41
Figura 12 - Equipamento de fleximetria ótica e corpo de prova do ensaio.....	42
Figura 13 - Fluxo demonstrativo da metodologia experimental desenvolvida no trabalho.....	54
Figura 14 - Esquema da proposta da fração fundente em forma de fritas.....	56
Figura 15 - Diagrama triaxial mostrando o ponto das composições analisadas.....	59
Figura 16 - Diagrama triaxial com os pontos das novas composições propostas.....	62
Figura 17 - Distribuição granulométrica da massa PG.....	65
Figura 18 – Curva de gresificação da massa referência PG.....	66
Figura 19 – Gráfico de densidade aparente de queima da massa referência PG.....	67
Figura 20 - Curva de amolecimento das fritas propostas.....	68
Figura 21 – Gráfico de dilatação térmica das fritas propostas.....	69
Figura 22 – Curva de viscosidade das fritas propostas.....	70
Figura 23 - Gráfico de absorção de água e retração de queima das composições base.....	72
Figura 24 - Gráfico de resistência mecânica à flexão das composições base.....	73
Figura 25 - Diagrama de gresificação das composições base.....	75
Figura 26 – Curva de retração das composições de massas propostas.....	75
Figura 27 - Gráfico de fleximetria das composições base.....	76
Figura 28 - Gráfico da absorção de água e retração linear de queima das derivações das composições base.....	77

Figura 29 - Gráfico da resistência mecânica à flexão das composições de derivações das composições base.....	78
Figura 30 - Gráfico das fleximetrias gerais das derivadas das composições de partida.....	79
Figura 31 - Gráfico das fleximetrias gerais das composições derivadas - 1100 a 1220°C.....	79
Figura 32 - Gráfico da fleximetria das composições da família C1.....	80
Figura 33 - Gráfico da fleximetria das composições da família C2.....	81
Figura 34 - Gráfico da fleximetria das composições da família C3.....	81
Figura 35 - Gráfico da fleximetria das composições da família C4.....	82
Figura 36 - Gráfico do comparativo do percentual de óxidos presentes nas composições analisadas.....	82
Figura 37 - Micrografia demonstrando a porosidade de um porcelanato e algumas das fases formadas.....	84
Figura 38 - Micrografias obtidas no MEV, das superfícies dos corpos de prova das composições (a) C0SF (referência e sem frita), (b) C0 (referência de laboratório com frita), e (c) C3, (d) C3.2, (e) C4, (f) C4.1, e (g) C4.2, com aumentos de 200x e 500x.....	85
Figura 39 - Micrografias obtidas no MEV, das superfícies dos corpos de prova das composições (a) C0SF (referência e sem frita), (b) C0 (referência de laboratório com frita), e (c) C3, (d) C3.2, (e) C4, (f) C4.1, e (g) C4.2, com aumentos de 200x e 500x.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Transformações físicas e químicas durante o processo de queima	33
Tabela 2 – Percentual em massa da composição de porcelanato esmaltado referência PG.....	55
Tabela 3 – Divisão entre as partes em estudo da composição de referência PG.....	55
Tabela 4 – Propostas de análises químicas das fritas.....	57
Tabela 5 – Formulações propostas de misturas em percentuais mássicos.....	59
Tabela 6 – Cálculo das quantidades de matérias-primas utilizadas.....	60
Tabela 7 – Percentuais de componentes nas composições.....	61
Tabela 8 – Percentuais de componentes das composições derivadas.....	62
Tabela 9 – Composição padrão de fábrica e a selecionada no trabalho.....	64
Tabela 10 – Análises químicas das matérias-primas da composição de massa referência PG.....	65
Tabela 11– Granulometrias e percentuais das partículas da massa referência PG.....	66
Tabela 12– Análise química da fração fundente da massa referência PG.....	66
Tabela 13 – Análises químicas das composições de fritas propostas.....	68
Tabela 14 – Temperaturas de sinterização e amolecimento das fritas propostas.....	69
Tabela 15 - Análises químicas das composições de massas propostas.....	71
Tabela 16 - Comparativo dos resultados dos ensaios entre as composições base.....	73
Tabela 17- Tabela com as quantidades de fases das composições.....	83
Tabela 18 - Comparativo do dos resultados entre as composições C0SF e C4.2.....	89

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

μm	Micrometro
α	Alfa
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
β	Beta
CET	Coeficiente de Expansão Térmica
L	Comprimento
ε	Deformação
e	Espessura
S	Flecha de curvatura
#	Malha
NBR	Norma Brasileira
Eq	Equação
Tmd	Temperatura de máxima densificação
IP	Índice de piroplasticidade
CF0/F0	Frita padrão da fração fundente
F1, F2, F3, F4	Fritas propostas 1, 2, 3 e 4
F2	Frita proposta 2
C0SF	Composição referência de fábrica sem frita
CF0	Fração fundente da massa referência de fábrica
C0	Composição referência de fábrica com frita
C1, C2, C3, C4	Composições propostas com uso das fritas 1,2,3 e 4

SUMÁRIO

RESUMO.....	05
-------------	----

ABSTRACT.....	06
LISTA DE FIGURAS.....	07
LISTA DE TABELAS.....	09
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	10
1. INTRODUÇÃO	13
1.1. OBJETIVO GERAL.....	16
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS.....	17
2.2. PORCELANATOS.....	18
2.3. COMPOSIÇÕES PORCELÂNICAS.....	21
3. TRATAMENTO TÉRMICO DE MATERIAIS CERÂMICOS	24
3.1. QUEIMA.....	25
3.1.1. Ciclo de queima.....	25
3.1.2. Reações durante a queima.....	27
3.2. SINTERIZAÇÃO.....	31
3.2.1 Sinterização por fase sólida	32
3.2.2. Sinterização com formação de fase líquida	32
4. REAÇÕES NA QUEIMA E EVOLUÇÃO DA MICROESTRUTURA.....	34
5. DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA	36
5.1. MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA.....	37
5.1.1. Método de suporte refratário com os extremos retos.....	37
5.1.2. Método de fleximetria térmica.....	38
5.1.3. Método de fleximetria ótica.....	39
5.2. FATORES QUE INFLUENCIAM NA DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA.....	39
5.2.1. Composição da massa.....	39
5.2.1.1. Óxidos presentes – fundentes.....	42
5.2.1.2. Óxidos presentes – estabilizantes.....	43
5.2.2. Processamento.....	44
6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	48
6.1. ETAPA I – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DO TRABALHO.....	48
6.1.1. Introdução.....	48

6.1.2.	Planejamento do trabalho.....	49
6.2.	ETAPA II – PREPARAÇÃO DAS FRITAS.....	50
6.2.1.	Fusão laboratorial.....	51
6.2.1.	Ensaio de caracterização das fritas.....	52
6.3.	ETAPA III – PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES.....	53
6.3.1.	Planejamento experimental.....	52
6.3.1.	Preparação das amostras para ensaios das composições de partida.....	54
6.4.	ETAPA IV – DERIVAÇÕES DAS COMPOSIÇÕES DE PARTIDA.....	55
6.5.	ETAPA V – ESCOLHA E AJUSTE DA COMPOSIÇÃO REFERÊNCIA.....	57
7.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
7.1.	RESULTADOS DOS ENSAIOS COM A MASSA INDUSTRIAL DE REFERÊNCIA PG (ETAPA I)	59
7.2.	RESULTADOS DOS ENSAIOS COM AS FRITAS PROPOSTAS (ETAPA II)	61
7.3.	RESULTADOS DOS ENSAIOS COM AS COMPOSIÇÕES DE PARTIDA (ETAPA III)	65
7.4.	RESULTADOS DOS ENSAIOS COM AS DERIVAÇÕES DAS COMPOSIÇÕES DE PARTIDA (ETAPA IV)	72
7.5.	RESULTADOS DOS ENSAIOS COM AS COMPOSIÇÕES REFERÊNCIA E A SELECIONADA (ETAPA V)	84
8.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS GERAIS.....	85
9.	CONCLUSÕES.....	86
10.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
	REFERÊNCIAS.	88

1. INTRODUÇÃO

A cada ano que passa, surgem novos estudos, pesquisas, e desenvolvimentos na área de materiais cerâmicos, que trazem novas tecnologias de processos e tipologias de produtos. Porém, também surgem dificuldades no ambiente fabril para fazer com que os produtos atendam a sua qualidade e normas específicas. As empresas possuem o desafio de produzir cerâmicas de baixa absorção de água, com exigências de processos cada vez mais enxutos, e conviver com problemas que surgem decorrentes destas ações, como por exemplo as deformações das placas cerâmicas de porcelanatos.

Na atualidade, os ceramistas têm tentado cada vez mais reduzir ciclos de queima e, com isso, reduzir custos de fabricação. Para que isto aconteça, utilizam composições mais fundentes, com grandes formações de fase líquida. Porém, em contrapartida, estas massas tendem a deformar piroplasticamente o material cerâmico durante o seu tratamento térmico, trazendo, com isso, vários problemas para as empresas que utilizam composições porcelânicas.

O tratamento térmico de produtos cerâmicos, geralmente conhecido como queima, é conhecido por ser a fase do processo de produção que estabelece, de forma definitiva e estável ao longo do tempo, todas as propriedades do produto acabado e requisitos técnicos relativos à forma, estética e aspectos funcionais (BERNARDIN, 2006).

Nesta fase, desenvolvem-se diversos fenômenos químicos e físicos que modificam a composição e a estrutura da massa cerâmica. Em particular, graças às reações de dissociação dos minerais de argila, devido à perda de água da composição cristalina (na faixa térmica entre cerca de 400 e 1000 °C), sucessivas fases de neoformação (por exemplo de metacaulim a mulita) e sinterização/vitrificação, o corpo cerâmico adquire sua conhecida consistência de queima.

Conforme se aumenta a temperatura das peças, há um aumento gradual da quantidade de fase líquida formada. Esta fase líquida se desenvolve em razão da fusão parcial dos componentes mais fundentes da massa. À medida que a temperatura aumenta, os componentes mais refratários vão sendo progressivamente dissolvidos pela fase líquida, fazendo com que o volume destas aumente consideravelmente. Este aumento, sendo excessivo, juntamente com alguns fatores, leva a um problema para a regularidade da forma do material cerâmico, chamado usualmente de “deformação piropástica” (DONDI, 2009).

O defeito observado durante e após a queima da peça cerâmica, pode ser atribuído à formação de uma fase líquida com pouca resistência à deformação piropástica. Este efeito depende em grande medida da composição e dos parâmetros do processo, como pressão de formação, temperatura e ciclo de queima (MELCHIADES et al, 2001).

Muitos estudos vem sendo feitos durante as últimas décadas, para conhecer melhor os fatores causadores da deformação pirolástica e, assim, tentar amenizar os problemas nos ambientes fabris e, com isso, melhorar a qualidade dos produtos. Alguns avanços foram conseguidos, porém este problema ainda não foi totalmente eliminado.

Por isso, diante dos estudos efetuados até o momento, foi constatado que o fator fundamental influenciador da deformação pirolástica em placas de porcelanatos, é a formação de fase líquida com baixa viscosidade, a qual é necessária para fechar poros e reduzir a porosidade. Então, já que os ceramistas necessitam conviver com esta fase líquida necessária, o caminho seria de verificar os fatores que podem trabalhar conjuntamente para que as peças cerâmicas tenham sua planaridade normalizada no final do processo.

Isto pode ser feito através de alguns fatores, como do reforço da microestrutura com o uso de quartzo na granulometria adequada e argilominerais que formem a fase mulita na quantidade adequada, o que pode ser adquirido na composição e na moagem. As formações de agulhas de mulita numa massa cerâmica contribuem muito para melhorar as propriedades mecânicas do produto. Estas agulhas alongadas, dentro de uma massa vítrea, atuam por exemplo, como a estrutura metálica em concreto armado. É conveniente então, que a formação de mulita nestas composições porcelânicas sejam as adequadas para ajudar a manter a planaridade.

Pode-se também ter um material mais controlado, tendo uma densidade aparente a cru, a mais alta possível, e uma curva de queima adequada ao produto que está sendo tratado. As peças de maior densidade aparente possuem um menor volume de poros antes da queima e, portanto, necessitam de uma quantidade menor de fase líquida para atingir a absorção de água desejada. Já quanto a curva de queima, ocorre o aumento da deformação pirolástica em função da temperatura de queima em um grande intervalo de temperaturas utilizados normalmente em massas porcelânicas. Além da temperatura na zona de queima, a velocidade de aquecimento e o tempo de permanência das peças na temperatura máxima são variáveis que também podem exercer influência sobre a deformação pirolástica.

O problema da deformação traz dificuldades para as empresas, causando perdas na produtividade e rentabilidade destas, e isto tem que ser amenizado. Muitas pesquisas foram feitas, e muitos resultados foram positivos, porém, o problema ainda persiste, porque existe no mercado a necessidade de produzir placas cada vez maiores e com custos mais baixos por causa da concorrência do mercado. Assim, os ceramistas convivem atualmente com este dilema, e com problemas mais recentes, decorrentes destas novas situações do mercado e de mudanças

necessárias nos processos fabris, como por exemplo, as altas temperaturas das peças ao saírem do forno e suas reações ainda inacabadas.

Existem vários trabalhos que mostram a influência da variação de óxidos fundentes de potássio e sódio, e da viscosidade da fase líquida formada, na deformação pirolástica de placas de porcelanatos, como por exemplo, Bresciani e Spinelli, 2012, Dondi, et al, 2009, Boschi, et al, 2019, e Bernardin, et al, 2006. Porém, ainda não está claro quando em conjunto com os óxidos alcalinos terrosos, qual seria a relação entre eles e o comportamento frente à deformação.

Sendo assim, dentro do exposto acima, esta proposta de trabalho teve o intuito de estudar variações na composição química de uma massa industrial de porcelanato esmaltado, em ambiente laboratorial e industrial, para analisar a influência dos óxidos alcalinos e alcalinos terrosos, na deformação pirolástica desta.

Com isso, neste estudo específico, foram utilizadas as informações de trabalhos anteriores, e tratado de um ponto em comum entre eles, e muito importante para o controle da deformação, que é o estudo com foco na composição da massa utilizada, usando em paralelo as indicações de processo, como moagem e queima. O estudo baseia-se na análise da alteração do uso de diferentes óxidos na composição de um porcelanato esmaltado. Os óxidos em questão são de potássio, sódio, cálcio e magnésio, verificando a influência deles no comportamento da deformação pirolástica. Este direcionamento ao estudo, foi dado pela necessidade na bibliografia, de pesquisa e informações não somente aos óxidos alcalinos de potássio e sódio, mas também dos óxidos alcalinos terrosos e a relação entre eles quando em conjunto numa composição.

1.1. OBJETIVO GERAL

Investigar o efeito dos óxidos de potássio, sódio, cálcio e magnésio, na deformação pirolástica de porcelanatos esmaltados.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver fritas laboratoriais com variações de óxidos, produzindo fritas experimentais ao variar as proporções de óxidos e substituindo a fração fundente da composição cerâmica por essas fritas.
- Caracterizar a composição ideal, selecionando aquela que apresente o melhor desempenho técnico e comportamento em relação à deformação pirolástica.
- Ajustar a composição padrão, implementando a variação com melhor desempenho na formulação padrão da empresa e realizando uma caracterização completa para avaliar os resultados.
- Analisar a influência dos óxidos na deformação pirolástica, descrevendo a relação entre os óxidos estudados e sua influência no comportamento de deformação dos porcelanatos esmaltados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

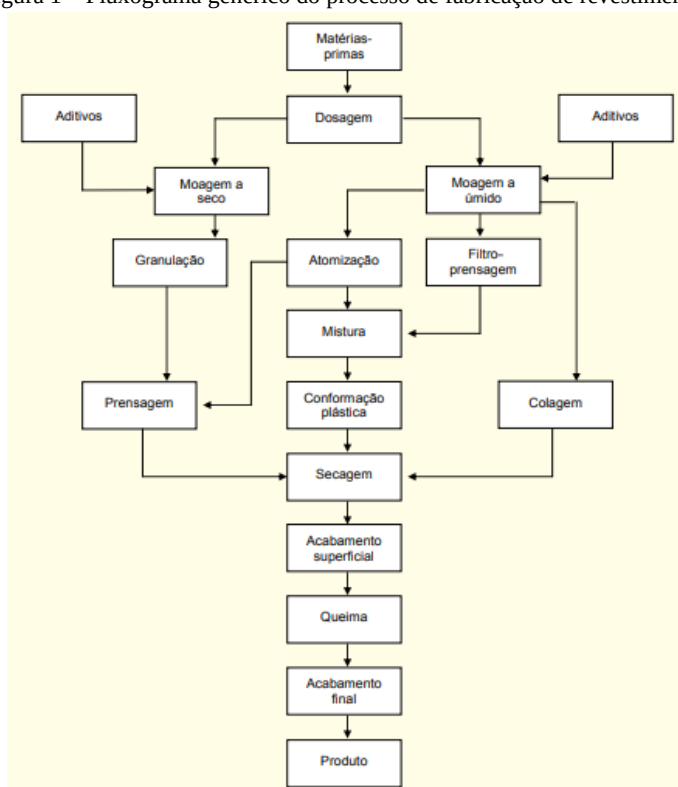
Segundo Oliveira e Hotza (2015), a composição de um ciclo tecnológico, isto é, as diferentes fases produtivas, variam em função do tipo de produto que se deseja obter.

Basicamente, pode-se obter produtos cerâmicos por meio dos processos de biqueima ou de monoqueima. O primeiro caso prevê dois diferentes tratamentos térmicos, respectivamente para consolidar o suporte e para estabilizar os esmaltes e as decorações aplicadas no suporte queimado. No segundo, ao contrário, os esmaltes e as decorações são aplicados sobre o suporte seco passando por apenas um tratamento térmico, durante o qual, a consolidação do suporte e a estabilização dos esmaltes ocorrem simultaneamente.

Também podemos escolher qual a superfície mais adequada para o produto desejado, ou seja, esmaltada, onde o produto final possui uma cobertura vítrea ou não esmaltada. Neste último caso, o produto não recebe nenhuma cobertura de proteção.

Uma outra diferença, refere-se à conformação de peças cerâmicas, onde são definidas as formas do produto final, mediante a utilização de processos de prensagem, extrusão ou colagem.

Figura 1 – Fluxograma genérico do processo de fabricação de revestimentos.



Fonte: OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA, D., 2015

De acordo, portanto, com a Figura 1, incontáveis combinações são possíveis. Em particular, neste trabalho, foram aprofundados os assuntos através do processamento de moagem via úmida, e utilizado o produto porcelanato esmaltado (OLIVEIRA e HOTZA, 2015).

Em cada um dos ciclos, e em cada uma das fases produtivas, há outras diferenciações. Assim, para uma mesma fase, são possíveis diversas tecnologias. Detalhando ainda mais, para uma mesma tecnologia são possíveis diferentes soluções em termos de equipamentos. Desta mesma forma, equipamentos semelhantes podem estar presentes em duas diferentes linhas de produção com significativas variações de parâmetros de trabalho e de condições operativas.

Todas estas diferenças são muito relevantes não somente para o tipo de produto que se deseja obter, mas também para a qualidade do mesmo. Para o trabalho proposto, o processo utilizado, foi de monoqueima, com a conformação por prensagem, e com a cobertura vítrea.

2.2. PORCELANATOS

Porcelanatos são placas cerâmicas com alto desempenho técnico, que podem ser utilizadas como revestimento de parede ou pavimento em ambientes internos ou externos. As principais características desta classe de revestimento, são a elevada resistência mecânica, resistência ao desgaste e alto brilho no caso dos porcelanatos polidos. Segundo a norma ABNT NBR 15463:2007, porcelanatos são placas cerâmicas para revestimentos constituídas por argilas, feldspatos e outras matérias-primas inorgânicas. Destinam-se a revestir pisos e paredes, podendo ser conformados por prensagem, extrusão ou por outros processos. O processo de fabricação envolve elevado grau de moagem, alto teor de matérias-primas fundentes e alta densificação após queima, resultando em produtos com baixa porosidade e elevado desempenho técnico. Os porcelanatos são divididos em duas categorias, esmaltados e não esmaltados (MAGAGNIN, 2014).

O mercado nacional e internacional vem constatando a cada ano, um crescimento considerável na produção de porcelanatos. As últimas décadas têm testemunhado este fato, e consequentemente uma grande diferenciação dos produtos em relação às composições, tamanhos, espessuras e efeitos estéticos, também obtidos por aplicações de vitrificado e decorações. A crescente busca do mercado consumidor por este tipo de revestimento, é motivado pelo excelente desempenho técnico e pelos apelos estéticos.

Segundo Boschi (2019), este material, vem sendo produzido desde os anos 90, e desde então, novos métodos de fabricação tem evoluído juntamente com sua qualidade, formas e tamanhos, utilizando as melhores tecnologias de fabricação, englobando equipamentos cada vez mais sofisticados que proporcionam produtos de altíssima qualidade, e porosidade quase nula. Em função da variedade de condições de produção, uma das maiores dificuldades está na conciliação destas condições com a necessidade de se obter um material com porosidade quase

nula e boa estabilidade dimensional. Para conseguirmos a porosidade baixa para este material, um dos fatores determinantes, é a alta temperatura utilizada para o tratamento térmico (queima).

Conforme acompanhamos processos cada vez mais sofisticados, convivemos com ciclos de queima cada mais rápidos e temperaturas que podem chegar à 1.250 °C. Nestas condições, ocorrem reações bastante enérgicas entre as matérias-primas, havendo a formação de grande quantidade de fase líquida, a qual atua densificando o corpo porcelânico. As características desta fase líquida formada são de grande importância para as propriedades do produto, principalmente para a sua baixa porosidade (BRESCIANI e SPINELLI, 2012). Porém, esta grande quantidade de fase líquida formada necessária para conseguirmos em pouco tempo de queima, a absorção de água dentro das especificações, ou seja, abaixo de 0,5%, pode causar uma deformação pirolástica, que é o arqueamento da peça para baixo sob a ação da gravidade.

Entre os produtos de cerâmica de revestimento, o porcelanato, sem dúvida, é atualmente a cerâmica para pavimentação que apresenta as melhores características técnicas e estéticas, em confronto com as demais categorias de cerâmicas tradicionais encontradas no mercado. Tal sucesso se deve a um longo processo de desenvolvimento tecnológico que permitiu a elaboração de um material constituído por fases cristalinas de elevada dureza e densidade (OLIVEIRA e HOTZA, 2015).

Do ponto de vista técnico, o porcelanato é um material polifásico, contendo cerca de 40 % de fase vítrea e porosidade residual. Tal porosidade, se não controlada ou mantida a baixos níveis, seguramente afetará as propriedades mecânicas do material e consequentemente do produto final, podendo dar origem também a fenômenos marcantes de manchamentos causados pela intrusão de resíduos sólidos. Geralmente, os valores de porosidade aberta são muito baixos (0,1 % em termos de absorção de água e 0,5 % segundo porosimetria de mercúrio) e, portanto, a superfície das peças cerâmicas não manifesta problemas particulares de manchamentos (MELCHIADES, et al. 2019).

Por outro lado, a porosidade fechada (interna ao suporte cerâmico ou abaixo da superfície) é de aproximadamente 6-7 %, com poros de dimensões, em média, entre 1 e 10 µm. Todavia, tal porosidade, durante processo de polimento, o qual remove aproximadamente de 0,5 a 1 mm da camada superficial da placa cerâmica, torna-se aberta. Existem diversas possibilidades de intervenção, algumas das quais já amplamente adotadas, para reduzir os efeitos ou a incidência de microporosidade residual sobre o desempenho do produto em condições de serviço. Com esse propósito, foi demonstrado que a penetração e a remoção de agentes que produzem manchas ou perda de aspecto visual estão relacionadas com a forma e o diâmetro dos poros. Poros abertos de dimensões relativamente grandes (> 60 µm) facilitam a limpeza do produto,

mas determinam uma perda de aspecto estético da superfície, já que esses poros podem ser visualizados a olho nu. Ao contrário, poros menores resolvem em grande parte o problema, já que dificultam a intrusão de substâncias estranhas, sendo, portanto, a situação desejada para a otimização do produto. Mesmo assim, poros menores, quando sujos, conduzem a um obscurecimento uniforme e gradual, o qual é menos perceptível à degradação causada pela abrasão. Além da porosidade, a microrrugosidade da superfície desgastada também retém detritos. Em consequência, superfícies sem porosidade aberta apreciável podem apresentar perdas de aspecto importantes se muito rugosas (DONDI, 2018).

A solução total ou parcial dos problemas de perda de aspecto estético relacionados com a porosidade é a adoção de ajustes apropriados dos parâmetros de processamento visando a aumentar o grau de densificação do material mediante:

- aumento da superfície específica das partículas de alguns componentes da massa, em particular quartzo e feldspatos, através de modificações e controle dos parâmetros de moagem;
- aumento da densidade a verde dos compactos através do emprego de maiores pressões de compactação;
- utilização de fundentes mais reativos, porém, compatíveis com a estabilidade físico-química e a tendência à deformação pirolástica das massas.

A adoção dessas e de outras possíveis soluções certamente contribuirá para a garantia de um elevado padrão de qualidade do porcelanato produzido.

A evolução estética do porcelanato, considerando-se as atuais tendências de produção, vem se caracterizando, inevitavelmente, por uma diversificação das gamas de efeitos decorativos, o que tem contribuído muito para a difusão desse produto. Os novos produtos protagonistas dessa diversificação estética são os já citados “macrograniti” e “variegati”, os produtos rústicos estruturais obtidos por dispersão de sais solúveis e tratamentos particulares (escovamento), os produtos obtidos com técnicas de aplicação mista (aplicações serigráficas, esmaltes pelotizados e eventualmente sais solúveis sobre superfícies esmaltadas ou não). Para algumas tipologias de produtos, a operação de polimento produz superfícies similares aos mármore e aos granitos naturais. Essa evolução estética já praticada aumenta o valor agregado do produto, favorecendo a sua difusão em seguimentos do mercado sempre mais voltados à aplicação residencial (RENAU, 1994).

Por meio da seleção e preparação adequada de matérias-primas e utilizando técnicas de aplicação serigráfica, é possível também a obtenção de placas cerâmicas recobertas com esmaltes vitrocerâmicos sinterizados em forno de biqueima rápida, com propriedades

otimizadas para uma dada especificação de uso. De fato, quando se deseja associar um certo brilho ao produto, sem perda significativa das resistências ao risco e à abrasão, é possível, por serigrafia, a aplicação localizada de porções de esmalte vitrocerâmico, com geometrias definidas e com tamanhos e quantidades variáveis de acordo com o efeito final desejado.

Uma realidade concretizada no mercado, é a produção de grandes formatos (1,80 x 1,20 m ou 3,00 x 2,00 m) que podem ser entendidos como produtos pré-formados ou semiacabados para a fabricação de revestimentos cerâmicos, painéis, cubas e balcões de cozinhas entre outras aplicações que se pode vislumbrar e/ou que já existem.

O futuro da cerâmica de revestimento reserva, sem dúvida, profundas modificações, as quais estão associadas, invariavelmente, à redução de energia na sua produção; ao reaproveitamento dos rejeitos de produção; e à utilização de resíduos provenientes de setores não necessariamente relacionados à cerâmica. A escassez e o valor crescente da água, é outro problema que remete, passo a passo, à utilização de técnicas de processamento a seco. Algumas dessas modificações já estão ocorrendo atualmente. No entanto, seguramente, o futuro reserva surpresas ainda maiores e soluções técnicas criativas, que são típicas do ser humano, especialmente naqueles momentos difíceis (DE WAAL, 2017).

2.3. COMPOSIÇÕES PORCELÂNICAS

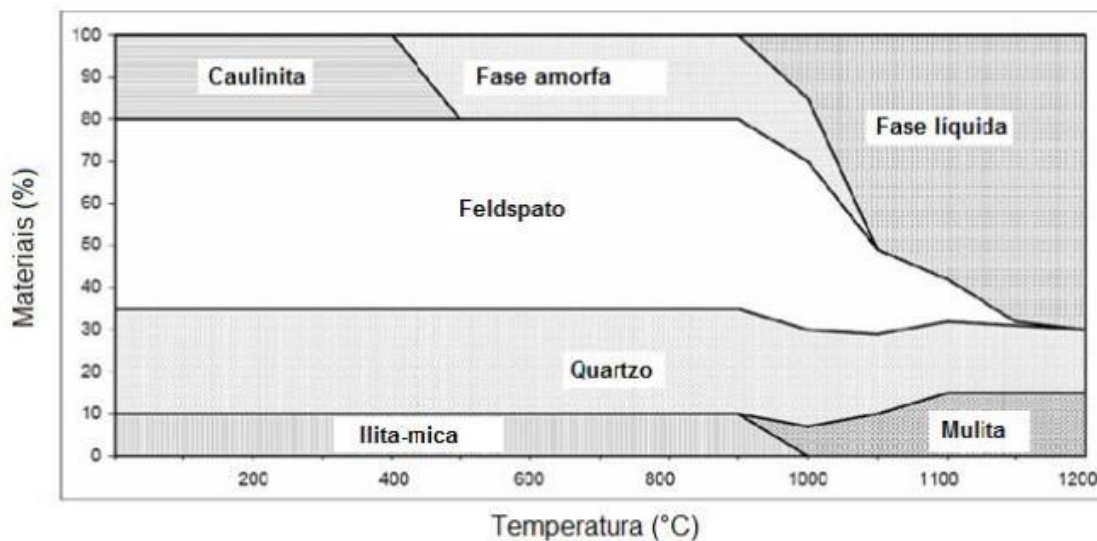
Uma porção considerável das massas de cerâmicas finas que são fabricadas hoje são do tipo triaxial, o que significa que os principais ingredientes são a argila, o quartzo e o feldspato. As composições clássicas de porcelanas utilizam normalmente cerca de 50% de argilas, 25% de quartzo e 25% de feldspatos. A fração de argila pode ser uma mistura de várias argilas, tais como caulins e argilas plásticas. Existem, claro, muitas variações de composições, dependendo das combinações de propriedades de trabalho e produto. As pequenas alterações de composição influenciam pouco na microestrutura da cerâmica após queima (NORTON, 1983).

Nas massas comerciais, o quartzo e o feldspato tendem a um tamanho médio de partículas de 40 μm , o caulim em torno de 2 μm e a argila plástica em torno de 0,5 μm . Assim, por pura casualidade, o sistema aproxima-se do empacotamento dos três tamanhos, em um sólido mais denso. A maioria das partículas de argilas são como placas, os cristais de feldspato são prismas alongados e o quartzo é formado por partículas irregulares. As partículas misturadas formam um empacotamento com em torno de 35 a 40% em volume de poros, segundo o método de preparação. Como demonstra Kocapcu (1964), a porosidade pode diminuir até em torno de 28% se for mais bem peneirada a composição das matérias-primas. Naturalmente, quanto menor seja

a porosidade a cru, menor a retração de queima para alcançar um estado determinado. Dinsdale e Wilkinson (1966) explicam bem esta questão.

O processo de tratamento térmico (queima) pode ser dividido em etapas que são o aquecimento, a zona de queima, e o resfriamento. Durante o aumento da temperatura, ocorre a fase de cristalização da massa de argilas, onde, em torno de 980 °C, a estrutura amorfa dos pseudomorfos da argila, se reorganizam, passando primeiro a espinélio e depois a mulita muito fina. Em seguida, inicia a ocorrer a formação da fase líquida, que tanto o feldspato de sódio como o de potássio começam a formar ao alcançarmos a temperatura em torno de 1.100 °C, na zona de contato entre o cristal de feldspato e a massa de argila que o rodeia. À medida que se aumenta ainda mais a temperatura, aumenta também o volume da fase líquida (Figura 2). Os grãos de feldspatos não são fundidos apenas pela superfície, mas também pelos defeitos ou pelos planos de esfoliação ou desprendimento (SUNDIUS, 1956) e, assim, o feldspato cristalino permanece em pequenas ilhas. A temperaturas superiores, todo o cristal de feldspato fica fundido, mas conserva a forma original do grão.

Figura 2 - Esquema da evolução da fase de queima de uma mistura triaxial (quartzo-argilomineral-feldspato).



Fonte: Zanelli *et al.* (2011).

Alguns dos trabalhos mais conceituados sobre a determinação das quantidades de cristais e de vidros numa massa triaxial são de Brindley e Ougland (1962), que indicam uma grande proporção de vidro e ausência de cristobalita. Ao comparar estes resultados com os diagramas de equilíbrio normais, estes pesquisadores observaram uma concordância aceitável que permanecia quartzo sem reagir. Existem evidências de que a massa argilosa moída, se dissolve na fase líquida, assim como ataca até certo ponto os cristais de quartzo, embora sejam

relativamente insolúveis. Os cristais de quartzo de menores granulometrias podem dissolver-se completamente à temperaturas de queima mais altas (WEYMOUTH e WILLIAMSON, 1953).

Na formação de mulita, os cristais em forma de agulhas aparecem de duas maneiras: uma a partir do material argiloso, cujo tamanho do cristal é pequeníssimo, e a outra no pseudomorfo de feldspato ou outras zonas vítreas. A mulita parece formar-se no interior do grão e não nos limites. Nos vidros de grande conteúdo em sílica, a mulita se dissolve, mas em alguns, com pouca sílica, as agulhas crescem com muita rapidez (NORTON, 1983).

As formações de agulhas de mulita numa massa cerâmica contribuem muito para melhorar as propriedades mecânicas do produto. Estas agulhas alongadas, dentro de uma massa vítrea, atuam como a estrutura metálica em concreto armado. É conveniente então, que tenhamos formação de mulita nestas composições porcelânicas.

Skola (1934), Gad e Barrett (1950) mostraram que a mulita se decompõe pela ação de álcalis, em coríndon e fase líquida. A reação inicia em torno de 1.200 °C e acelera bastante à 1.400 °C. No entanto, um excesso de sílica retarda a decomposição, provavelmente, pela maior viscosidade da fase líquida. Na cerâmica fina a decomposição da mulita não é muito evidente devido ao nível térmico e à abundância de sílica.

Schuller (1964) comprovou que a mulita se dissolve no líquido quando a proporção de sílica é grande. Porém, em massas sem quartzo não há dissolução da mulita e em temperaturas mais altas cresce o cristal.

As massas com grande proporção de formação de fase líquida tendem a deformar-se nas temperaturas de maturação, por causa da gravidade, a menos que estejam bem apoiadas. A fluência é plástica, devido à tensão de cisalhamento da fase líquida. Teoricamente, segundo McNabb e Duncan (1967), é difícil conseguir baixa porosidade e, ao mesmo tempo, rigidez.

Norton (1983) pesquisou minuciosamente a microestrutura de várias massas triaxiais vitrificadas, queimadas em ciclos diferentes, e deduziu que as massas que utilizavam ciclos mais longos dissolviam mais quartzo e que nelas se formava mais mulita que as massas queimadas em ciclos mais rápidos.

Na atualidade, o ceramista tem tentado cada vez mais reduzir ciclos de queima e, com isso, reduzir custos de fabricação. Para que isto aconteça, utilizam composições mais fundentes, com grandes formações de fase líquida. Porém, em contrapartida, estas massas tendem a deformar piroplasticamente o material cerâmico durante o seu tratamento térmico, trazendo, com isso, vários problemas para as empresas que utilizam composições porcelânicas.

Muito estudo vem sendo feitos durante as últimas décadas, para conhecer melhor os fatores causadores da deformação piropástica e, assim, tentar amenizar os problemas nos ambientes

fabris e, com isso, melhorar a qualidade dos produtos. Alguns avanços foram conseguidos, porém este problema ainda não foi totalmente eliminado.

3. TRATAMENTO TÉRMICO DE MATERIAIS CERÂMICOS

Durante o processo de fabricação de materiais cerâmicas, são necessárias algumas operações unitárias para que consigamos o produto de acordo com as especificações necessárias e dentro das normas vigentes. No caso da fabricação de placas de revestimentos, a fase de

queima é uma das mais importantes, porque é nela que acontecerão as transformações físicas e químicas que farão com que o material adquira as suas propriedades finais (OLIVEIRA E HOTZA, 2015).

A fabricação de produtos cerâmicos pode ser dividida em quatro etapas: preparação da massa cerâmica; conformação; secagem e queima. Do ponto de vista da dureza e resistência mecânica, as três primeiras etapas contribuem muito pouco, devido às partículas estarem individualizadas e fracamente unidas umas às outras. Na última etapa (queima), a peça é sujeita a temperaturas elevadas, que resulta em um aumento do grau de ligação das partículas, com uma consequente densificação, aumentando sensivelmente a resistência mecânica e a dureza (VAN VLACK, 2000).

A etapa de queima no processo de fabricação de placa cerâmica consiste em um tratamento térmico no qual a massa cerâmica sofre diversas alterações microestruturais como transformações alotrópicas, reações no estado sólido, formação de fase líquida, entre outras, em diversos intervalos de temperatura. A queima dos materiais cerâmicos não implica em simplesmente em elevar as peças a uma determinada temperatura, mas principalmente em que velocidade se alcança esta temperatura, bem como o tempo de permanência nesta temperatura (CARTY E SENAPATI, 1998).

A queima é um dos principais estágios na fabricação de placa cerâmica de revestimento, pois é nela que surgem as transformações físicas e químicas no esmalte e no corpo cerâmico. É neste estágio que o produto adquire as suas propriedades definitivas. Desta forma, a qualidade da placa cerâmica é irreversivelmente fixada nesta etapa sendo, também, o último estágio do processo em que os defeitos provenientes de estágios precedentes podem ser amenizados (BOSCHI, 2019).

Nesta etapa, se o fluxo de calor for uniforme, características estéticas e técnicas do produto final também serão uniformes aumentando, assim, sua qualidade. É evidente que esta qualidade só é alcançada se a transferência de calor para a peça e o seu perfil de temperatura forem uniformes ao longo de cada seção transversal do forno (MORENO et al., 1996).

A predição do comportamento de queima das placas cerâmicas é desafiadora, particularmente para os porcelanatos, devido a vários fenômenos que ocorrem em uma escala múltipla: da mobilidade atômica (p.ex. difusão iônica através do fundido) ao rearranjo microestrutural (consequências das transformações de fase e vitrificação) e à retração e deformações em relação ao produto como um todo (DONDI et al., 2018).

3.1. QUEIMA

Segundo Kingery, Bowen, e Uhlmann, (1975), o objetivo principal da queima de um material cerâmico, é consolidar o formato definido pela operação de conformação. Durante a queima de um revestimento cerâmico, ocorre uma série de transformações físicas e químicas que conferem ao produto final, as características tecnológicas desejadas tais como resistência mecânica, porosidade, e retração linear.

Além disso, essas variáveis podem ser usadas como parâmetros para avaliar o comportamento de uma determinada massa cerâmica durante a queima (MELCHIADES et al., 1996).

A temperatura é quem fornece a energia necessária para que as transformações ocorram durante a queima, e o tempo é quem permite a essas reações buscar o equilíbrio estabelecido pela termodinâmica, expressado através dos diagramas de equilíbrio. Portanto, é a combinação dos fatores temperatura e tempo, também conhecida como “trabalho térmico” que estabelece o grau de transformações sofridas por um compacto durante a queima (MELCHIADES et al., 1997).

Portanto, é importante que se conheça a sensibilidade de uma massa cerâmica a variações no ciclo de queima, porque o ciclo empregado, tem um papel importante na densificação e propriedades das peças cerâmicas.

3.1.1. Ciclo de queima

Até meados da década de 80, a tecnologia tradicional de biqueima em ciclo longo (fornos a túnel de vagonetas) era a que praticamente dominava o mercado do mundo cerâmico de revestimentos. Atualmente, a maior parte da produção se obtém por queima em ciclo rápido, embora existam diversas variantes (VIEIRA, 2002). Assim, pode-se classificá-la em:

- biqueima tradicional: baseada na queima do suporte (corpo cerâmico) em forno a túnel de ciclo longo (36 - 44 h) e queima posterior do esmalte em forno a túnel de canais (10 - 18 h);
- biqueima lenta-rápida: queima do suporte em forno a túnel de ciclo longo (36 - 44 h) e queima posterior do esmalte em forno a rolos mono estrado (30 - 40 min);
- biqueima rápida: baseia-se na queima do suporte em forno a rolo mono estrado (ciclo rápido de 40 - 50 min) e queima posterior do esmalte também em forno a rolo mono estrado (30 - 40 min);

- monoqueima rápida: consiste na queima simultânea do suporte e o esmalte em forno a rolos mono estrado (30 - 40 min).

Os produtos cerâmicos queimados levam implícitos um número substancial de processos físicos e reações químicas, cuja cinética determina finalmente o ciclo de queima. A reação mais lenta dita sempre a velocidade da operação. Os fatores de que dependem estas reações são:

- a composição química;
- a composição mineralógica;
- a distribuição granulométrica dos componentes da mistura;
- a temperatura de queima;
- a atmosfera do forno.

A obtenção de uma curva de queima ótima requer um conhecimento adequado dos fatores citados e de suas respectivas interações. A queima ótima se alcança quando um tempo mínimo de tratamento térmico não gera uma perda de qualidade do produto. Em geral é necessário realizar uma série de ensaios no laboratório para chegar a uma avaliação realista da interação entre todos os fatores para que se possa traçar o perfil de queima (IBAÑES e SANDOVAL, 1996).

O ciclo de queima deve estar adaptado ao tipo de produto e as possibilidades técnicas do equipamento de queima, requerendo um mínimo de energia. Os critérios principais para estabelecer uma curva de queima ótima são:

- composição da peça;
- geometria e espessura da mesma;
- densidade;
- tipo de forno.

Os requisitos básicos da curva de queima para um material específico são determinados a partir do comportamento durante: o aquecimento, a permanência na temperatura máxima e o esfriamento; influenciando especialmente as variações dilatométricas da peça cerâmica durante essas etapas.

As curvas de dilatação são especialmente úteis para investigar a curva de queima, já que nos mostram as zonas nas quais as variações da dimensão são lentas ou pouco sensíveis frente a outras regiões com dilatações ou retrações muito rápidas, concentradas em estreitos intervalos de temperatura. Estas zonas serão particularmente perigosas, já que o gradiente de temperatura através da espessura de uma peça provocará modificação de dimensões tanto maiores quanto mais abrupta seja a curva de retração-dilatação. Assim, o efeito do quartzo e grandes retrações

das pastas podem ocasionar, no caso de uma queima muito rápida, tensões internas que conduzem à ruptura da peça. A curva dilatométrica permite prever os intervalos em que convém aumentar os patamares de aquecimento ou resfriamento frente aqueles em que a velocidade de tratamento térmico pode ser acelerada sem inconvenientes. Deste modo, a curva dilatométrica pode proporcionar em primeira aproximação uma curva teórica de queima. Esta curva se estabelece regulando a velocidade de queima de modo que as variações de dimensão sejam proporcionais aos tempos de queima. A curva inicialmente obtida se corrige posteriormente em função da experiência e das exigências de cada produto (IBAÑES e SANDOVAL, 1996).

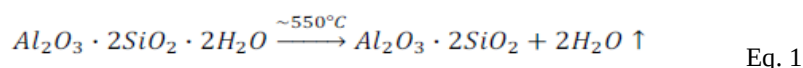
3.1.2. Reações durante a queima

A peça não queimada é composta por diferentes microrregiões de composição variada, incluindo partículas de quartzo, aglomerados de argila e regiões ricas em feldspato. Após a queima, a microestrutura consiste basicamente em uma abundante matriz vítrea (50-65 %), quartzo (10-25 %), mulita (< 10 %), feldspatos não fundidos (0-10 %) e porosidade fechada (3-7 %) (MARTÍN-MÁRQUEZ, 2007).

A sequência de reações químicas que ocorrem na queima de peças porcelânicas depende dos tipos de matérias-primas empregadas, no entanto, para um típico sistema triaxial argila-quartzo-feldspato, pode-se considerar as etapas das reações como será detalhado a seguir.

No início do ciclo térmico, até 200 °C, ocorre a eliminação da água residual adsorvida a superfície das partículas de argila, além da eliminação de matéria orgânica, que pode ocorrer gradualmente até 700 °C (EXNER, 1979).

A estrutura cristalina da caulinita, presente nas argilas e caulins, contém grupos hidroxila e a eliminação desses grupos para formar metacaulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ocorre a aproximadamente 550 °C. A equação química que representa esse processo é demonstrada na Eq. 1 (CARTY e SENAPATI, 1998):



O processo de perda das hidroxilas é endotérmico e é acompanhado por uma reorganização dos átomos de alumínio coordenados octaetricamente na caulinita para formar o metacaulim em que o mesmo é coordenado tetraetricamente.

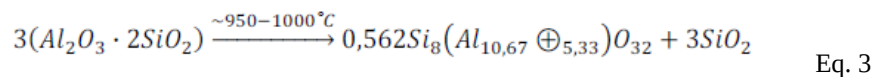
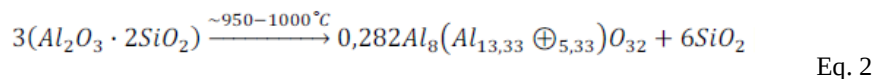
Além das transformações químicas e estruturais já mencionadas, são produzidas alterações físicas, tais codimensionais. No caso da caulinita pura, a eliminação da água estrutural, entre 450 a 550 °C, resulta na perda de massa da ordem de 14 %. Em curvas

dilatométricas de contração – expansão, pode-se observar uma expansão lenta até aproximadamente 450 °C, devido à expansão térmica das partículas que constituem a massa. Nesse intervalo de temperatura é usual se observar uma ligeira contração, por volta de 100 a 200 °C, como consequência da eliminação de água livre (umidade). A eliminação dos grupos hidroxilas a aproximadamente 550 °C, mencionada anteriormente, provoca a primeira contração correspondente à reação endotérmica característica da caulinita (WEYMOUTH e WILLIAMSON, 1953).

Muito embora seja conhecido que o desenvolvimento da microestrutura durante a queima de materiais baseados em argilas claras envolve a conversão da caulinita em metacaulim, ainda há muitas incertezas com relação à estrutura da metacaulinita. Nesse sentido, é possível encontrar na literatura, controvérsias com relação à coordenação dos átomos de alumínio, as dimensões exatas dos parâmetros de rede, a liberação dos grupos hidroxilas etc. De acordo com estudos realizados por Brindley e Nakahira (1959), o metacaulim apresenta uma regularidade nos planos x e y, porém não se mantém na terceira dimensão, sendo que, a partir da desidroxilação, a estrutura do caulim se mantém parcialmente com menor periodicidade.

Na sequência do ciclo térmico, a transformação do quartzo α em β ocorre a 573 °C, sendo esta última, a forma mais estável a temperaturas mais elevadas. Essa inversão não proporciona grandes consequências durante o aquecimento do ciclo térmico devido à capacidade das partículas da massa nas proximidades das partículas de quartzo, em absorver as tensões geradas por essa transformação.

O metacaulim formado anteriormente agora se transforma em uma nova fase e libera sílica amorfa através de uma reação exotérmica. Essa transformação ocorre entre 950 e 1000 °C, e vem acompanhada de uma contração da peça, devida ao início da sinterização. As reações podem ser representadas pelas equações químicas a seguir, onde $\oplus$ representa uma vacância (Eq. 2 e 3) (CARTY e SENAPATI, 1998):



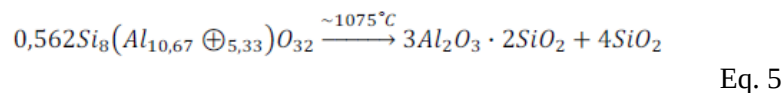
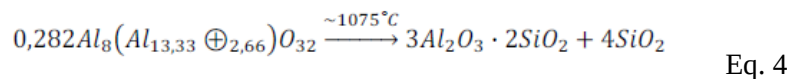
Uma fase do tipo γ -alumina e um aluminossilicato com estrutura de espinélio são possíveis produtos formados dessas reações. Assim como a estrutura do metacaulim, formada a partir da decomposição das argilas, não está totalmente clara para os pesquisadores, o mesmo ocorre com relação à fase formada na sequência da reação, o espinélio ou γ -alumina.

A sílica amorfa liberada pela decomposição do metacaulim é altamente reativa e, segundo Okada et al. (1986), pode contribuir para a formação de um eutético juntamente com o feldspato a aproximadamente 990 °C.

Entre 700 e 1000 °C, as fases líquidas começam a se formar a partir da superfície das partículas de feldspato, e também a partir dos defeitos cristalinos presentes no interior das partículas. Os grãos cristalinos de feldspato originam então pequenas bolsas líquidas envolvendo as partículas das outras matérias-primas presentes e produzindo forças de capilaridade nos pontos de contato entre os grãos aproximando-os uns dos outros. A consequência da cinética dessa reação, é o aumento da contração da peça e diminuição da porosidade, além de alteração do tamanho e formato dos poros, contribuindo para a densificação. A temperatura de formação das fases líquidas, depende da relação entre os álcalis presentes, usualmente sódio e potássio, e a sua quantidade e determinada pela quantidade de fundente empregado na massa, pela temperatura de patamar, e da dissolução de outras partículas nas fases líquidas (RAHAMAN, 2003).

A fase líquida incorpora componentes ao permear a estrutura porosa do compacto dissolvendo parcialmente as partículas dos minerais presentes. As partículas de quartzo, apesar da elevada estabilidade química, podem ser parcialmente dissolvidas pelas fases líquidas. Em consequência desse sistema dinâmico, a composição química das fases líquidas vai se alterando conforme permeia a estrutura porosa do compacto, o que pode provocar alterações em suas propriedades, tais como a viscosidade e tensão superficial. Alguns autores sugerem que a presença de alguns óxidos naturalmente encontrados nas matérias-primas, como Na₂O, K₂O, CaO, MgO, TiO₂, e Fe₂O₃, podem alterar consideravelmente a viscosidade das fases líquidas, sua cristalização e temperatura de vitrificação (ZANNELLI, et al., 2018).

A presença da fase líquida impulsiona a nucleação e cristalização da mulita por meio de processos de difusão entre as partículas de argila e a fase líquida, formada pela fusão do feldspato, e se inicia a temperaturas por volta dos 1000 – 1100 °C. A exata temperatura e fornecedores de Al₂O₃ e SiO₂ para a constituição da mulita ainda permanecem em debate entre os pesquisadores, no entanto, sendo o espinélio uma fase instável de não equilíbrio, muito possivelmente transforma-se em mulita. As equações que descrevem essa conversão à mulita são as Eq. 4 e 5 (CARTY e SENAPATI, 1998):



Essa reação pode ser catalisada por meio da diminuição da viscosidade da fase líquida e os responsáveis por essa catálise são cátions oriundos de óxidos como Na_2O , K_2O , CaO , MgO , TiO_2 , e Fe_2O_3 procedentes das matérias-primas ou como impurezas presente na mesma. A cinética para que esse mecanismo aconteça é favorável, pois a fase líquida isenta de tais cátions apresenta viscosidade muito elevada e não facilita a nucleação e crescimento de fases cristalinas. Tais cátions podem ser incorporados na fase líquida substituindo o Al^{3+} ali presente, permitindo que o íon alumínio fique livre para se difundir através do SiO_2 e formar a mulita, tendo em vista que a difusividade do íon Al^{3+} no SiO_2 a uma dada temperatura aumenta com a concentração de Al^{3+} . Em uma célula unitária ideal a mulita estequiométrica seria $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, no entanto, ela possui um defeito estrutural tornando-a não estequiométrica e com uma vacância de oxigênio. Desse modo, a incorporação de íons metálicos na mulita se dá a partir de sua estrutura não estequiométrica por meio da inclusão desses cátions em sítios vacantes de oxigênio. Esse fato tem sido objeto de muitos estudos e ainda não é exatamente compreendido. A carga, raio, afinidade ao oxigênio e a tensão de escoamento do cátion definem a eficiência das trocas.

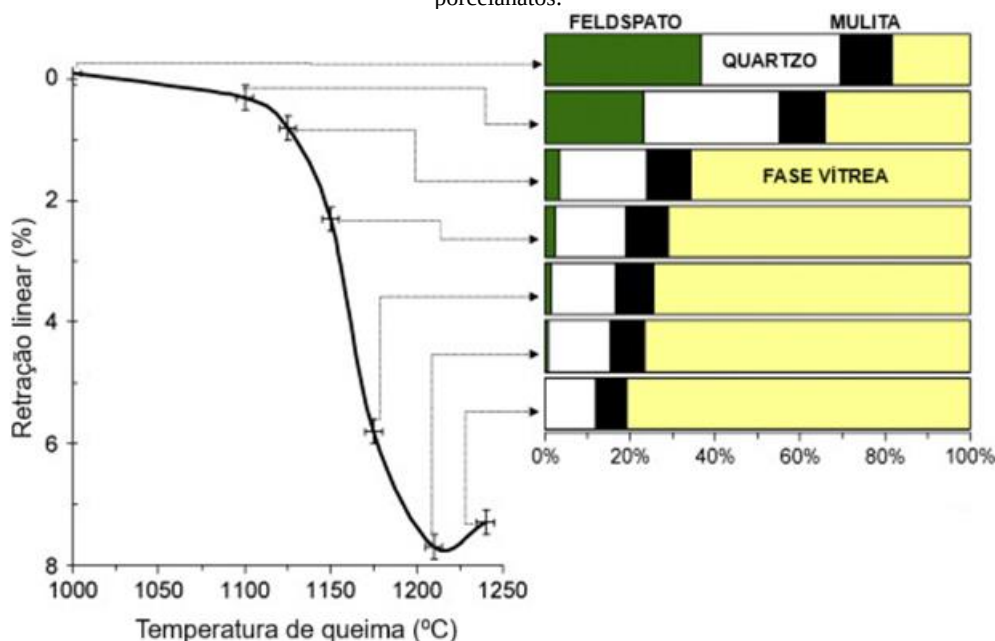
Gradientes de viscosidade determinam a morfologia, sendo que partículas de argila pura dão origem a mulita primária e as regiões de argila interpenetrada pela fase líquida do feldspato, que apresentam viscosidades menores, dão origem a cristais de mulita secundária. A mulita primária ou tipo I tem formato cuboidal e diminutos tamanhos em nanoescala, menores que $0,1\mu\text{m}$. Já a mulita secundária, ou tipo II possui formato alongado e acicular com comprimentos menores que $1\mu\text{m}$. Muitos autores ainda distinguem a mulita do tipo III, também aciculares e comprimentos mais alongados superiores a $20\mu\text{m}$ originadas em regiões de baixa viscosidade de argilas interpenetradas com feldspato. Variações nas proporções entre os óxidos de alumínio e silício da mulita podem ocorrer entre os três tipos formados conforme a composição e viscosidade do meio.

Ao iniciar o resfriamento, ainda a altas temperaturas, não há presença de tensões, até que se atinja a temperatura de transição vítrea da fase líquida presente. Quando isso ocorre, tensões residuais podem ser desenvolvidas devido a diferenças no coeficiente de expansão térmica entre a fase vítrea e as fases cristalinas, o que é agravado em ciclos de queima com taxa de resfriamento muito rápida. Além disso, ao atingir 573°C ocorre a inversão do quartzo que resulta em uma variação de volume, o que é suficiente para provocar tensões entre o grão e a fase vítrea, gerando trincas. A severidade das trincas geradas depende, portanto, do tamanho das partículas de quartzo e da taxa de resfriamento. A presença dessas regiões de microtrincas pode levar a consequências negativas na resistência mecânica da peça.

A Figura 3, ilustra as variações nas quantidades das fases que vão se formando durante a sinterização de uma típica peça de porcelanato, bem como a evolução da contração linear com o aumento da temperatura. Como se pode observar, a retração de queima aumenta até certo ponto e, em seguida, começa a diminuir. A temperatura na qual a máxima contração ocorre, é chamada de temperatura de máxima densificação (T_{md}) (RAHAMAN, 2003).

Além das fases mencionadas, deve-se citar a porosidade residual da peça após atingir a máxima densificação, o que é comum em porcelanatos. No decorrer da sinterização, a porosidade, que no início era toda praticamente aberta, vai diminuindo de volume e certas conexões entre poros desaparecem, e os mesmos vão se isolando. A conexão com o exterior tende a desaparecer restando os poros fechados. O aumento da temperatura após atingir a máxima densificação pode implicar em sobrequeima, ou seja, diminuição da densidade devido a dilatação dos poros residuais e formação de bolhas no interior da peça.

Figura 3 - Quantidades de fases em peso, e retração linear em relação ao aumento de temperatura durante a densificação de porcelanatos.



Fonte: CARTY e SENAPATI, 1998.

Para que tudo isto aconteça, necessitamos de um ciclo de queima adequado, com o aumento gradativo da temperatura em fornos industriais, nos quais os materiais cerâmicos são submetidos, e com isso, sofrendo reações físico-químicas conforme a Tabela 1 abaixo:

Tabela 1 - Transformações físicas e químicas durante o processo de queima

Temperaturas (°C)	Transformações	Observações (gás liberado)
Até 150	Eliminação de água livre	Perda de peso Reação endotérmica (H ₂ O)
150 a 250	Eliminação de água ligada	Perda de peso Reação endotérmica (H ₂ O)
	Decomposição dos hidróxidos de ferro	Perda de peso Reação endotérmica
	2Fe(OH) ₃ = Fe ₂ O ₃ + H ₂ O	(H ₂ O)
350 a 600	Eliminação da água de constituição	Perda de peso Reação endotérmica
	Caulinita: 400 a 525 °C	(H ₂ O)
	Ilita: 350 a 600 °C	(H ₂ O)
400 a 600	Decomposição da matéria orgânica	Perda de peso
	C + O ₂ = CO ₂	Exotérmica
	C + 1/2 O ₂ = CO	(CO ₂ / CO / H ₂)
573	Transformação do quartzo alfa para beta	Variação de volume Endotérmica
700 a 800	Início da fusão	Início da formação da fase vítrea
	Alcalis	
	Óxido de ferro	
700 a 900	Decomposição do carbonato de magnésio em dolomitas	Perda de peso
	MgCO ₃ = MgO + CO ₂	Reação endotérmica (CO ₂)
800 a 1000	Decomposição do carbonato de magnésio em dolomitas e calcitas	Perda de peso
	CaCO ₃ = CaO + CO ₂	Reação endotérmica (CO ₂)
800 a 1000	Início da fusão de massas com CaO, Fe ₂ O ₃ , Na ₂ O, K ₂ O	Formação de fase vítrea
1060 a 1100	Início da fusão dos feldspatos	Formação
	Cristalização	Fase vítrea
	Sinterização	Silicatos

Fonte: FERRARI et al., 2000.

3.2. SINTERIZAÇÃO

Num certo período da fase de queima, iniciam algumas alterações no material que levam à redução de porosidade e interação entre as partículas das matérias-primas envolvidas na composição. Este período é denominado de “sinterização”, onde na maioria dos materiais de revestimento acontece a formação de fase líquida com posterior fechamento de poros e densificação do material.

Sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica. Sua força motora é o decréscimo da energia superficial livre do conjunto de partículas, conseguido pela diminuição da superfície total do sistema. Em muitas ocasiões (e são estas as ocasiões de interesse deste trabalho), isto traz como consequência a eliminação do espaço vazio existente entre as partículas, resultando em um corpo rígido e completa ou parcialmente denso (SILVA e ALVES, 1998).

A sinterização é utilizada para se fabricar peças metálicas, cerâmicas e compósitos metal-cerâmica, sendo parte integrante e principal de técnicas denominadas metalurgia do pó e cerâmica, que se incumbem justamente da fabricação de produtos metálicos e cerâmicos a partir dos pós dos constituintes.

Existem, rigorosamente falando, dois tipos básicos de sinterização: a sinterização por fase sólida e a sinterização por fase líquida. A força motora para a ocorrência de qualquer tipo de sinterização é a diminuição da energia livre superficial do conjunto de partículas. Esta

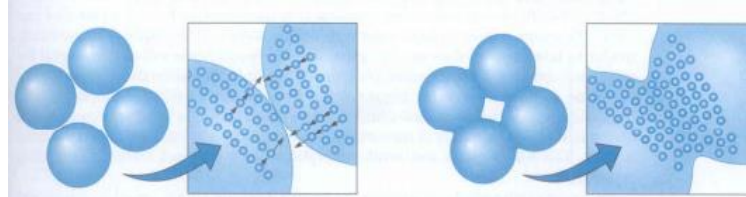
diminuição ocorre por meio do desaparecimento da interface material/poro, que é substituída pela interface material/material, quando a porosidade desaparece.

Estes dois tipos básicos de sinterização são capazes de densificar total ou parcialmente a estrutura, sendo que com o primeiro tipo é possível se obter uma estrutura com porosidade controlada, enquanto o fechamento total da porosidade é mais facilmente obtido através da sinterização por fase líquida. Durante a sinterização, a porosidade da estrutura é fechada. Para isto, material deve ser deslocado para preencher os espaços vazios. É justamente o modo como este material é deslocado que indica o tipo de sinterização.

3.2.1. Sinterização por fase sólida

O material é transportado sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. Existem diversas formas de transporte de material: por difusão atômica (cristais) ou por transporte de vapor (alta pressão de vapor). Em todos estes casos, material é transferido para a região de contato entre partículas vizinhas (Figura 4).

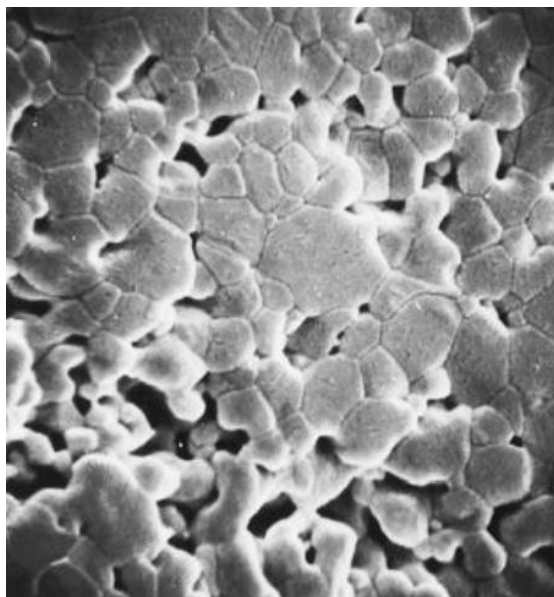
Figura 4 - Ilustração da sinterização por fase sólida entre duas partículas de pó cerâmico



Fonte: THUMMLER, 1993

Outras formas de transporte, até mais eficientes do que estas citadas, devem ser consideradas porque envolvem deslocamento de partículas inteiras, como deslizamento e rotação de partículas, e não deslocamento de átomos individuais. Sejam quais forem os mecanismos atuantes, rigidez e densificação são conseguidas pelo aumento da área de contato entre as partículas e o melhor empacotamento de matéria (Figura 5). Outros mecanismos podem ser encontrados em sistemas particulares (EXNER, 1979).

Figura 5. Micrografia de MEV de pó compactado de alumina sinterizada a 1.700 °C por 6 min. 5.000x

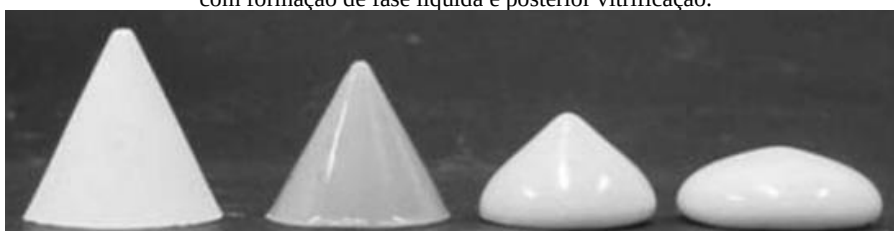


Fonte: KINGERY et al., 1976.

3.3. SINTERIZAÇÃO COM FORMAÇÃO DE FASE LÍQUIDA

Uma dificuldade comum na sinterização em estado sólido é que o espessamento pode dominar o processo de densificação, com o resultado de que é difícil alcançar altas densidades. Essa dificuldade é especialmente comum em cerâmicas altamente covalentes (por exemplo, Si_3N_4 e SiC). Uma solução é o uso de um aditivo que forma uma pequena quantidade de fase líquida entre os grãos à temperatura de sinterização (Figura 6). Este método é referido como sinterização em fase líquida. A fase líquida fornece uma alta difusividade, caminho para o transporte de matéria para os poros para produzir densificação, mas é insuficiente, por si só, para preencher a porosidade. A presença da fase líquida acrescenta uma complexidade adicional ao processo de sinterização, mas os benefícios podem ser significativos, como demonstrado pelo uso generalizado da sinterização em fase líquida na indústria (RAHAMAN, 2003).

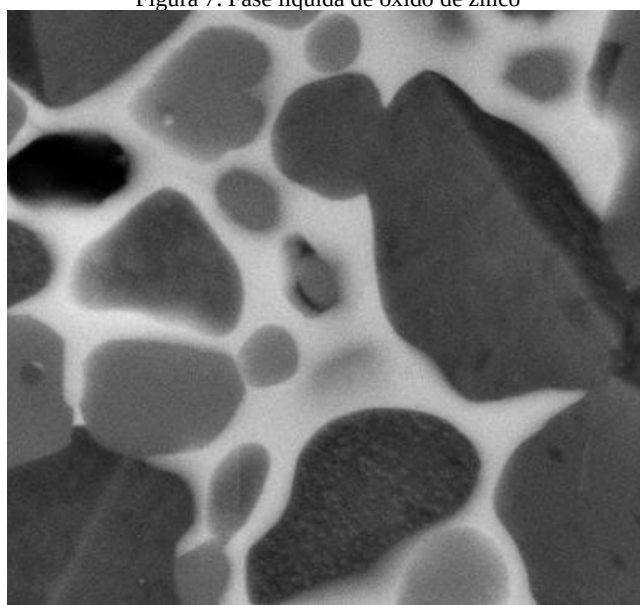
Figura 6 - Cones de fusão frente ao aumento de temperatura (900 – 1.200 °C) com formação de fase líquida e posterior vitrificação.



Fonte: BERGMANN et al., 2010.

Em geral, comparada à sinterização em estado sólido, a sinterização em fase líquida permite fácil controle da microestrutura e redução no custo de processamento, mas degrada algumas propriedades importantes, por exemplo, propriedades mecânicas. Por outro lado, muitos produtos específicos utilizam propriedades da fase limite dos grãos e, portanto, precisam ser sinterizados na presença de uma fase líquida. Varistores de óxido de zinco (Figura 7) e capacitores de camada limite baseados em SrTiO_3 são dois exemplos. Nesses casos, a composição e a quantidade da fase líquida são de primordial importância no controle da microestrutura e propriedades sinterizadas.

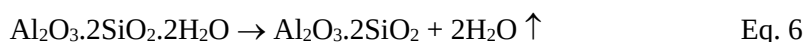
Figura 7. Fase líquida de óxido de zinco



Fonte: RAHAMAN, 2003

4. REAÇÕES DURANTE A QUEIMA E EVOLUÇÃO DA MICROESTRUTURA

De acordo com Dondi et al. (2003), durante a queima de porcelanas, várias são as transformações que ocorrem: decomposição dos argilominerais, fusão parcial de composições eutéticas sílica-feldspato, formação de mulita e dissolução de quartzo na fase líquida. Segundo Carty e Senapati (1998), a estrutura cristalina da caulinita contém hidroxilas que são liberadas formando metacaulinita, segundo a Equação 6, a 550 °C.



A aproximadamente 980 °C, a metacaulinita se decompõe em uma fase minoritária conhecida como espinélio de $\text{SiO}_2\text{Si} - \text{Al}_2\text{O}_3\text{Al}$ ou mulita cúbica. Neste caso, há controvérsias a respeito de qual estrutura é formada. Em seguida, podem transformar-se em uma fase

minoritária de mulita ortorrômbica primária fracamente cristalina e uma fase de silicato de alumínio amorfo, devido à presença de álcalis e SiO_2 amorfo.

Ao se continuar o aquecimento, o espinélio $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Si-Al e os aluminossilicatos amorfos produzem dois tipos de mulita. O espinélio se transforma rapidamente em mulita primária entre 1150 e 1250 °C. Esta mulita forma grandes blocos e cristais lamelares e pouco contribui para o aumento da resistência mecânica das peças porcelânicas.

A mulita secundária nucleia e cresce lentamente a partir da fase de aluminossilicato amorfo (SCHOROEDER 1978), mostrando que a mulita secundária somente se cristaliza a partir de material fundido. Este material fundido é produzido a partir da fusão eutética de feldspato com aluminossilicato e quartzo. Segundo Carty e Senapati (1998), a temperatura de fusão eutética depende do tipo de feldspato presente, em feldspatos a base de K, esta temperatura é próxima aos 990 °C, na presença de sódio é menor. Os cristais de mulita secundária apresentam-se na forma acicular ou de agulhas e ajudam a reforçar a peça porcelânica da mesma forma que as fibras reforçam um compósito.

Os cristais aciculares de mulita crescem em todas as direções, se entrelaçando em uma rede tridimensional (Figura 8). Essa rede de agulhas entrelaçadas reforça a matriz vítrea, aumenta a resistência mecânica e reduz a deformação pirolástica do sistema.

Figura 8 - Formação da estrutura de uma cerâmica porcelânica.



Fonte: CARTY e SENAPATI, 1998

O volume, a viscosidade e a composição da fase líquida afetam significativamente a deformação pirolástica. É importante salientar que se deve ter uma quantidade suficiente de fase líquida para que ocorra a sinterização, porém quantidades muito grandes levam à deformação pirolástica, já fases líquidas de alta viscosidade reduzem a deformação pirolástica.

As matérias-primas apresentam grande influência sobre as características finais do produto, a influência do quartzo sobre a deformação pirolástica não está completamente elucidada e autores distintos se contradizem. De acordo com Renau (1994), a presença de SiO₂ em uma fase líquida levaria a um aumento da viscosidade da mesma e como fases líquidas de maior viscosidade levam a uma menor deformação pirolástica, o quartzo atuaria reduzindo a deformação. Segundo Restrepo e Dinger (2003), o aumento da quantidade de SiO₂ na fase líquida levaria a uma inibição na formação de mulita secundária e, conseqüentemente, a um aumento na deformação pirolástica.

5. DEFORMAÇÃO PIROLÁSTICA

O tratamento térmico de produtos cerâmicos, geralmente conhecido como queima, é conhecido por ser a fase do processo de produção que estabelece, de forma definitiva e estável ao longo do tempo, todas as propriedades do produto acabado e requisitos técnicos relativos à forma, estética e aspectos funcionais (BERNARDIN, 2006).

Nesta fase, desenvolvem-se diversos fenômenos químicos e físicos que modificam a composição e a estrutura da massa cerâmica. Em particular, graças às reações de dissociação dos minerais de argila, devido à perda de água da composição cristalina (na faixa térmica entre cerca de 400 e 1000 °C), sucessivas fases de neoformação (por exemplo de metacaulim a mulita) e sinterização/vitrificação, o corpo cerâmico adquire sua conhecida consistência de queima.

Conforme se aumenta a temperatura das peças, há um aumento gradual da quantidade de fase líquida formada. Esta fase líquida se desenvolve em razão da fusão parcial dos componentes mais fundentes da massa. À medida que a temperatura aumenta, os componentes mais refratários vão sendo progressivamente dissolvidos pela fase líquida, fazendo com que o volume destas aumente consideravelmente. Este aumento, sendo excessivo, juntamente com alguns fatores, leva a um problema para a regularidade da forma do material cerâmico, chamado usualmente de “deformação pirolástica” (DONDI, 2009).

O defeito observado após a queima da peça cerâmica pode ser atribuído à formação de uma fase vítrea com pouca resistência à deformação pirolástica. Este efeito depende em grande medida da composição e dos parâmetros do processo, como pressão de formação, temperatura e ciclo de queima.

A deformação pirolástica se desenvolve em função da vitrificação do corpo cerâmico durante a queima. Ocorre o aumento da deformação pirolástica em função da temperatura de

queima em um grande intervalo de temperaturas utilizados normalmente em massas porcelânicas. Além da temperatura na zona de queima, a velocidade de aquecimento e o tempo de permanência das peças na temperatura máxima são variáveis que também podem exercer influência sobre a deformação pirolástica, pois esta depende do trabalho térmico a que a peça é submetida (DEL ROVERI et al., 2000).

Considerando o processo de vitrificação, que ocorre durante a queima, observa-se que a deformação pirolástica só começa a se manifestar de maneira pronunciada quando se atinge elevados graus de vitrificação. No entanto, quando o grau de vitrificação torna-se elevado, ocorre um aumento drástico da deformação pirolástica. Produtos que apresentam este grau de vitrificação requerem um cuidado especial na fabricação para se evitar a distorção do formato das peças. Em produtos de absorção de água mais elevada, a preocupação é menor, visto que a deformação pirolástica se manifesta de maneira mais branda, entretanto também pode ocorrer.

Na fabricação de produtos de baixa porosidade, como nas composições porcelânicas, o aumento da compactação da massa é uma alternativa interessante para a minimização da deformação pirolástica (NAVARRO, 1996). Conforme apresentam densidade mais elevada antes da queima, favorecem a obtenção de um produto de mesma absorção de água, porém com uma deformação pirolástica inferior. As peças de maior densidade aparente possuem um menor volume de poros antes da queima e, portanto, necessitam de uma quantidade menor de fase líquida para atingir a absorção de água desejada. Neste sentido, em produtos gresificados, deve-se objetivar a obtenção da densidade aparente mais elevada possível durante a conformação e estabelecer um controle rigoroso do processo para se evitar variações da compactação da massa, visto que o formato do produto pode ser altamente comprometido.

De maneira análoga, a distribuição de tamanhos de partículas da massa também influencia o desenvolvimento da deformação pirolástica (ESCARDINO, 1989). Seus efeitos afetam a velocidade de vitrificação do produto e podem influenciar também a viscosidade da fase líquida formada. Assim, as consequências da variação da granulometria da massa sobre a deformação pirolástica estão diretamente ligadas às particularidades de cada composição. De qualquer forma, o controle do teor de resíduo da massa assume particular relevância na fabricação de produtos gresificados para impedir a descaracterização de seu formato.

Tais desvios podem se manifestar de diferentes modos, como ilustrado na Figura 9, originando defeitos como ondulações na placa e pontas caídas ou levantadas, por exemplo (BOSCHI et al, 2019).

Figura 9 - Placas cerâmicas com deformação pirolástica



Fonte: BOSCHI et al, 2019

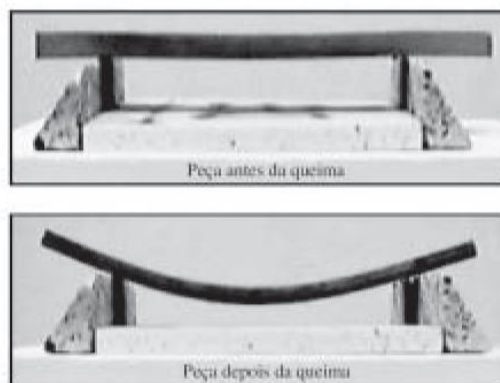
5.1. MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA

5.1.1. Método de suporte refratário com os extremos retos

Em laboratório, a magnitude da deformação pirolástica é normalmente determinada pelo índice de piroplasticidade (IP) e indica a tendência à deformação de um corpo de prova de dimensões determinadas submetido à ação da força de gravidade durante a queima sob condições específicas.

O procedimento usado para determinar o índice de piroplasticidade consiste na medida da flecha de curvatura de um corpo de prova queimado sobre dois suportes refratários, separados por uma distância determinada, conforme mostra a Figura 10.

Figura 10 - Procedimento utilizado para medir o índice de piroplasticidade de uma massa.



Fonte: MELCHIADES et al, 2001

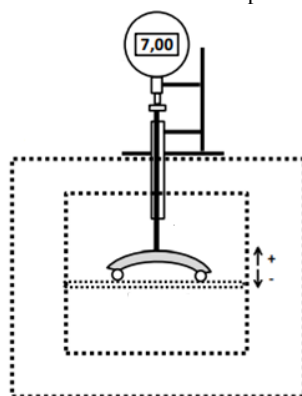
A Equação 6 é utilizada para a determinação do IP, onde IP é o índice de piroplasticidade (cm^{-1}), h é a espessura do corpo (cm), S é a flecha de deformação medida pela deflexão do corpo de prova (cm) e L é a distância entre os apoios refratários (cm).

$$IP = \frac{4.h^2.S}{3.L^4} \quad \text{Eq. 6}$$

5.1.2. Método de fleximetria térmica

Trata-se de um dispositivo conforme ilustrado na Figura 11, que consiste em: um forno elétrico laboratorial; um sistema de haste refratária de sílica idêntica aos empregados em dilatômetros de contato; corpo-de-prova; cutelos de apoio e relógio comparador com precisão 0,01 mm (HENRIQUE, 2013).

Figura 11 - Equipamento de fleximetria térmica utilizado para medir o índice de piroplasticidade.



Fonte: HENRIQUE, 2013

À medida que a peça sofre aquecimento, as variações na flecha de curvatura são transmitidas para a haste que desloca um relógio comparador. O ensaio é realizado sob uma certa taxa de aquecimento pré-determinada e faixa de temperatura de 25 a 1200 °C ou até o relógio informar flecha de -2,00 mm para evitar que a amostra tenha contato com a parte inferior do forno.

Para eliminar os efeitos provocados pela expansão térmica do conjunto, determina-se uma linha de base de uma peça plana de cordierita. Os resultados das medidas de variação dimensional nos ensaios de fleximetria térmica deverão ser subtraídos da dilatação natural, de acordo com a linha de base.

5.1.3. Método de fleximetria ótica

É um sistema ótico constituído por lentes de elevada resolução que permite a detecção de variações dimensionais de até 0,02 μm (Figura 12). Além disso, o equipamento opera dentro de um forno capaz de trabalhar, com segurança, com taxas de aquecimento de até 50 °C/min e atinge temperaturas de até 1.600 °C. Dessa forma, ciclos de queima rápidos podem ser realizados e acompanha-se toda a cinética da deformação sofrida pelo corpo cerâmico durante esse processo, em função do tempo e da temperatura (BOSCHI, et al, 2019).

Figura 12. Equipamento de fleximetria ótica e corpo de prova do ensaio.



Fonte: BOSCHI et al., 2019.

5.2. FATORES QUE INFLUENCIAM NA DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA

A presença de um volume significativo de fase líquida de baixa viscosidade é necessária para se atingir a baixa absorção de água requerida pelos porcelanatos. Por outro lado, a presença dessa fase líquida é responsável pela deformação piropoplástica das peças. Além deste fator, alguns parâmetros de processos de fabricação podem ajudar a aumentar ou diminuir a incidência do defeito. O resíduo de moagem, a densidade aparente da peça crua, a composição das massas e o ciclo de queima são outras variáveis que podem ser controladas industrialmente para a redução da deformação piropoplástica (BOSCHI, 2019).

5.2.1. Composição da massa

As matérias-primas usadas na formulação de massas de porcelanato apresentam composições mineralógicas distintas, exercendo funções próprias e específicas. As matérias-primas argilosas conferem plasticidade à massa, enquanto as complementares, não plásticas, são caracterizadas por minerais fundentes, responsáveis em linhas gerais pela densificação e resistência mecânica do material. As matérias-primas refratárias por sua vez garantem a estabilidade dimensional das peças durante a queima (OLIVEIRA e HOTZA, 2015).

De acordo com Kingery et al. (1976) e Chu (1966), que estudaram os efeitos de feldspatos potássicos em porcelanas triaxiais, nenhum quartzo observado muda até aproximadamente 1250 °C. Sheckler e Dinger (1990) mostraram que a dissolução do quartzo começa a aproximadamente 870 °C nos vidros sílica-cálcio-sódio. Eles também mostraram que as temperaturas nas quais as partículas de quartzo começam a derreter dependem fortemente do tamanho das partículas de quartzo, quanto menores as partículas, mais baixa a temperatura. Kingery et al. (1976) afirmaram que uma variação do tamanho das partículas de 10 para 1 µm poderia melhorar em 10 vezes a cinética de sinterização. A combinação dessas afirmações sugere que a temperatura na qual o quartzo começa a dissolver e interagir com os materiais ao

seu redor, assim como a cinética das transformações sofridas pelo sistema, são fortemente influenciadas pela composição e distribuição do tamanho das partículas.

Restrepo e Dinger (2003) efetuaram um estudo do comportamento de composições triaxiais frente à deformação pirolástica, utilizando alterações de proporções de álcalis, a razão potássio/sódio, quantidade de quartzo livre e distribuição de tamanhos de partículas do quartzo adicionado. Concluiu-se que quanto menor a razão potássio/sódio dos álcalis presentes na massa, mais baixa será a temperatura na qual o primeiro líquido aparecerá durante a queima. Quanto maior a quantidade de líquido presente a uma dada temperatura durante a queima, maior será a deformação pirolástica. Quanto maior o total de quartzo livre (de todas as fontes) em uma massa, maior será a deformação pirolástica. Quanto mais fina a distribuição do tamanho de partículas do quartzo livre (de todas as fontes) em uma massa, maior será a deformação pirolástica. Que a interação entre a razão potássio/sódio e o teor de quartzo livre em uma massa, que controlam a quantidade de líquido formada antes da aceleração do processo de mulitização, é o fator mais importante no controle da deformação pirolástica da porcelana triaxial.

Hotza e Silva (2004), em seu estudo da Influência do Quartzo na Deformação Pirolástica de Porcelanas Triaxiais, trataram diretamente da deformação pirolástica e com o entendimento direcionado para a formação de fase líquida de baixa viscosidade do sistema quartzo-feldspato e da baixa formação de mulita secundária. Foram testadas formulações utilizando feldspato de potássio e de lítio. Neste trabalho, os autores formularam cinco composições alterando os teores de suas matérias-primas, utilizando feldspato potássico, feldspato de lítio, caulim, argila e quartzo, que após passarem por toda preparação, foram expostas em diferentes temperaturas de queima laboratorial.

O interessante desta pesquisa foi que os autores chegaram à conclusão de que o quartzo em formulações triaxiais aumenta a deformação pirolástica das placas, isto explicado pela teoria que afirma que a presença excessiva de quartzo na fase líquida durante a queima causa uma inibição na formação de mulita secundária e, em consequência, um aumento na deformação pirolástica. Este assunto foi caso de contradições entre autores em momentos anteriores, como Renau (1994), que afirmava que a presença de SiO_2 em uma fase líquida levaria a um aumento da viscosidade da mesma e como fases líquidas de maior viscosidade levam a uma menor deformação pirolástica, o quartzo atuaria reduzindo a deformação. Porém, segundo Restrepo e Dinger (2003), o aumento da quantidade de SiO_2 na fase líquida levaria a uma inibição na formação de mulita secundária e, consequentemente, a um aumento na deformação pirolástica. Outro fato observado pelos autores foi que apesar de sua maior

fundência, o feldspato a base de lítio causou uma menor deformação piropiástica, quando comparado a um feldspato a base de potássio.

No estudo de Milak et al. (2007), analisou-se a deformação piropiástica frente às variações de concentrações de caulim e quartzo nas formulações, juntamente com o uso de dois diferentes feldspatos. As formulações propostas foram compostas com caulinita, quartzo e feldspatos e foram preparadas laboratorialmente, por via úmida. Um dos pontos interessantes observados neste trabalho, foi que tanto com o uso da albita, como do espodumênio, a deformação diminuiu consideravelmente até 30% de adição de caulinita.

Outros fatores importantes, e que corroboram alguns trabalhos citados acima, é que a adição de caulinita na composição é mais eficaz que o uso do quartzo na redução da deformação.

Bresciani e Spinelli (2012) estudaram a deformação piropiástica em porcelanatos durante a queima e a variação de planaridade após a queima, e citaram Farzin, Taheri Nassaj e Eghbali (2004), que em seu trabalho de deformação após a queima das placas cerâmicas, concluíram, com relação à composição, que ao aumentar a proporção dos materiais argilosos e complementares nas composições, aumentam a formação das fases minerais estruturais do tipo mulita no produto acabado; introduzir feldspato potássico e reduzir feldspato sódico favorece a formação de uma fase líquida mais viscosa e, assim, mais estável, principalmente em relação ao alívio de tensões; manter uma pequena quantidade de quartzo contribui para manter o “esqueleto” necessário durante a queima contendo assim a deformação piropiástica do produto acabado.

O comportamento da deformação piropiástica em porcelanatos, também foi analisado por Melchiades et al. (2014) com o objetivo de identificar as principais variáveis responsáveis pela deformação e sugerir alternativas para reduzi-la. Foram caracterizadas seis composições típicas de porcelanatos para verificar se a substituição de algumas matérias-primas utilizadas na composição de massas de porcelanatos pode contribuir significativamente para reduzir a deformação piropiástica.

Para as formulações de massas, foram utilizadas matérias-primas usadas normalmente em fábricas de porcelanato e suas composições foram semelhantes às industriais, porém preparadas laboratorialmente. As amostras passaram por queimas em temperaturas que variaram entre 1.170 e 1.195 °C. A deformação piropiástica dos corpos de prova prensados foi determinada por dois métodos: pelo teste de flexão em três pontos utilizando-se o ciclo de queima, cujos parâmetros foram anteriormente mencionados, e por meio do flexímetro ótico, onde é possível monitorar continuamente o processo de deformação durante a queima, com taxa de aquecimento de 30 °C/min até 1.205 °C, permanecendo 5 min nessa temperatura.

Foi concluído que a granulometria das matérias-primas não plásticas determina se as mesmas permanecerão como grãos cristalinos na microestrutura após a queima ou serão dissolvidos e se incorporarão à fase líquida, alterando assim a sua composição e, conseqüentemente, seu comportamento durante a queima. Com isso, o emprego de matérias-primas não plásticas, que quando dissolvidas na fase líquida aumentam a viscosidade da mesma à temperatura de máxima densificação, devendo contribuir para a redução do índice de piroplasticidade.

Sánchez et al. (2019), em seu trabalho com demais pesquisadores da Turquia e uma empresa cerâmica da região de Castellón, Espanha, analisaram o efeito de matérias-primas utilizadas na indústria que contêm aditivos alcalino-terrosos. Em relação à adição de fundentes alcalino-terrosos, os autores afirmaram que a magnesita fornece a maior eficiência de queima (diminuição da temperatura máxima de densificação) com um aumento moderado da deformação piroplástica. O talco também pode ser uma boa alternativa à magnesita. Contudo, o efeito da calcita é apenas observável para altas adições e pode resultar no desenvolvimento de fases cristalinas, causando retardo na vitrificação. Foi comprovado que a dolomita não é um bom candidato como aditivo de fluxo, porque esse material produz um estreitamento significativo da faixa de queima, bem como um forte incremento do índice piroplástico. Algumas razões para esse desempenho incomum de dolomita devem ser recuperadas em mais trabalhos.

Montedo et al. (2018) avaliaram o uso de uma composição vitrocerâmica à base de cordierita para melhorar a densificação e as propriedades técnicas de uma composição de porcelanato. Foram realizadas diferentes adições de uma frita à base de cordierita a uma composição de porcelanato. O comportamento de cada composição foi avaliado por dilatometria óptica. Os corpos de prova foram queimados em diferentes temperaturas de acordo com seu comportamento térmico. As amostras sinterizadas foram caracterizadas para avaliação da absorção de água, módulo de Young, resistência à flexão e fleximetria óptica. Os resultados mostraram que as composições com 25 e 50 % em peso de substituição do feldspato pela frita aumentaram o módulo de Young e a resistência à flexão e reduziram a absorção de água. Entretanto, a menor deformação piroplástica foi obtida para a composição apresentando 100 % em peso de substituição do feldspato pela vitrocerâmica, possivelmente devido ao menor teor de fundente, em comparação com a composição sem vitrocerâmica, e a maior formação de fases cristalinas.

Locks et al. (2021) também avaliaram o uso da fleximetria óptica. Segundo eles, a deformação térmica diminuiu com a elevação do volume de feldspato substituído por basalto.

Observou-se que C2 (75 % em peso de substituição de feldspato por basalto) e C3 (100 % em peso de substituição de feldspato por basalto) deformaram-se menos em altas temperaturas do que as outras combinações de composição e temperatura, provavelmente devido à menor quantidade de fase vítrea residual presente durante o resfriamento. As composições com maiores quantidades de substituição de basalto (ou seja, C2 e C3) exibiram comportamento térmico mais estável do que C0 (100 % em peso de feldspato).

5.2.1.1. Óxidos presentes - fundentes

A finalidade deste grupo de componentes, é favorecer a formação de vidro, reduzindo sua temperatura de fusão, e facilitar sua confecção. Os óxidos que assim atuam, são os modificadores de redes e, dentre eles estão os alcalinos que melhor cumprem esta função.

A adição de fundentes é limitada pela estabilidade do vidro. A incorporação de óxidos modificadores de rede, determinam a abertura de ligações O-Si e, portanto, a criação de íons oxigênio sem ligação. Isso traz consigo uma diminuição da coesão do retículo que se manifesta geralmente em detrimento das propriedades do vidro (aumento do coeficiente de dilatação térmica, debilitação da resistência mecânica e da estabilidade química, diminuição da viscosidade, e maior tendência a devitrificação, etc) (NAVARRO, 2003).

Óxido de sódio

De todos os óxidos alcalinos, este é o mais comum empregado como fundente. Nos vidros convencionais, é adicionado em percentuais normalmente entre 12 e 15 % em peso, representando quantitativamente o segundo componente majoritário depois da sílica. Em termos econômicos, é o que tem maior incidência sobre o custo da composição quando introduzido na forma de carbonato. Assim, existem duas razões suficientemente importantes para a diminuição do percentual de Na_2O em muitos vidros: uma seria a qualidade e outra, econômica.

Qualitativamente, se pode melhorar algumas propriedades dos vidros incorporando simultaneamente dois óxidos alcalinos diferentes em sua composição. Em parte, a coexistência de ambos, produz uma diminuição da temperatura de fusão, devido a existência de eutéticos e, por outro lado, dá lugar ao denominado efeito de álcalis misto que determina a aparição de máximos ou de mínimos nas variações de determinadas propriedades do vidro., em função da fração molar dos dois óxidos. Assim, é possível diminuir a temperatura de amolecimento, a temperatura de relaxamento, que passam por um mínimo, enquanto a estabilidade química e a

resistividade elétrica adquirem valores máximos. Desde o ponto de vista econômico, tem que levar em conta, que a substituição ponderal do óxido de sódio por qualquer outro óxido alcalino, implicará sempre num aumento de custo (RENAU, 1994).

Óxido de potássio

O óxido de potássio é utilizado na composição de quase todos os tipos de vidros, em quantidades menores de 1 %. Como componente majoritário, forma parte de muitos vidros óticos, dos vidros com óxido de chumbo, dos vidros de Bohemia e alguns vidros especiais. Muitos dos vidros fabricados na época medieval, e especialmente os chamados “vidros de bosque”, foram potássicos, já que a principal matéria-prima alcalina que podiam dispor naquela época, era o carbonato de potássio, obtido a partir das cinzas de plantas e madeiras.

Comparado ao óxido de sódio, o de potássio aumenta apreciavelmente a viscosidade dos vidros, ao mesmo tempo que aumenta o intervalo térmico de trabalho. Por sua maior fluência viscosa pode explicar-se que os vidros que contém K_2O , produzem menos fissuras, assim como que se podem requeimar com maior facilidade. O óxido de potássio diminui a estabilidade química frente aos ácidos e aos álcalis. Os vidros potássicos são mais brandos que os sódicos, e por isso, cortam mais facilmente. No entanto, sua característica mais destacada é que a causa do elevado peso atômico e raio iônico do potássio e de seu baixo poder polarizante, aumentam a densidade, o índice de refração, e o brilho dos vidros. O óxido de potássio é, portanto, o acompanhante inseparável dos óxidos de chumbo e de bário nos vidros mais nobres para aplicações óticas, ornamentais e outras especialidades (NAVARRO, 2003).

5.2.1.2. Óxidos presentes - estabilizantes

A adição de estabilizantes no vidro, tem por objetivo compensar o efeito negativo produzido pela incorporação dos íons alcalinos utilizados como fundentes e reparar em parte as deteriorações reticulares ocasionadas por eles. Alguns dos óxidos estabilizantes atuam estruturalmente como modificadores de rede e outros como intermediários. Entre os primeiros, o mais comumente empregado são os óxidos dos elementos alcalinos térreos. A dupla carga destes íons determina que se unam simultaneamente a dois íons oxigênio, atuando por sua vez, como ponte entre eles e restabelecendo parcialmente a coesão do retículo. Devido a sua dupla união eletrostática, se encontram firmemente unidos à rede. Isso os torna não apenas íons muito difusíveis, sendo que ainda reduzem a mobilidade dos íons alcalinos. Assim, sua presença

diminui a condutividade elétrica dos vidros, e aumenta a sua resistência hidrolítica e aos ácidos (NAVARRO, 2003).

Óxido de cálcio

O óxido de cálcio é o componente que despois da sílica e do óxido de sódio, o que ocupa em terceiro lugar em proporção dentro da composição dos vidros comerciais comuns. Sua presença, aumenta a estabilidade química e mecânica do vidro, por isso, pelo ponto de vista funcional, atua como estabilizante, embora estruturalmente tenha o caráter de modificador de rede. Um excesso de óxido de cálcio pode facilitar a devitrificação, se a composição do vidro entra na zona de estabilidade de certas fases cristalinas.

Óxido de magnésio

O óxido de magnésio auxilia a suportar as diversas mudanças de temperaturas durante a fabricação de vidros. Forma um grupo de óxidos que tem um efeito inferior aos alcalinos e variáveis segundo a composição do vidro em que estão presentes. Em vidros simples, o BaO e SrO dão coeficientes de dilatação altos, o CaO e PbO, médio-alto e o MgO e ZnO baixos, no entanto em vidros de chumbo, a presença de óxido de bário diminui a tendência à gretagem dos mesmos, talvez pela presença de cristais ou irregularidades estruturais (NAVARRO, 2003).

5.2.2. Processamento

A falta de planaridade em placas cerâmicas é um dos maiores problemas para as indústrias de fabricação de revestimentos cerâmicos, desde que se iniciou a utilizar o processo denominado de monoqueima. Trata-se de um problema frequente e de difícil controle e previsão, porque são vários os fatores que podem levar a este defeito, principalmente as variações industriais.

As características da base da placa, as suas coberturas utilizadas nela como o engobe e o esmalte, a relação de espessura entre o esmalte e o suporte, formato, densidade da peça, grau de gresificação, dentre outros, são variáveis capazes de influir na deformação.

Durante o processo de queima, uma série de transformações físico-químicas acontece, proporcionando a obtenção de um produto com características técnicas, mecânicas e estéticas desejadas. Segundo Amorós et al. (1997), a diferença de retração entre o vidrado e o suporte é a causa das tensões que se desenvolvem entre os materiais e um dos motivos das curvaturas das peças.

As curvaturas originadas durante o resfriamento de uma peça cerâmica têm sido estudadas e modeladas utilizando a teoria desenvolvida por Timonshenko. O modelo apresenta limitações, como é o caso em que se admite que tanto o suporte quanto o esmalte apresentem comportamento elástico, admitindo que o módulo de elasticidade é constante e igual ao que ambos os materiais apresentam em temperatura ambiente.

Ao modificar-se a temperatura de queima e/ou as condições de prensagem, o módulo de elasticidade do suporte altera-se consideravelmente. Isso permite explicar o fato de que ao modificar-se as condições de prensagem e/ou a temperatura de queima, mantendo-se constantes as demais variáveis do processo e a natureza do suporte e vidrado, altera-se a curvatura da peça queimada (AMORÓS et al., 1997).

Segundo Cantavella (2008), durante a etapa de resfriamento, as transformações físico-químicas são menos importantes. O esmalte, que durante a primeira etapa de queima, não havia influenciado mecanicamente, passa agora a ter um papel importante. As diferenças entre as propriedades termomecânicas do esmalte e do suporte podem originar o aparecimento de curvaturas nas peças. Um fenômeno que acontece nas placas cerâmicas para revestimento após sua saída do forno e pode causar problemas no formato, atinge uma significativa porcentagem de revestimentos cerâmicos, independentemente de sua porosidade. Este fenômeno é chamado de “curvaturas retardadas ou curvaturas diferidas”. Este fenômeno consiste na mudança de curvatura das placas cerâmicas após a sua saída do forno durante um período e que pode chegar a alcançar várias semanas ou meses (CANTAVELLA et al., 2008).

Devido ao aumento nas dimensões das placas cerâmicas, este pode representar um sério problema. A presença de curvaturas retardadas origina problemas durante a fase de classificação e sobre a qualidade do produto. Segundo Cantavella et al. (2008), as causas deste comportamento podem ser devido à existência de velocidades de expansão diferentes entre a base e a superfície superior, dado que os revestimentos são fabricados com o mesmo ciclo e, portanto, as tensões residuais devido ao resfriamento devem ser similares.

Segundo Restrepo et al. (2003), após a queima as massas cerâmicas triaxiais, podem conter de 50 a 80 % em volume de fase vítrea contínua. Um importante problema decorrente do desenvolvimento desta fase vítrea durante a queima é a sua baixa viscosidade em temperaturas elevadas, a qual pode causar deformação pirolástica das peças. A deformação pirolástica não deve ser confundida com o empenamento durante o processo de queima. O empenamento é causado pela retração diferencial durante a secagem e/ou queima. O empenamento pode ocorrer em qualquer direção. A deformação pirolástica sempre resulta no arqueamento direcionado para baixo sob a força da gravidade. O desenho da peça tem uma

grande influência sobre este problema, uma vez que pode aumentar ou diminuir a propensão da peça se deformar. Embora muitas técnicas experimentais diferentes tenham sido usadas para estudar o comportamento das massas porcelânicas triaxiais durante a queima, a deformação pirolástica ainda é um problema em muitas indústrias (BERNARDIN et al., 2006; DONDI et al., 2009).

Sánchez et al. (2019), em seu trabalho de estudo do efeito da densidade aparente a cru sobre a tendência à deformação pirolástica, concluíram que a densidade aparente afeta a deformação pirolástica. Isso ocorre porque, quando a densidade aparente aumenta, o número de contatos entre as partículas também aumenta, enquanto o volume e o tamanho dos poros são reduzidos. Todos esses fatos levam a uma diminuição da temperatura de queima para atingir um valor específico de absorção de água. Se a densidade aparente dos corpos prensados não for mantida constante, o aumento do tempo de moagem (diminuindo o tamanho das partículas da composição) não leva à redução da deformação pirolástica, apesar da diminuição das temperaturas de vitrificação. Assim, o efeito conjunto do tamanho das partículas e da densidade aparente é de suma importância para evitar problemas de deformação pirolástica. Esta pesquisa enfatiza a necessidade de controlar esses parâmetros durante o processo de fabricação.

Segundo Farzin, Taheri Nassaj e Eghbali (2004), a deformação pirolástica produz uma deformação permanente na placa cerâmica, um defeito que já pode ser observado na saída do forno. Em particular, um pequeno colapso é observado nas arestas das placas nos lados perpendiculares ao eixo dos rolos, sendo um efeito do tempo de residência na máxima temperatura de queima durante a sinterização. O estudo foi feito com várias composições de porcelanato, nas quais uma análise instrumental sobre a piroplasticidade foi conduzida a partir de dados experimentais de queima rápida em forno a rolos a diferentes temperaturas.

As conclusões obtidas nestes experimentos com relação ao processamento tratam que se deve usar um ciclo de queima apropriado com relação à razão tamanho/espessura da placa a ser fabricada, que raramente é levado em conta pelos fabricantes de placas em geral e pelos fabricantes de porcelanato em particular. Também é necessário considerar que com os ciclos de queima cada vez mais rápidos muitas das qualidades que fazem o porcelanato superior aos outros materiais cerâmicos são perdidas. Finalmente, os resultados experimentais foram usados para criar recomendações para melhorar as características dimensionais dos porcelanatos com relação à sua composição e condições de processamento, em particular com a etapa de queima.

No estudo de Melchiades et al. (2014), os autores concluíram que, para as condições do trabalho, a piroplasticidade pareceu ser mais dependente das características da fase líquida do que de seu volume. Os resultados sugerem que quanto maior a temperatura na qual a fase líquida

começa a escoar ou quanto maior a viscosidade da fase líquida na temperatura de máxima densificação, menor será a deformação pirolástica. Essa correlação era esperada, entretanto não havia sido determinada experimentalmente para porcelanatos.

No estudo de Martín-Márquez, Rincón e Romero (2007), de efeito da temperatura de queima na sinterização de grés porcelanatos, os autores focaram na análise do efeito do crescimento de mulita nas propriedades técnicas do grés porcelanato e no efeito de diferentes agentes de fluxo no crescimento da mulita e na evolução das propriedades do material durante a queima, porque alegavam uma escassez de pesquisas de alta qualidade, focadas nisso. Para as formulações desenvolvidas, foram utilizadas três matérias-primas europeias (Caulim, Feldspato e Quartzo), as quais foram preparadas laboratorialmente e queimadas em temperaturas entre 1.200 e 1.300 °C.

Os resultados mostraram que a temperatura ideal de queima é alcançada na faixa de 1.260 a 1.280 °C, quando a porosidade aberta atinge um valor mínimo e, simultaneamente, a retração linear chega ao máximo valor. Porém, a temperatura de 1.270 °C tem-se um início de expansão do material. Já os difratogramas de raios X entre estas temperaturas mostraram que o quartzo é a única fase mineral existente no corpo verde e detectada nos produtos queimados. Todas as outras fases minerais existentes nas matérias-primas desapareceram, sendo substituídas pelas fases mulita e vítrea.

O estudo de Raimondo, A., et al (2009), traz um caso interessante de pesquisa, que é o desenvolvimento de um método para modelar peças especiais de porcelanato, com o uso da deformação pirolástica, usando uma segunda queima.

Neste caso em particular, o objetivo foi de forçar a deformação e verificar se esta poderia causar alguma alteração nas características técnicas do material, principalmente na absorção de água. Mas nas caracterizações evidenciaram que a deformação forçada pela segunda queima, induziu pequenas alterações nos valores de absorção de água, densidade aparente e composição de fases, mas nada significativo. Verificou-se também que o comportamento pirolástico depende de maneira direta das características microestruturais e composicionais, que afetam profundamente a viscosidade efetiva da matriz.

Henrique (2013) propôs uma técnica para medição da planaridade de placas cerâmicas durante a queima, denominada de Fleximetria Térmica, com o objetivo de estudar a relação entre a composição de massa do suporte, engobe e esmalte no surgimento de defeitos de planaridade. O estudo avaliou o emprego da técnica como método capaz de prever o surgimento do defeito em escala laboratorial.

Como alguns fatores que interferem no defeito de planaridade de uma placa cerâmica estão também relacionados à deformação pirolástica, o autor concluiu que as variações de curvatura são observadas na faixa de temperatura onde ocorrem simultaneamente fenômenos de: sinterização, fusão, expansão térmica e redução da viscosidade da fase líquida. Essas variáveis, associadas ao fato das camadas serem assimétricas, de espessuras e materiais diferentes tornam o arranjo complexo. Concluiu também que a Fleximetria Térmica mostrou-se ser um método útil no estudo do fenômeno de planaridade, e recomenda o uso como técnica para avaliar a compatibilidade entre suporte, engobe e esmalte nos casos em que os defeitos de planaridade precisam ser solucionados industrialmente.

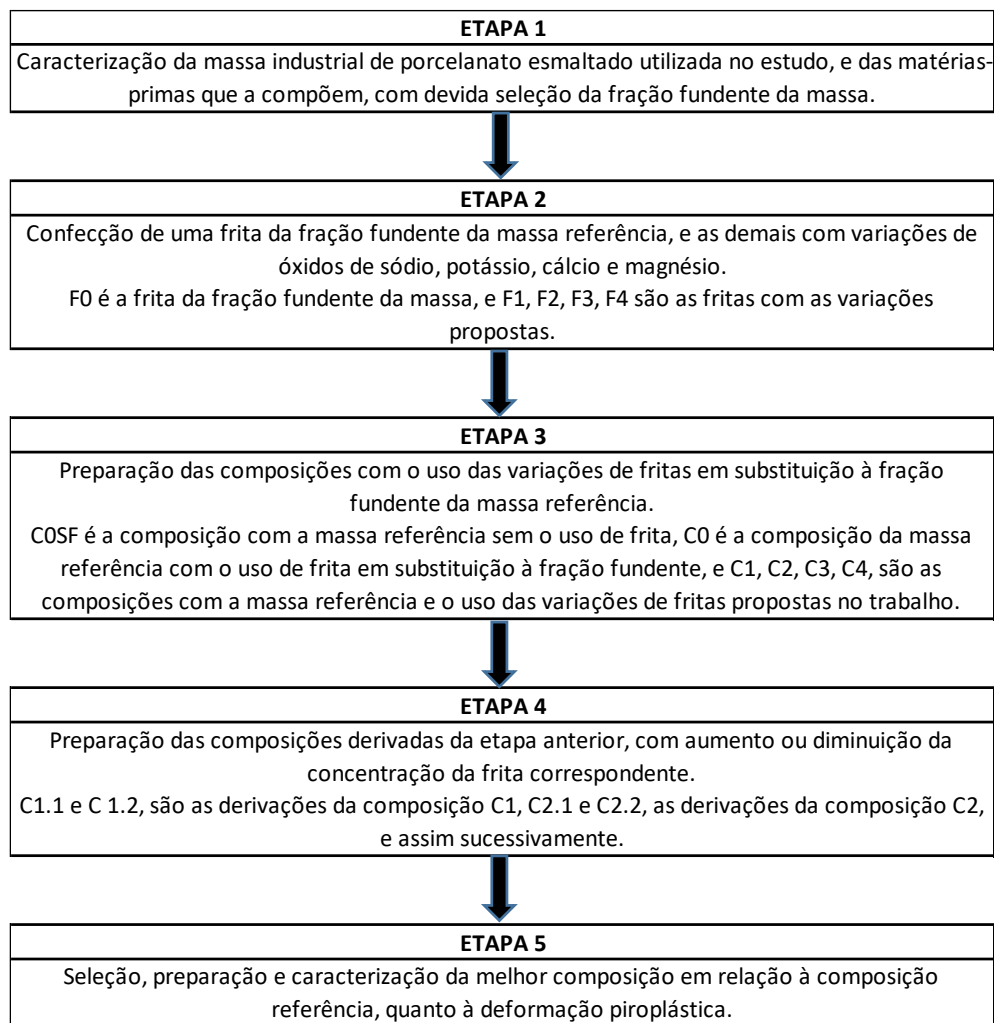
No trabalho de pesquisa de Conserva et al. (2014), de estudo da deformação pirolástica, os autores focaram num caminho bem particular e de extrema relevância para as indústrias cerâmicas, utilizando rotas de processamentos diferentes, com a moagem a úmido e também, a seco, identificando os fatores que influenciam na deformação em cada tipo de processo.

Como resultado, os autores tiveram que massas produzidas por via seca apresentam menor tendência à deformação pirolástica em relação às produzidas por via úmida. Além disso, os mecanismos através dos quais a deformação ocorre é diferente nas duas rotas de fabricação. No caso da via úmida, as características da fase líquida têm papel fundamental no mecanismo de deformação, sendo que fase líquida de alta viscosidade diminui a tendência à deformação, ao passo que o volume de fase líquida não apresentou correlação com o IP, independente da rota de processamento, e as massas produzidas por via seca resultam em microestrutura bastante heterogênea, com papel fundamental no IP, indicando baixa mobilidade da fase líquida devido à rigidez dos grânulos. A maior compacidade e menor retração de queima também contribuem para diminuir a deformação.

6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na Figura 13 abaixo, são apresentadas as etapas da metodologia experimental desenvolvida no trabalho.

Figura 13. Fluxo demonstrativo da metodologia experimental desenvolvida no trabalho.



Fonte: Autor, 2025

6.1. ETAPA I – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DO TRABALHO

6.1.1. Introdução

Este estudo iniciou-se com uma revisão bibliográfica sobre a deformação pirolástica em porcelanatos, analisando pesquisas anteriores. O objetivo desta revisão foi consolidar o conhecimento existente sobre o tema, permitindo a identificação de lacunas e a formulação de novas hipóteses para a redução deste problema na indústria de porcelanatos.

O presente estudo tem como objetivo principal investigar o efeito dos óxidos de potássio, sódio, cálcio e magnésio na deformação pirolástica de porcelanatos esmaltados.

Para tal, utilizou-se uma massa industrial de porcelanato esmaltado, designada PG, proveniente do processo de fabricação da empresa Eliane Revestimentos Cerâmicos. Esta massa serviu como referência para a criação de formulações experimentais, nas quais as

concentrações dos óxidos em estudo foram variadas. A análise da deformação pirolástica nestas formulações permitiu avaliar o impacto das alterações na composição. Inicialmente, a formulação de referência (Tabela 2), foi detalhadamente analisada, com ênfase nas concentrações dos óxidos de interesse.

Tabela 2 – Percentual em massa da composição referência PG

Matérias-Primas	Percentual (%)
Argila A	12,8
Argila B	19,0
Argila C	17,0
Argila D	14,5
Fundente E	18,0
Fundente F	10,5
Composto PG	6,0
Talco	2,2
Total	100,0

Fonte: DETEC/Eliane Revestimentos Cerâmicos

6.1.2. Planejamento do trabalho

A pesquisa partiu da massa de porcelanato industrial e planejou a continuidade do estudo, focando na influência dos óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O) e alcalinos terrosos (CaO e MgO) na deformação pirolástica, variando seus percentuais na massa. A revisão bibliográfica indicou a falta de análises aprimoradas, principalmente em relação aos alcalinos terrosos (RESTREPO et al., 2003; DONDI et al., 2004).

A deformação pirolástica é acentuada pelo aumento da fase líquida formada pelos fundentes durante o tratamento térmico das placas cerâmicas, especialmente na sinterização. O estudo trabalhou com as matérias-primas fundentes da massa, analisando seus percentuais na composição (Tabela 3).

Tabela 3 – Divisão entre as partes em estudo da formulação referência PG

Matérias-Primas	Parte	Percentual (%)
Argila A	Argilosa	63,3
Argila B		
Argila C		
Argila D		
Fundente E	Fundente	34,5
Fundente F		
Composto PG		
Talco	Talco	2,2

Fonte: Autor, 2024

A análise revelou que 34,5 % da composição da massa é composta por matérias-primas fundentes. Com isso, identificou-se a fração de maior foco no desenvolvimento do trabalho.

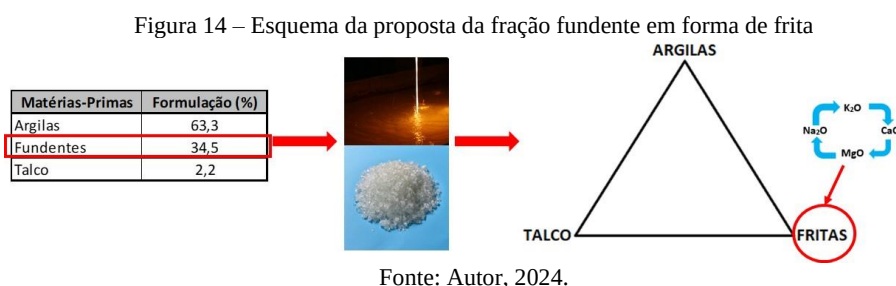
O estudo trabalhou apenas com a fração fundente, mantendo as outras partes (argilas e talco) em suas proporções fixas na composição.

Para efetuar as alterações dos óxidos propostos de forma eficaz, foi necessário substituir a parte fundente (CF0) por uma matéria-prima com as alterações desejadas. Foi realizada uma análise química da fração fundente para verificar os percentuais de cada óxido e definir o conteúdo a ser alterado. As demais matérias-primas possuem óxidos formadores de fase líquida, mas não foi adequado alterar seus percentuais, mantendo as características das partes argilosas.

O conhecimento dos percentuais de cada óxido na fração fundente do porcelanato esmaltado mostrou-se eficiente para um melhor entendimento das suas influências na massa, principalmente os teores de Na_2O , K_2O , MgO e CaO .

6.2. ETAPA II – PREPARAÇÃO DAS FRITAS

A parte fundente foi substituída por uma nova matéria-prima para promover as alterações desejadas. O trabalho propôs a fabricação de uma matéria-prima sintética, com controle preciso da composição, através de fritas cerâmicas com composição química controlada em laboratório. O uso de fritas cerâmicas possibilitou um controle mais preciso dos percentuais para as alterações desejadas, além de trazer um procedimento inédito para pesquisas. A Figura 14 apresenta o esquema do procedimento.



O estudo integrou o conhecimento da pesquisa bibliográfica com as necessidades de estudos mencionadas por pesquisadores, em relação às variações na literatura, e à produção de fritas em laboratório.

A partir da análise química da fração fundente da massa PG, produziram-se fritas com diferentes percentuais dos óxidos propostos. As fritas foram incorporadas à composição da massa, substituindo a parte fundente, para analisar o comportamento da massa referência em relação à deformação pirolástica.

As fritas foram formuladas e produzidas em laboratório. Realizaram-se ajustes na composição da frita de referência (CF0/F0) para alcançar o balanço de percentuais desejados.

As demais fritas foram produzidas seguindo as variações propostas (Tabela 4), resultando nas análises químicas apresentadas.

Tabela 4 – Proposta de análises químicas das fritas

ÓXIDOS	F0	F1	F2	F3	F4
SiO ₂	71,8	71,8	71,8	71,8	71,8
Al ₂ O ₃	16,8	16,8	16,8	16,8	16,8
Relação SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
K ₂ O	4,6	7,0	7,0	2,9	2,9
Na ₂ O	4,2	1,7	1,7	5,9	5,9
Relação K ₂ O/Na ₂ O	1,1	4,1	4,1	0,5	0,5
Total K ₂ O+Na ₂ O	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8
MgO	0,3	0,1	0,4	0,1	0,4
CaO	0,7	0,9	0,6	0,9	0,6
Relação MgO/CaO	0,4	0,1	0,7	0,1	0,7
Total MgO+CaO	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
TiO ₂	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Fe ₂ O ₃	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Fonte: Autor, 2024.

As formulações propostas foram preparadas em pó e encaminhadas para fusão em forno laboratorial. As fusões resultaram em cinco fritas: F0 (fração fundente da massa PG) e F1, F2, F3 e F4 com as variações de óxidos, conforme a Tabela 4.

6.2.1. Fusão laboratorial

As composições de fritas foram preparadas em pó, com 100 % passante em malha 325 *mesh* (44 µm) e homogeneizadas. Para a fusão, utilizou-se 1 kg de cada composição. A sequência de fusão partiu da composição F0 (padrão), seguida das demais fritas.

Uma carga de 500 g de cada composição, teve sua massa determinada por uma balança digital (6.200±0,1 kg, marca Marte). Os pós foram colocados em cadinhos de alumina (750 ml, diâmetro de 115 mm, altura de 145 mm) e levados a um forno de fusão laboratorial (Fortlab), com taxa de aquecimento de 10°C/min. O primeiro patamar foi em 850±5 °C (30 min.), seguido da temperatura máxima de 1.600±5 °C (120 min.).

Após o término da fusão, o vidro fundido foi vertido em água à temperatura ambiente (25 °C). O procedimento foi repetido para todas as fritas.

As fritas passaram por uma secagem, em secador laboratorial, à temperatura de 105±5 °C, por 24 h, para retirada total da sua umidade. Na etapa final, as fritas foram submetidas a uma pré-moagem a seco em moinhos excêntricos laboratoriais de porcelana, para obter o pó resultante, passante por peneira de 200 *mesh* (74 µm).

6.2.2. Ensaio de caracterização das fritas

As fritas foram submetidas à análise química para verificar a precisão da composição desejada. Para garantir a homogeneidade, 200 g de cada frita pré-moída foram submetidas à segunda moagem em moinho excêntrico de laboratório, utilizando 500 g de esferas de alumina, com tamanhos de 13 a 15 mm.

Após a moagem, as fritas passaram por peneiramento em malha 325 *mesh* (45 µm) e armazenadas. Para a análise química, foi utilizado 100 g em massa de cada composição, as quais foram embaladas e identificadas individualmente.

6.3. ETAPA III – PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

Experimentos com misturas são realizados em diversas áreas de melhoria e desenvolvimento de produtos. Os objetivos incluem:

- Determinar quais ingredientes da mistura ou interações têm maior influência em respostas de interesse.
- Modelar as respostas de interesse em função das proporções dos componentes da mistura.
- Utilizar os modelos para determinar as percentagens ideais de cada ingrediente.

6.3.1. Planejamento experimental

Para esta etapa do trabalho, foi proposto utilizar o planejamento experimental utilizado para misturas, já que as propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus componentes, e não pela quantidade total. Além disso, as proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes. A soma de todas elas tem que resultar sempre em 100 %. Para uma mistura de q componentes têm-se (BARROS NETO, et. al. 1996):

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1$$

onde x_i representa a proporção do i -ésimo componente numa escala em que 100 % corresponde a um. A existência dessa restrição torna o espaço disponível para experimentação mais restrito.

Para sistemas com três fatores independentes é possível investigar todos os pontos. Um estudo da variação do rendimento de uma reação com x_1 = tempo, x_2 = temperatura e x_3 = pressão, por exemplo, seria um caso típico.

No caso de misturas de três componentes, a Equação 1 torna-se:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad \text{Eq. 1}$$

Essa equação corresponde geometricamente a um triângulo equilátero, onde as diferentes composições possíveis são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados às misturas binárias, enquanto os pontos situados no interior do triângulo representam as possíveis misturas de três componentes. A variação de uma dada propriedade com a composição da mistura pode ser representada por uma superfície de resposta desenhada acima do triângulo

O delineamento de misturas utilizou um arranjo com três pontos axiais e um ponto na região da concentração proposta (Tabela 5).

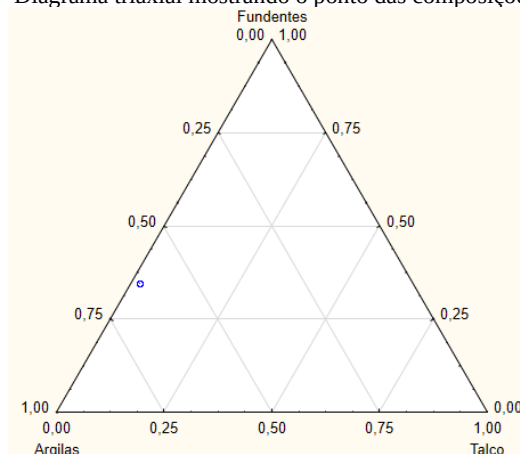
Tabela 5 – Formulações propostas de misturas em percentuais mássicos

Formulações	Matérias-Primas (%)		
	Argilas	Talco	Fundentes
C0SF, C0, C1, C2, C3, C4	63,3	2,2	34,5

Fonte: Autor, 2024

O diagrama triaxial (Figura 15) apresenta as 06 composições em função das frações mássicas das matérias-primas (fundentes, argilas e talco).

Figura 15 – Diagrama triaxial mostrando o ponto das composições analisadas



Fonte: Autor, 2024.

6.3.2. Preparação de amostras para ensaios das composições de partida

Para a realização dos ensaios, foram preparadas amostras em pó, as quais foram compactadas por prensagem e submetidas a tratamento térmico (queima). As composições foram moídas conforme as quantidades especificadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Cálculo das quantidades de matérias-primas utilizadas

	STD (C0SF)	STD (C0SF)	Composições
Matérias-Primas	(%)	(g)	(g)
Argila A	12,8	38,4	38,4
Argila B	19,0	57,0	57,0
Argila C	17,0	51,0	51,0
Argila D	14,5	43,5	43,5
Talco	2,2	6,6	6,6
Fundente E	18,0	54,0	
Fundente F	10,5	31,5	
Composto PG	6,0	18,0	
Frita			103,5
Total	100,0	300,0	300,0

Fonte: Autor, 2024.

A Tabela 6 apresenta o percentual de cada matéria-prima na formulação da massa referência, e a formulação em massa (gramas) da composição referência laboratorial (similar à indústria), com 300 g. A última coluna da tabela, mostra as composições propostas: C1 (frita 1), C2 (frita 2) e assim sucessivamente, com 103,5 g de fritas em cada composição.

As composições (300 g de carga seca) tiveram suas massas determinadas em balança digital ($5.000 \pm 0,1$ kg, marca Marte) e submetidas à moagem a úmido em moinhos excêntricos de porcelana (capacidade de 1 L, e carga de 500 g de esferas de alumina de tamanhos entre 10 a 15 mm, 35 % de água, 0,6 % de defloculante silicato de sódio). O tempo de moagem utilizado foi de 30 min., com resíduo de 1,5 % na malha 325 mesh (45 μm). As composições foram depositadas em bandejas metálicas para secagem por 24 h, em secador laboratorial à temperatura de 105 ± 5 °C.

As composições após passarem por secagem, foram removidas das bandejas e moídas em moinho de martelos (Hammermill), passando por peneira de 80 mesh (175 μm). O pó obtido foi umidificado com 6 % de água, em base seca.

Corpos de prova (120 mm x 50 mm x 5 mm) foram conformados por prensagem uniaxial à pressão de 45 MPa, em prensa laboratorial marca Servitech, gerando 5 corpos de prova por composição. As amostras passaram por secagem em estufa laboratorial marca Servitech, à temperatura de 110 ± 5 °C, pelo período de 24 h.

Após a secagem, os corpos de prova foram submetidos a tratamento térmico (queima) em forno a rolo laboratorial marca Servitech, com taxa de aquecimento de 20 °C/min, patamar de queima a 1.200 °C, e tempo de tratamento por 30 min. As amostras foram caracterizadas fisicamente (módulo de resistência à flexão, absorção de água, retração de queima e densidade aparente).

Amostras adicionais foram cortadas nas dimensões de 50 mm x 100 mm, para o ensaio de fleximetria térmica, com taxa de aquecimento de 20 °C/min, e análise de 25 a 1.200 °C. Para

análise química, foram preparadas 50 g de cada composição, as quais foram analisadas por fluorescência de raios X (Rigaku ZSX Primus II).

6.4. ETAPA IV – DERIVAÇÕES DAS COMPOSIÇÕES DE PARTIDA

Com o objetivo de avaliar as composições propostas na Etapa I (C1, C2, C3, C4), realizaram-se ajustes para o melhor entendimento dos efeitos das variações nos resultados técnicos em relação às composições de referência (C0SF e C0).

A proposta foi replicar as composições C1, C2, C3 e C4, aumentando a concentração da fração fundente e analisando os resultados em relação às composições replicadas e às referências C0SF e C0, como mostra a Tabela 7.

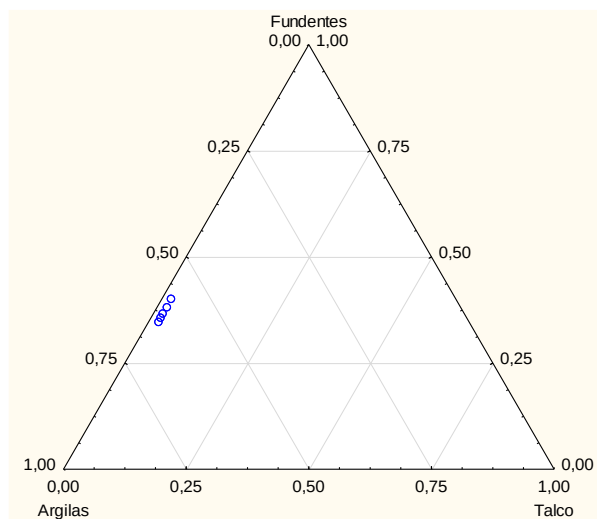
Tabela 7 – Percentuais de componentes nas composições														
	Composições (%)													
Matérias-primas	COSF	C0	C1	C1.1	C1.2	C2	C2.1	C2.2	C3	C3.1	C3.2	C4	C4.1	C4.2
Argilas + Talco	65,5	65,5	65,5	62,0	60,0	65,5	62,0	60,0	65,5	64,5	63,5	65,5	64,5	63,5
Fundentes	34,5	34,5	34,5	38,0	40,0	34,5	38,0	40,0	34,5	35,5	36,5	34,5	35,5	36,5

Fonte: Autor, 2024.

Os ajustes nos percentuais das novas composições foram baseados nos resultados da etapa anterior. As composições C1 e C2, que apresentaram resultados menos significativos na absorção de água, sofreram um aumento mais rigoroso (10 a 15 % da fração fundente). As composições C3 e C4, com melhores resultados, sofreram um aumento menor (3 a 6 %) para um ajuste mais afinado.

O diagrama triaxial (Figura 16) mostra a região de concentração das novas composições em relação aos três componentes.

Figura 16 – Diagrama triaxial mostrando os pontos das novas composições propostas



Fonte: Autor, 2024.

A Tabela 8 apresenta as variações efetuadas, com a separação dos percentuais de cada componente da formação triaxial

Tabela 8 – Percentuais de componentes das composições derivadas

Matérias-primas	Composições (%)									
	C0SF	C0	C1.1	C1.2	C2.1	C2.2	C3.1	C3.2	C4.1	C4.2
Argilas	63,3	63,3	59,9	58,0	59,9	58,0	62,3	61,4	62,3	61,4
Talco	2,2	2,2	2,1	2,0	2,1	2,0	2,2	2,1	2,2	2,1
Fundentes	34,5	34,5	38,0	40,0	38,0	40,0	35,5	36,5	35,5	36,5

Fonte: Autor, 2024.

As composições (300 g de carga seca) tiveram suas massas determinadas em balança digital ($5.000 \pm 0,1$ kg, marca Marte) e submetidas à moagem a úmido em moinhos excêntricos de porcelana (capacidade de 1 L, e carga de 500 g de esferas de alumina de tamanhos entre 10 a 15 mm, 35 % de água, 0,6 % de defloculante silicato de sódio). O tempo de moagem utilizado foi de 30 min., com resíduo de 1,5% na malha 325 *mesh* (45 μm). As composições foram depositadas em bandejas metálicas para secagem por 24 h, em secador laboratorial à temperatura de 105 ± 5 °C.

As composições após passarem por secagem, foram removidas das bandejas e moídas em moinho de martelos (Hammermill), passando por peneira de 80 *mesh* (175 μm). O pó obtido foi umidificado com 6 % de água, em base seca.

Corpos de prova (120 mm x 50 mm x 5 mm) foram conformados por prensagem uniaxial à pressão de 45 MPa, em prensa laboratorial marca Servitech, gerando 5 corpos de prova por composição. As amostras passaram por secagem em estufa laboratorial marca Servitech, à temperatura de 110 ± 5 °C, pelo período de 24 h.

Após a secagem, os corpos de prova foram submetidos a tratamento térmico (queima) em forno a rolo industrial marca SACMI, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, patamar de queima de 15 min. à 1.200 °C, e tempo de tratamento térmico de 45 min. As amostras foram caracterizadas fisicamente (módulo de resistência à flexão, absorção de água, retração de queima e densidade aparente).

Amostras adicionais foram cortadas nas dimensões de 50 mm x 100 mm, para o ensaio de fleximetria térmica, com taxa de aquecimento de 20 °C/min, e faixa de temperatura de 25 a 1.200 °C.

As amostras sinterizadas foram trituradas (tamanho <45 µm) para análise de difração de raios X (DRX) e quantificação de fases (método de Rietveld, X'Pert HighScore Plus®(Philips, Holanda)). Para quantificar as fases cristalinas e amorfas, a fluorita (10% em peso) foi utilizada como padrão interno. A difração de raios X foi realizada utilizando um difratômetro de pó (Philips, modelo X'Pert, Holanda) com radiação Cu-K α filtrada por Ni (1,5443 Å) a 40 kV e 40 mA, com um passo de 0,01°, tempo de permanência de 3 s por passo e intervalo de ângulo 2 θ entre 5° e 90°. Os seguintes cartões do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) foram utilizados para o método de Rietveld: Fluorita 76045, Cristobalita 62405, Quartzo 31228, Mulita 75305.

Além da DRX, utilizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram cortadas (5 mm x 5 mm), embutidas em resina. Após a secagem da resina, que ocorreu por 24 h, o corpo de resina com as amostras embutidas, foram submetidos ao lixamento, com lixas de grana 100 a 2500, com posterior passagem pelo acabamento final com pano e solução de alumina de granulometria de 1µm, para posteriormente sofrer um ataque químico com HF a 20 %, por 45 s. Na última etapa de preparação, passou pelo recobrimento metalizado.

6.5. ETAPA V – ESCOLHA E AJUSTE DA COMPOSIÇÃO REFERÊNCIA

Com base nos resultados obtidos na etapa anterior, foi escolhida a composição C4.2, que apresentou os melhores resultados de deformação e características técnicas, principalmente absorção de água, em comparação com a composição de referência laboratorial (C0) e a composição de referência de fábrica (C0SF). A composição C4.2 demonstrou comportamento de caracterização técnica semelhante à C0 na queima industrial, com melhor desempenho na deformação no ensaio de fleximetria térmica.

A composição C0SF seguiu os percentuais de matérias-primas da unidade fabril, sem uso de fritas. A composição C0 utilizou frita, substituindo a fração fundente, como padrão

laboratorial. As composições C0SF e C4.2 (Tabela 9), foram preparadas em laboratório e submetidas à queima industrial. A composição C4.2, com melhor desempenho, foi comparada à C0SF, ambas sem uso de frita, através do ajuste da composição.

Tabela 9 – Composição padrão de fábrica e a selecionada no trabalho

Matérias-Primas	Composição (%)	
	C0SF	C4.2
Argila A	12,8	12,4
Argila B	19,0	18,4
Argila C	17,0	16,5
Argila D	14,5	14,1
Talco	2,2	2,1
Fundente E	18,0	19,1
Fundente F	10,5	11,1
Composto PG	6,0	6,3

Fonte: Autor, 2024.

O preparo e caracterização das amostras seguiram os procedimentos da Etapa IV.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1. RESULTADOS DOS ENSAIOS COM A MASSA INDUSTRIAL DE REFERÊNCIA PG (ETAPA I)

A análise química das matérias-primas fornece informações importantes sobre a composição cerâmica. A interpretação dos resultados permite avaliar a quantificação dos óxidos e prever o comportamento da mistura durante o processamento e queima.

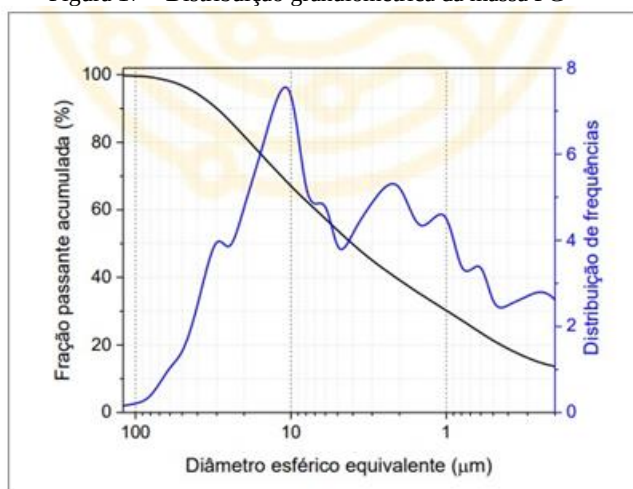
Tabela 10 – Análises químicas das matérias-primas da composição de massa referência PG – Porcelanato esmaltado

Matérias-Primas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Argila A	71,42	16,87	0,81	2,86	0,05	0,39	0,06	1,59
Argila B	72,30	16,21	0,73	3,68	0,05	0,68	0,07	2,03
Argila C	69,05	16,36	0,63	4,53	0,05	1,09	0,07	2,20
Argila D	51,26	33,01	0,16	1,78	2,03	0,12	1,04	1,17
Fundente E	77,12	14,41	0,05	0,92	0,45	0,05	4,30	4,32
Fundente F	57,14	22,28	0,23	1,82	0,49	0,06	11,00	5,67
Composto PG	66,39	17,05	0,41	2,52	2,27	1,22	1,89	1,43
Talco	71,50	1,70	0,10	1,00	1,10	20,60	0,10	0,10

Fonte: DETEC/Eliane Revestimento Cerâmicos

A Tabela 10 apresenta uma composição típica de porcelanato esmaltado, com predominância de argilas como plastificantes e fornecedoras de quartzo, baixa fusibilidade e altos percentuais de Fe₂O₃, resultando em coloração escura após a queima. Fundentes (E, F e Composto) foram utilizados para viabilizar a formação de fase líquida e fechamento de porosidade, para atender à norma de absorção de água menor que 0,5 %.

Figura 17 – Distribuição granulométrica da massa PG



Fonte: DETEC/Eliane Revestimentos Cerâmicos

Tabela 11 – Granulometrias e percentuais das partículas da massa referência PG

D ₉₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₂₀ (µm)	D ₁₀ (µm)			
29,73	4,05	0,45	< 0,18			
% < 10 µm	% < 1 µm	> 25 µm (%)	10 a 25 µm (%)	2 a 10 µm (%)	0,5 a 2 µm (%)	< 0,5 µm (%)
67	30	13	20	28	18	21

Fonte: DETEC/Eliane Revestimentos Cerâmicos

A análise do gráfico de distribuição granulométrica da massa PG mostrou uma distribuição de partículas fina e bem distribuída, com D50 de 4,05 µm e D90 de 29,73 µm.

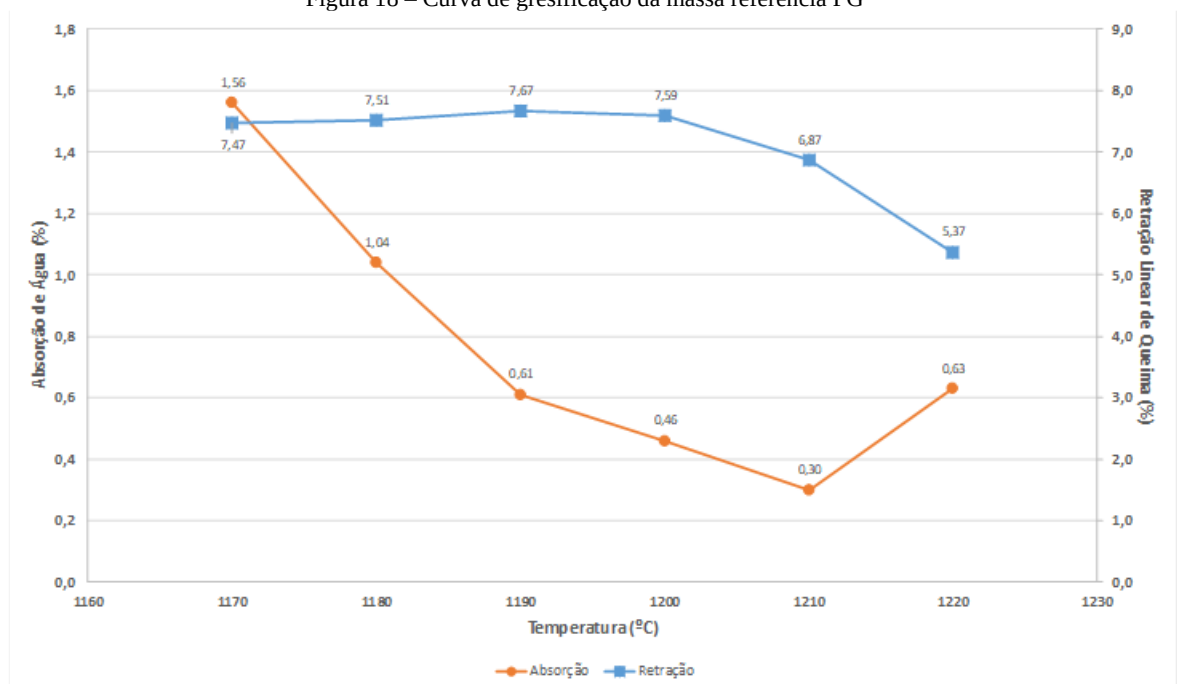
Tabela 12 – Análise química da fração fundente da massa PG

Óxidos	%
SiO ₂	71,81
Al ₂ O ₃	16,77
TiO ₂	0,21
Fe ₂ O ₃	1,48
CaO	0,69
MgO	0,28
Na ₂ O	4,59
K ₂ O	4,17

Fonte: DETEC/Eliane - Mohawk

A Tabela 12 apresenta a análise química da fração fundente da composição PG, com alto teor de SiO₂, baixo teor de Al₂O₃ e teores apreciáveis de óxidos alcalinos (K₂O + Na₂O, 8,76 %), características necessárias para formação de fase líquida e vítrea em baixas temperaturas.

Figura 18 – Curva de gresificação da massa referência PG

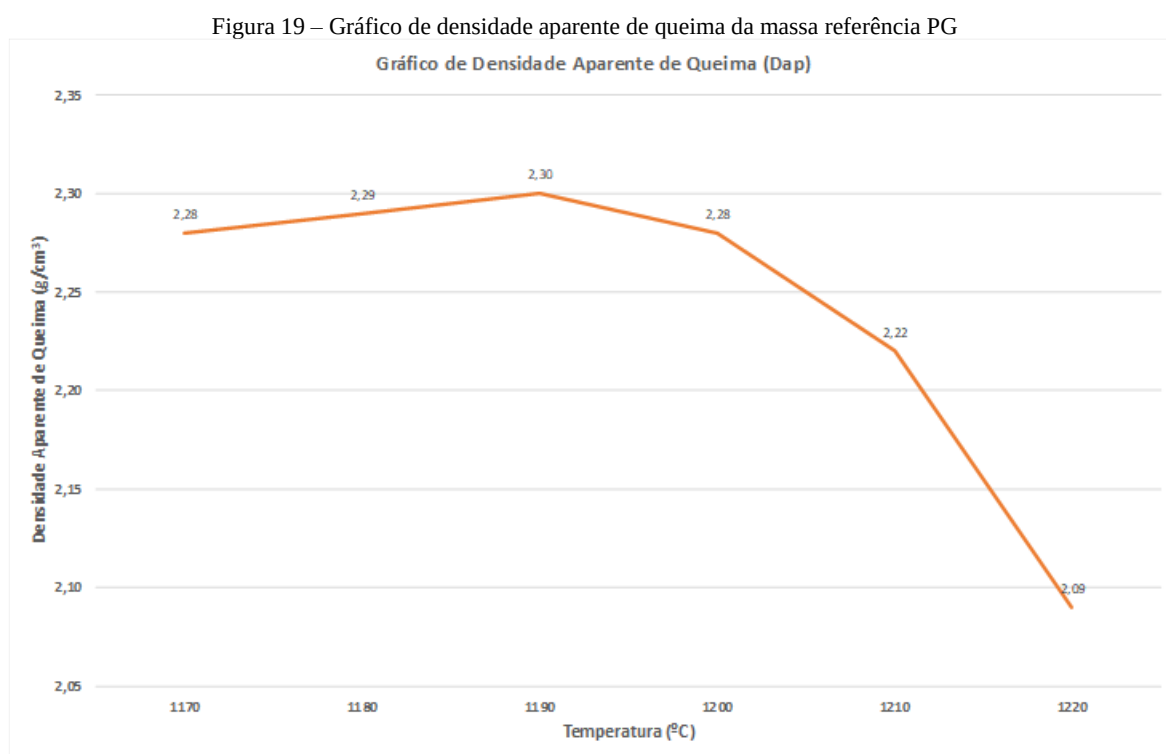


Fonte: DETEC/ Eliane Revestimentos Cerâmicos

Como citado por Melchiades (1996), a curva de gresificação, é a representação gráfica simultânea das variações da absorção de água (AA) e retração linear (RL) da peça com a temperatura de queima. Além disso, a curva de gresificação nos permite avaliar a tolerância da massa a variações de temperatura e condições de processamento, e portanto, pode ser de grande utilidade como um instrumento de controle de qualidade.

A curva de gresificação da massa PG (Figura 18) mostrou uma região de temperatura (1.200 a 1.210 °C) com valores adequados de absorção de água e retração linear para porcelanato esmaltado. Acima dessa temperatura, ocorreu expansão das peças, provavelmente devido ao alto teor de fase líquida, resultando em aumento da absorção de água acima da norma.

O gráfico de densidade aparente (Figura 19) seguiu a mesma tendência, com expansão acima de 1.200 °C, diminuindo a densidade de 2,28 para 2,22 g/cm³, valor abaixo das referências de densidade para porcelanatos após a queima.



Fonte: DETEC/Eliane Revestimentos Cerâmicos

7.2. RESULTADOS DOS ENSAIOS COM AS FRITAS PROPOSTAS (ETAPA II)

A Tabela 13 apresenta as análises químicas das fritas obtidas por fusão, comparadas às formulações propostas. A quantidade de óxidos presente nas fritas foi adequada para atender aos objetivos do trabalho.

Tabela 13 – Análises químicas das composições de fritas propostas

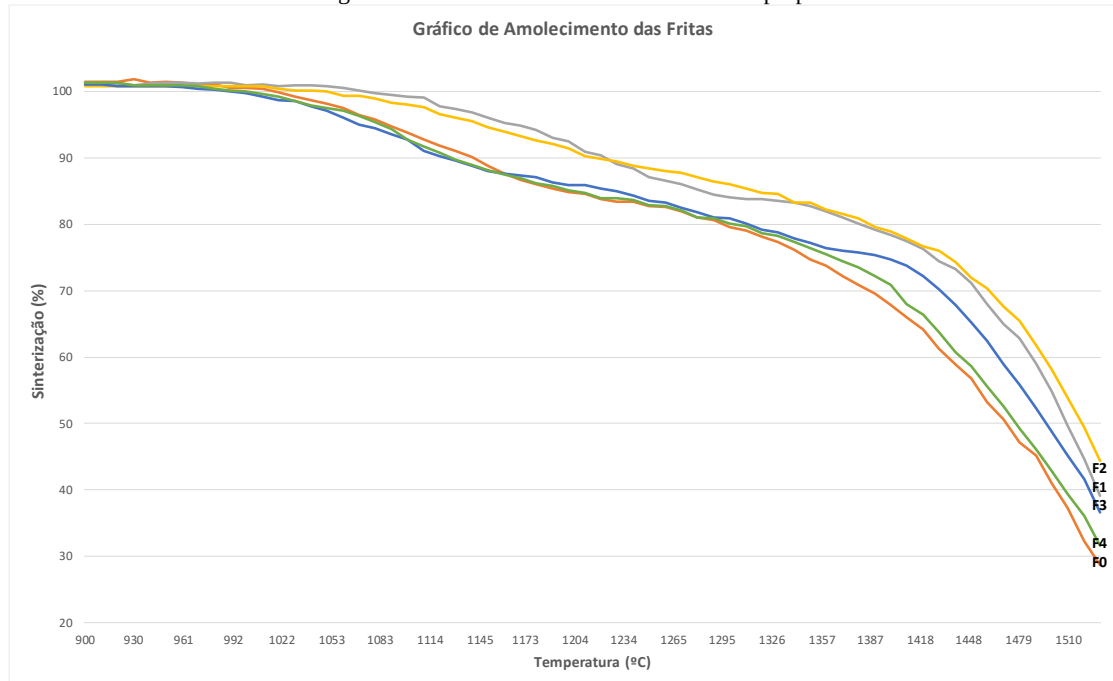
ÓXIDOS	F0	F1	F2	F3	F4
SiO ₂	70,2	72,9	73,0	71,4	71,7
Al ₂ O ₃	22,7	19,1	18,5	21,8	20,1
Relação SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,1	3,8	3,9	3,3	3,6
K ₂ O	2,6	4,7	4,4	1,9	2,0
Na ₂ O	3,1	1,4	1,6	3,5	4,5
Relação K ₂ O/Na ₂ O	0,8	3,4	2,7	0,6	0,4
Total K ₂ O+Na ₂ O	5,7	6,1	6,0	5,4	6,6
MgO	0,4	0,5	0,8	0,1	0,5
CaO	0,8	1,2	1,5	0,9	0,9
Relação MgO/CaO	0,6	0,4	0,5	0,1	0,6
Total MgO+CaO	1,2	1,7	2,2	1,0	1,4
TiO ₂	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Fe ₂ O ₃	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1

Fonte: Autor, 2024.

Em relação à frita de referência (F0), todas as outras fritas apresentaram aumento da relação SiO₂/Al₂O₃. As fritas F1 e F2 tiveram aumento significativo da relação K₂O/Na₂O, com aumento de K₂O e diminuição de Na₂O. As fritas F3 e F4 apresentaram o contrário.

Com isso, com a melhor caracterização das fritas, obteve-se na Figura 20, abaixo, o gráfico de amolecimento delas.

Figura 20 – Curva de amolecimento das fritas propostas



Fonte: Autor, 2024.

O gráfico de amolecimento (Figura 20) mostrou que as fritas F1 e F2 tiveram menor tendência ao amolecimento em relação às fritas F3, F4 e F0. A tendência de amolecimento aumentou entre 1.000 e 1.150 °C, e diminuiu entre 1.150 e 1.250 °C.

A Tabela 14 detalhou a diferenciação entre os grupos de fritas, como verificado na Figura 20, com maior estabilidade de amolecimento para F1 e F2 e menor estabilidade para F3 e F4, semelhante à F0.

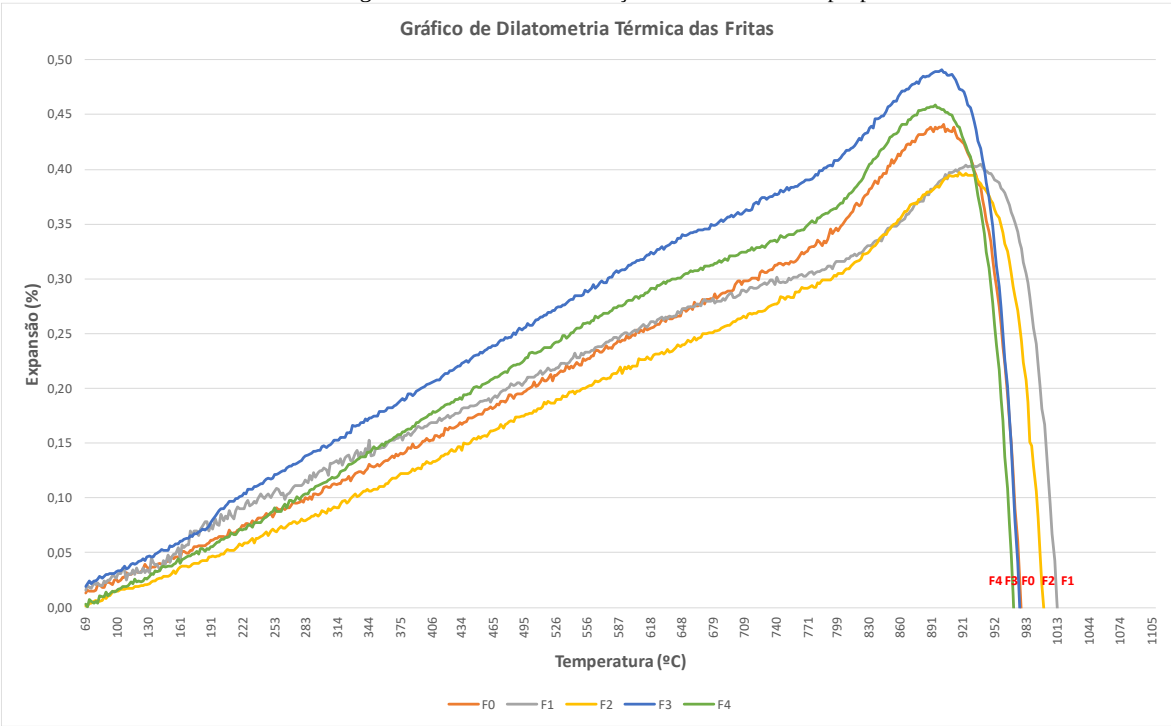
Tabela 14 – Temperaturas de sinterização e amolecimento das fritas propostas

Frita				
F0	1.085	1.087	1.442	1.525
F1	1.162	1.164	1.473	1.544
F2	1.145	1.147	1.486	1.543
F3	1.071	1.073	1.434	1.529
F4	1.086	1.088	1.430	1.520

Fonte: Autor, 2024

O gráfico de dilatação térmica (Figura 21) mostrou a diferença entre as fritas F1/F2 e F3/F4, relacionada ao aumento do teor de Na_2O em relação ao K_2O nas fritas F3 e F4.

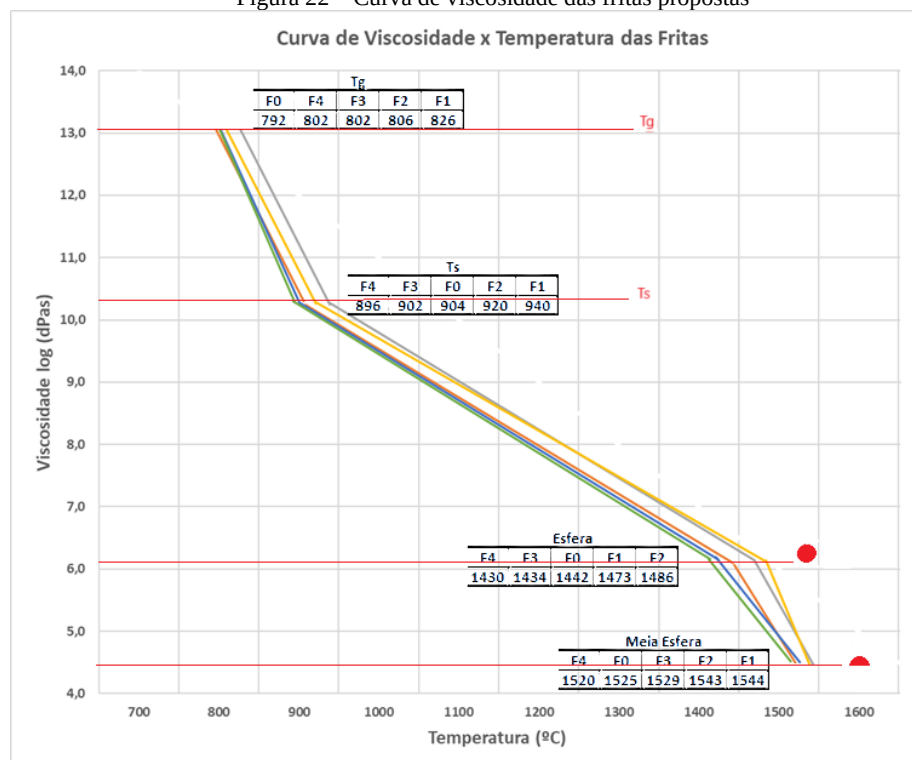
Figura 21 – Gráfico de dilatação térmica das fritas propostas



A proporção de Na_2O e K_2O , e a relação entre esses óxidos nas composições de porcelanatos influenciam a deformação piropilástica e a sinterização, como demonstrado em pesquisas anteriores (BERNARDIN et al., 2006; DONDI et al., 2018).

O gráfico de viscosidade (Figura 22) mostrou o comportamento da viscosidade em fusão das fritas com o aumento da temperatura.

Figura 22 – Curva de viscosidade das fritas propostas



Fonte: Autor, 2024

Segundo MONTEDO (2005), a temperatura de transição vítrea (T_g) influencia a temperatura de início da densificação, com redução significativa da viscosidade acima de T_g.

As fritas F1 e F2 diferiram das fritas F3 e F4 no comportamento de viscosidade, devido às análises químicas. As fritas F3 e F4 apresentaram menor relação K₂O/Na₂O, menor teor de K₂O e maior teor de Na₂O, diminuindo a viscosidade. A razão K₂O/Na₂O afeta a cinética de sinterização (DONDI et al., 2018). Óxidos modificadores de rede (Na₂O e K₂O) reduzem a viscosidade, permitindo que a T_g seja alcançada em temperaturas menores (MONTEDO, 2005).

As fritas F3 e F4 apresentaram relação MgO/CaO semelhante às fritas F1 e F2, mas com menor teor de MgO e CaO, colaborando para a diminuição da viscosidade.

7.3. RESULTADOS DOS ENSAIOS COM AS COMPOSIÇÕES DE PARTIDA(ETAPA III)

A Tabela 15 apresenta os resultados das análises químicas das composições de massas propostas. A amostra C0SF é a composição de referência da massa PG sem frita. As amostras C0, C1, C2, C3 e C4 são composições com adição de frita, mantendo a proporção entre elas.

Tabela 15 – Análise química das composições de massas propostas

ÓXIDOS	C0SF	C0	C1	C2	C3	C4
SiO ₂	69,1	70,1	70,2	70,2	70,3	70,4
Al ₂ O ₃	20,5	20,5	20,5	20,5	20,6	20,5
Relação SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
K ₂ O	3,0	2,9	3,6	3,7	2,5	2,5
Na ₂ O	2,4	2,3	1,6	1,5	2,4	2,5
Relação K ₂ O/Na ₂ O	1,2	1,3	2,3	2,4	1,0	1,0
Total K ₂ O+Na ₂ O	5,4	5,2	5,2	5,2	5,0	4,9
MgO	1,5	1,3	1,2	1,4	1,2	1,3
CaO	0,7	0,6	0,6	0,5	0,7	0,6
Relação MgO/CaO	2,1	2,3	1,9	2,8	1,7	2,3
Total MgO+CaO	2,2	1,9	1,8	1,9	1,8	1,8
TiO ₂	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Fe ₂ O ₃	2,4	1,9	1,9	1,9	2,0	1,9

Fonte: Autor, 2024.

A relação SiO₂/Al₂O₃ foi mantida constante para evitar a influência das variações desses óxidos nos resultados. A relação K₂O/Na₂O apresentou resultados diferentes, com 1,0 em C3 e C4, 2,3 e 2,4 em C1 e C2, e 1,2 a 1,3 nas composições de referência (C0SF e C0). Com isto, tem-se a seguinte situação:

- Relação entre óxidos alcalinos (K₂O/Na₂O) – C1 e C2 > C0SF e C0 > C3 e C4

A soma da concentração dos óxidos alcalinos manteve-se semelhante (4,9 a 5,4). A relação entre óxidos alcalinos terrosos (MgO/CaO) variou de 1,7 a 2,8, com a seguinte configuração:

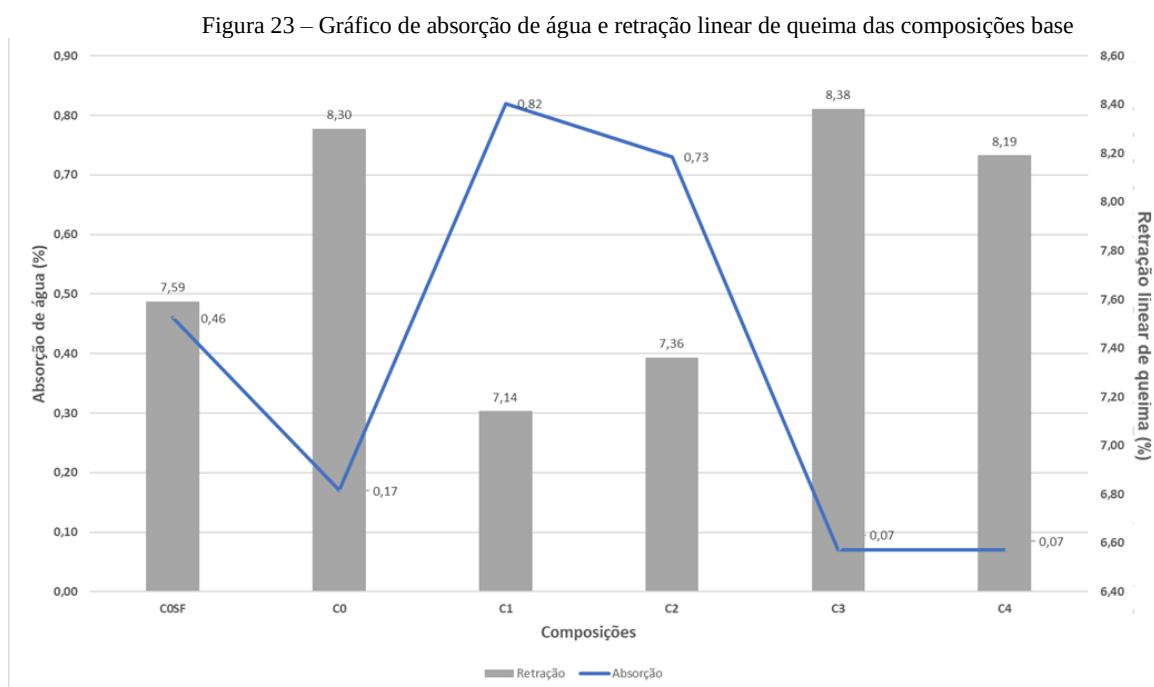
- Relação entre óxidos alcalinos terrosos (MgO/CaO) – C2 > C0 e C4 > C0SF > C1 > C3

A soma total dos óxidos alcalinos terrosos presentes nas composições, permaneceram entre 1,8 a 2,2, com valores de 1,8 para as composições C1, C3, e C4, de 1,9 para as composições C0 e C2, e de 2,2 para a composição C0SF.

Para otimizar o processamento industrial e o desempenho do produto final, é crucial analisar o comportamento das massas cerâmicas em estudo. Para isso, foram realizados ensaios de caracterização física nas composições propostas, visando fornecer informações relevantes para o trabalho.

Ensaio de caracterização física foram realizados para analisar o comportamento das massas cerâmicas. O Gráfico 23 apresenta absorção de água e retração de queima. A absorção de água deve ser até 0,5 % para porcelanato (NBR 13006, 13818 e 15463:2007).

Assim, o estudo manteve a premissa de desenvolvimento do trabalho, de forma a excluir as composições que não atenderem à norma, mesmo que estas apresentem melhores características em outras propriedades estudadas.



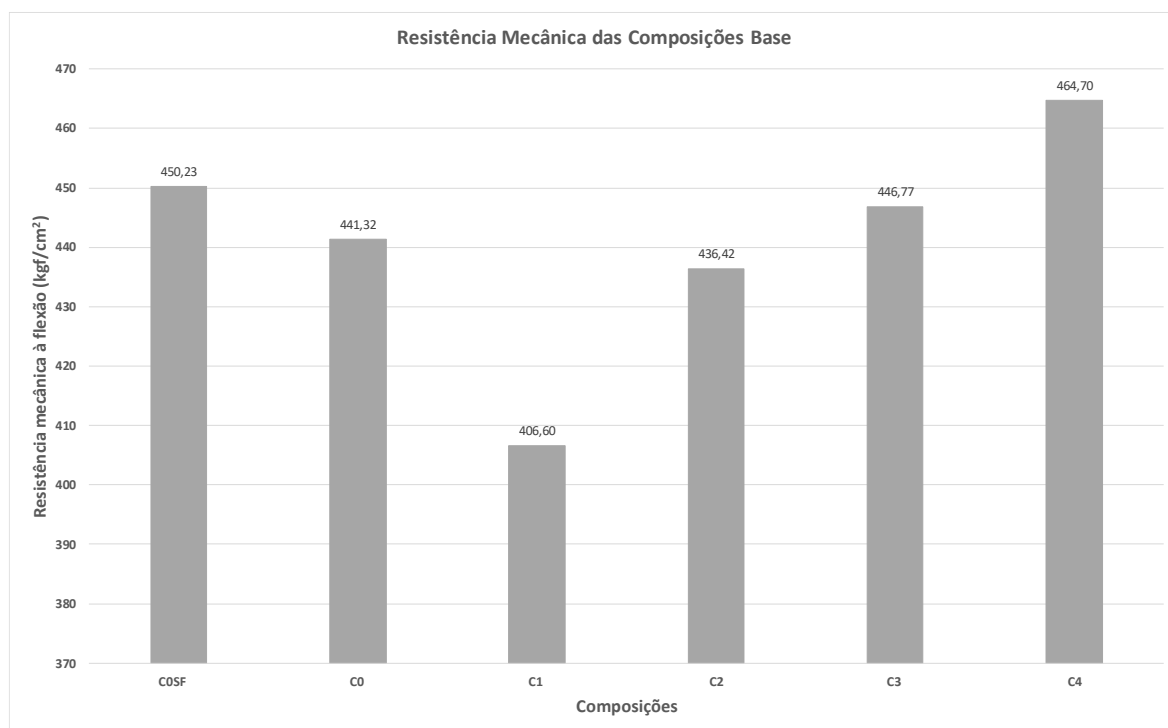
Fonte: Autor, 2024.

As composições C1 e C2 apresentaram alta absorção de água, excedendo o limite da norma. Essas composições possuem os maiores valores da relação K_2O/Na_2O , com mais K_2O e menos Na_2O , o que explica a alta absorção de água. A fase líquida formada pelo Na_2O possui menor viscosidade que a do K_2O , preenchendo mais a porosidade e reduzindo a absorção de água (BERNARDIN et al., 2006; DONDI et al., 2018).

A relação MgO/CaO não parece ter efeito significativo. As composições C3 e C4 apresentaram boa performance, com absorção de água de 0,07 %. Essas composições possuem menor relação K_2O/Na_2O (1,0), com quantidades semelhantes de K_2O e Na_2O . A composição COSF possui maior quantidade de óxidos alcalinos terrosos (2,2), o que pode ter influenciado na absorção de água. O magnésio aumenta a viscosidade da fase líquida (EXNER, 1979).

A Figura 24, que apresenta a resistência mecânica das amostras, confirma a tendência observada nos resultados de absorção de água. Quanto maior a relação K_2O/Na_2O , menor a quantidade, ou maior a viscosidade da fase líquida, resultando em maior porosidade e menor resistência mecânica à flexão.

Figura 24 – Gráfico da resistência mecânica à flexão das composições de base



Fonte: Autor, 2024.

A Tabela 16 apresenta um comparativo dos resultados dos ensaios das composições queimadas a 1.200 °C (30 min.). A comparação entre C0 e C4 mostra diminuição da relação K/Na de 1,3 para 1,0 e redução no total de Na e K de 5,2 % para 4,9 %. Ambas as composições mantêm a mesma relação MgO/CaO. Em C4, houve aumento de Na₂O e diminuição de K₂O.

Tabela 16 – Comparativo dos resultados dos ensaios entre as composições base

	COMPOSIÇÕES					
	C0SF	C0	C1	C2	C3	C4
CARACTERIZAÇÃO FÍSICA						
Absorção Água (%)	0,46	0,17	0,82	0,73	0,07	0,07
Retração Linear (%)	7,6	8,3	7,1	7,4	8,4	8,2
Densidade Aparente Queimado (g/cm ³)	2,30	2,30	2,29	2,28	2,30	2,30
Resistência Mecânica (kgf/cm ²)	450,23	441,32	406,60	436,42	446,77	464,70
ANÁLISES QUÍMICAS (%)						
SiO ₂	69,1	70,1	70,2	70,2	70,3	70,4
Al ₂ O ₄	20,5	20,5	20,5	20,5	20,6	20,5
Relação SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Total SiO ₂ +Al ₂ O ₃	89,6	90,6	90,7	90,7	90,9	90,9
K ₂ O	3,0	2,9	3,6	3,7	2,5	2,5
Na ₂ O	2,4	2,3	1,6	1,5	2,4	2,5
Relação K ₂ O/Na ₂ O	1,2	1,3	2,3	2,4	1,0	1,0
Total K ₂ O+Na ₂ O	5,4	5,2	5,2	5,2	5,0	4,9
MgO	1,5	1,3	1,2	1,4	1,2	1,3
CaO	0,7	0,6	0,6	0,5	0,7	0,6
Relação MgO/CaO	2,1	2,3	1,9	2,8	1,7	2,3
Total MgO+CaO	2,2	1,9	1,8	1,9	1,8	1,8

Fonte: Autor, 2024.

Na relação de C0 e C3, houve as mesmas alterações do C4, com diminuição de K_2O e aumento de Na_2O , e também uma diminuição do total de Na e K, de 5,2 para 5,0. O que houve foi uma diminuição de Mg e um aumento de CaO, mantendo o total dos dois, porém, diminuindo sua relação MgO/CaO , de 2,3 para 1,7.

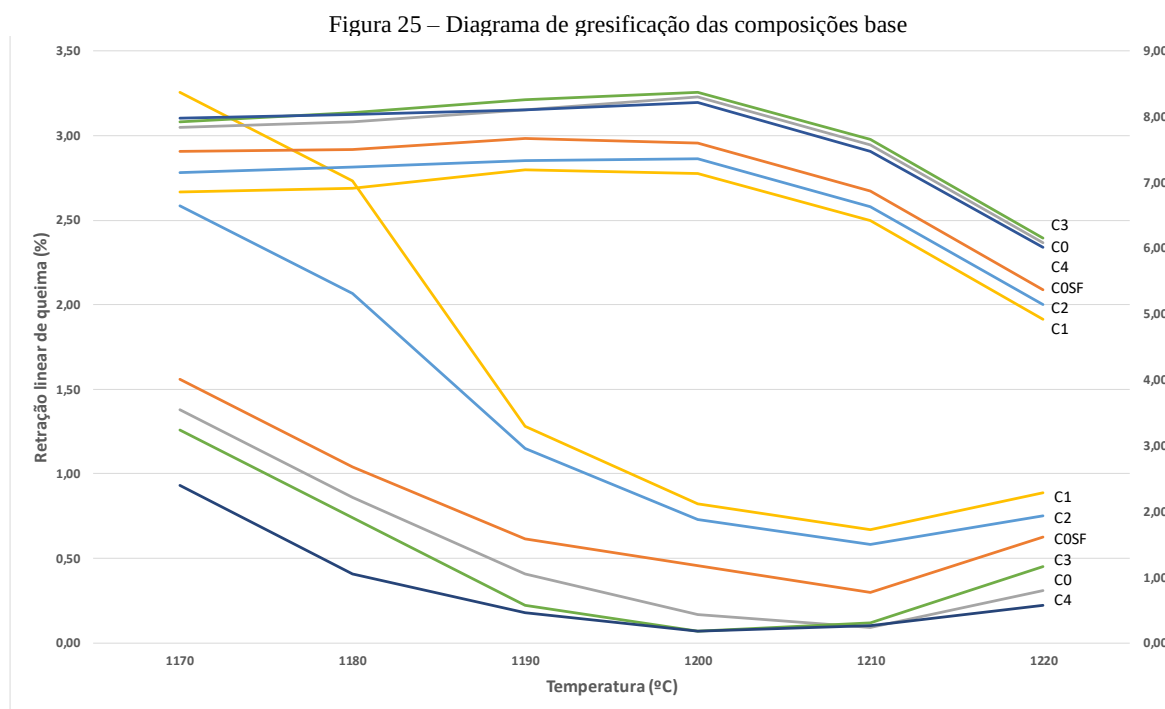
A relação entre C3 e C4 em comparação a C0, é que em C3 manteve praticamente as mesmas orientações quanto aos óxidos fundentes (Na e K), porém, reduziu a relação dos óxidos estabilizantes MgO/CaO , ou seja, mesmo diminuindo em C3 e C4 a proporção de K_2O e aumentando a proporção de Na_2O , mas mantendo a mesma relação de MgO/CaO não tivemos mudanças significativas em C4 e C0. Mas foi feita a mesma tendência com os fundentes (Na e K) em C3, em relação a C0, porém, aumentando o CaO e diminuindo o MgO, mantendo a mesma quantidade da soma dos dois, somente reduzindo sua relação (MgO/CaO), de 2,3 para 1,7.

As composições C3 e C4 seguem uma tendência mais próxima das composições de referência (C0SF e C0).

O gráfico de gresificação (Figura 25) mostra o comportamento das composições com o aumento da temperatura de queima. As composições C1 e C2 apresentaram alta absorção de água e baixa retração. As composições C3 e C4 seguiram uma tendência mais próxima das composições de referência.

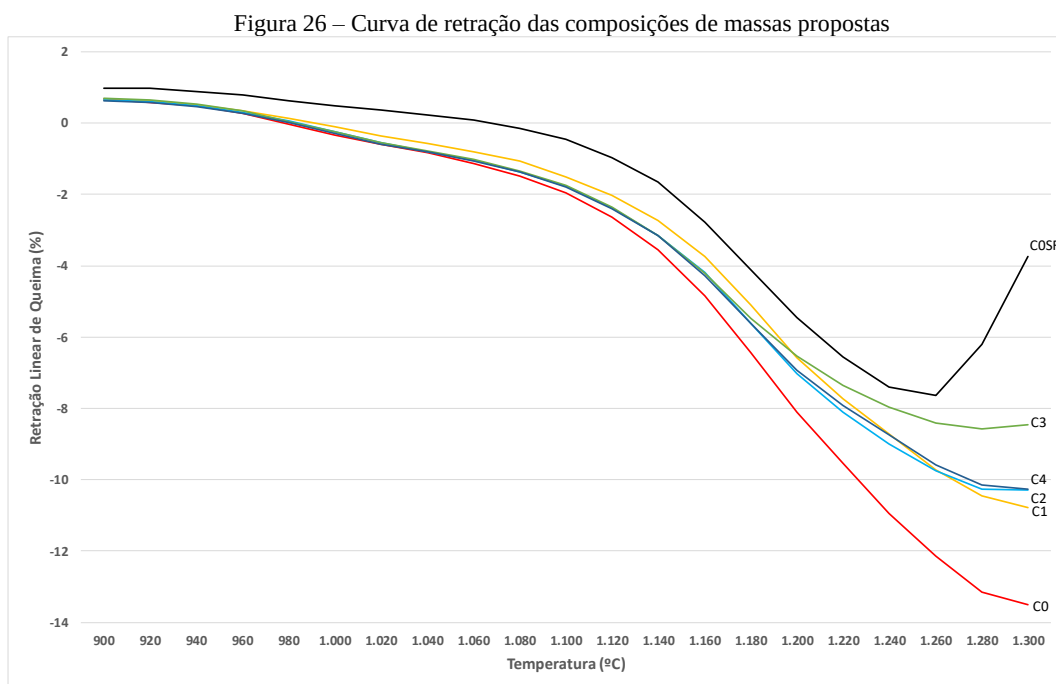
São evidenciadas duas propriedades importantes para a caracterização do produto, que são absorção de água e a retração de queima.

Para tanto, percebe-se que o comportamento das composições, seguem uma tendência semelhante aos ensaios anteriores, com as composições C1 e C2, apresentando no gráfico acima, uma alta absorção de água e uma baixa retração para as características de uma tipologia de produto como o porcelanato esmaltado.



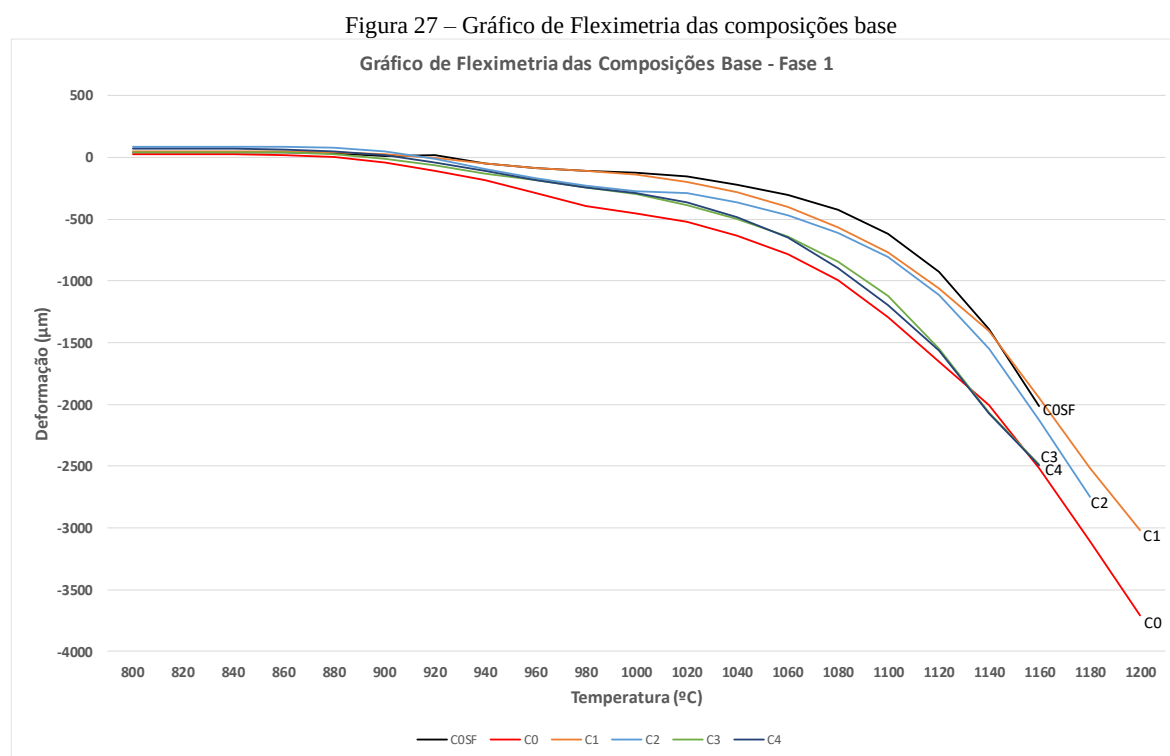
Fonte: Autor, 2024.

A Figura 26 apresenta a curva de retração de queima. As composições C1, C2, C3 e C4 tiveram comportamento semelhante até 1.300 °C. As composições C0SF e C0 apresentaram comportamentos diferentes. A composição C0SF teve maior estabilidade, com menores variações de retração. A composição C0 teve grande variação de retração. As composições propostas comportaram-se melhor que C0 em relação à retração, mas apresentaram maiores retrações que C0SF.



Fonte: Autor, 2024.

A Figura 27, mostra o gráfico de fleximetria, tendo como resultado, a evolução da curvatura em função da temperatura de queima para os corpos-de-prova das composições. A partir de 900 °C observa-se aumento na curvatura no sentido negativo devido a formação de fase líquida em conjunto com ação da força da gravidade. Este é um resultado comparável a ensaios estáticos de medida do índice de deformação pirolástica (RESTREPO et al., 2003; DONDI et al., 2004). Pode-se confirmar que a partir desta temperatura os suportes encontram-se em regime plástico-viscoso.



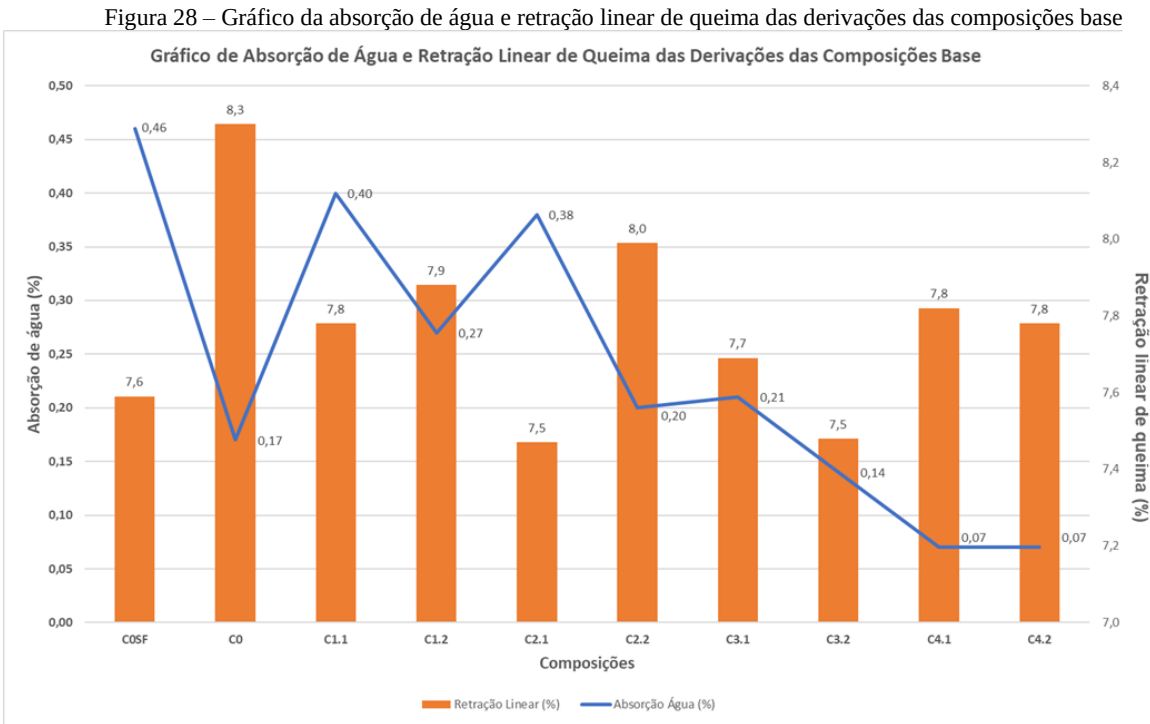
As composições apresentam um afastamento entre dois grupos, que inicia em torno de 1.000 °C, avançando o espaçamento conforme aumenta-se a temperatura. Um grupo acompanha a tendência da massa referência sem frita (C0SF), enquanto o outro grupo segue a massa referência com frita (C0). As composições C1 e C2, que seguem a tendência da composição (C0SF), demonstraram menor tendência à curvatura em comparação com as composições C3 e C4, que seguem na mesma tendência da composição C0.

Os resultados indicam que as composições C3 e C4 apresentaram os melhores comportamentos em relação ao objetivo do trabalho. Essas composições atenderam às normas NBR 13006, 13818 e 15463:2007, com maior estabilidade no diagrama de gresificação (Figura 28), retração de queima e deformação pirolástica (fleximetria) maiores que C1 e C2, mas

menores que C0. Os resultados das variações propostas para as composições C1 e C2 serão apresentados a seguir.

7.4. RESULTADOS DOS ENSAIOS COM AS DERIVAÇÕES DAS COMPOSIÇÕES DE PARTIDA (Etapa IV)

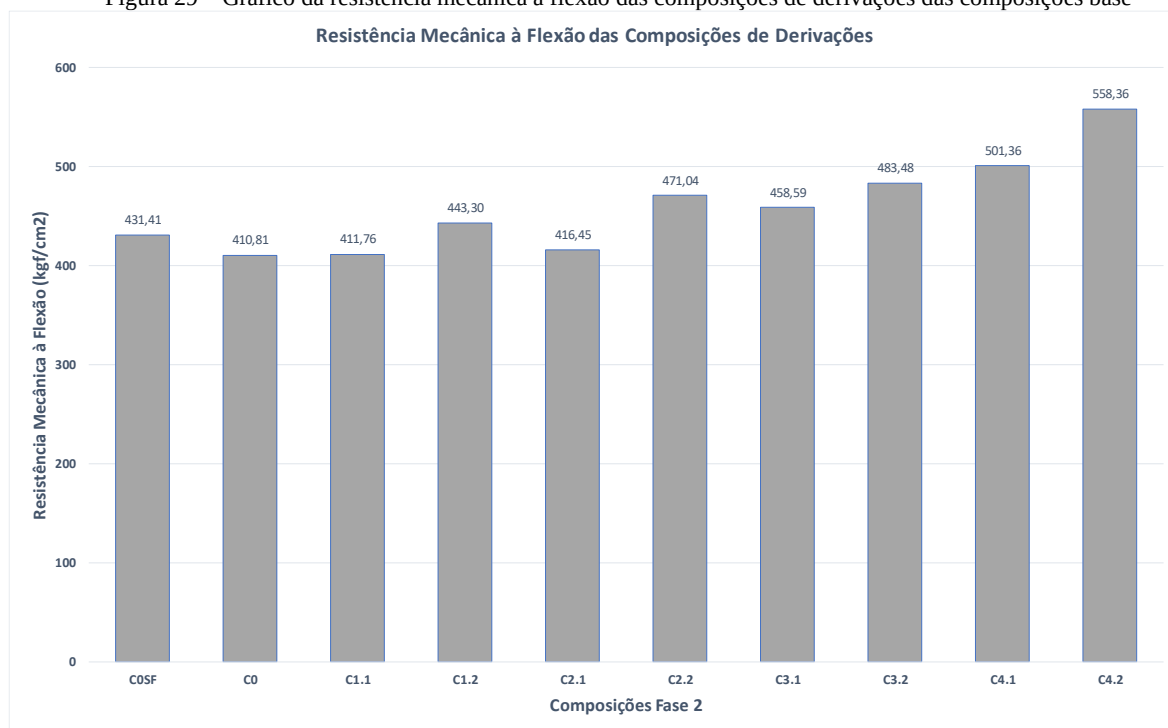
Os resultados da caracterização física básica das composições derivadas propostas são apresentados a seguir.



Fonte: Autor, 2024.

Analisando os gráficos das Figuras 28 e 29, observa-se a tendência de aumento da retração linear de queima e da resistência mecânica à flexão quando as composições cerâmicas apresentam baixa absorção de água.

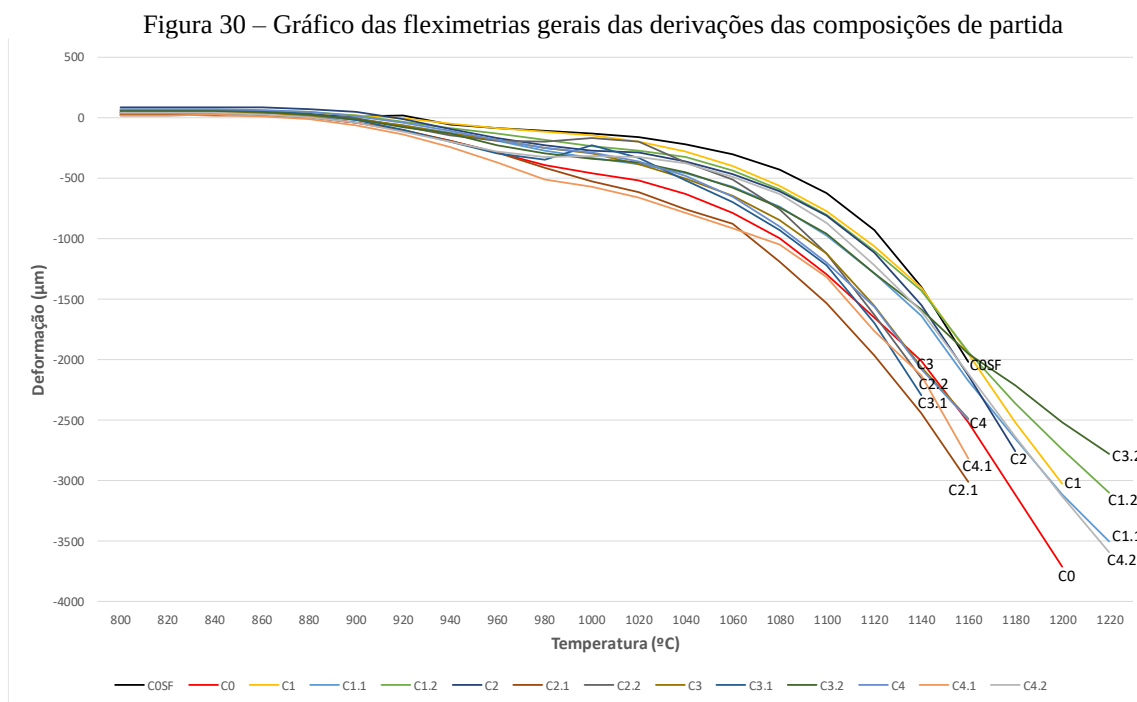
Figura 29 – Gráfico da resistência mecânica à flexão das composições de derivações das composições base



Fonte: Do Autor

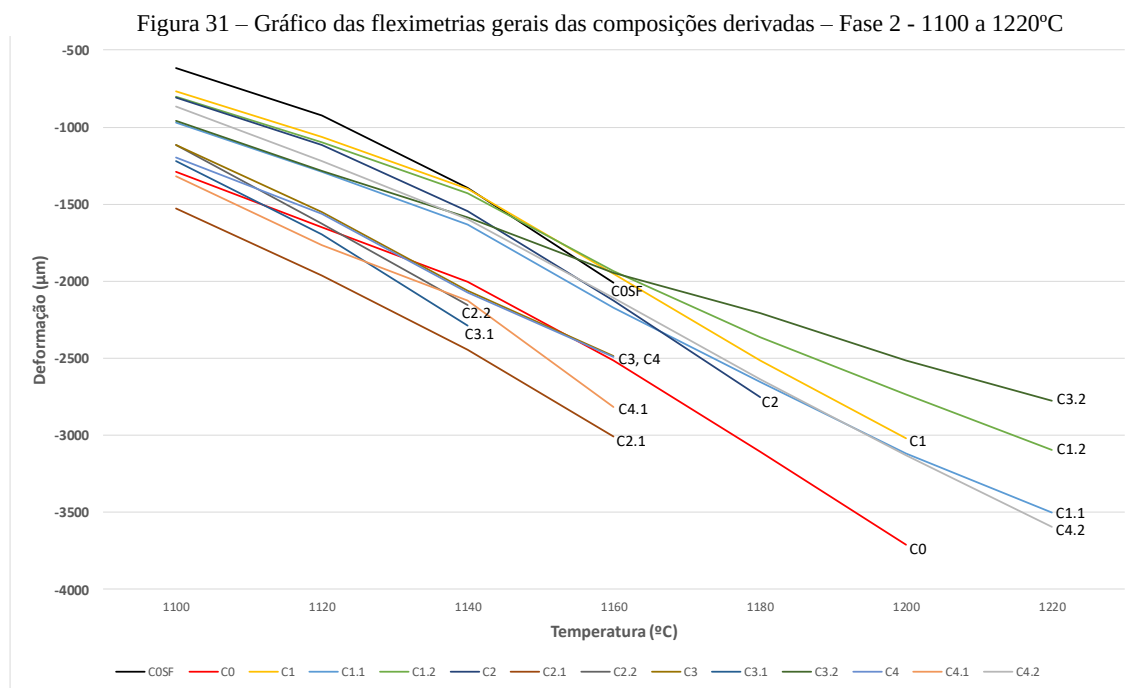
Todas as composições obtiveram absorção de água dentro da norma, indicando melhor desempenho para porcelanato. Esse fenômeno foi causado pelo aumento da fração fundente nas composições derivadas. As composições C1 e C2 tiveram aumentos de 3,5 % (C1.1 e C2.1) e 5,5 % (C1.2 e C2.2). As composições C3 e C4 tiveram aumentos de 1 % (C3.1 e C4.1) e 2 % (C3.2 e C4.2). O aumento foi maior em C1 e C2, pois apresentaram absorção de água acima do limite na etapa anterior.

A composição de referência sem frita (C0SF) apresentou a maior absorção de água, pois não contém frita. As composições C3.2, C4.1 e C4.2 obtiveram absorções de água menores que a composição de referência com frita (C0)(Figura 28).



Fonte: Autor, 2024.

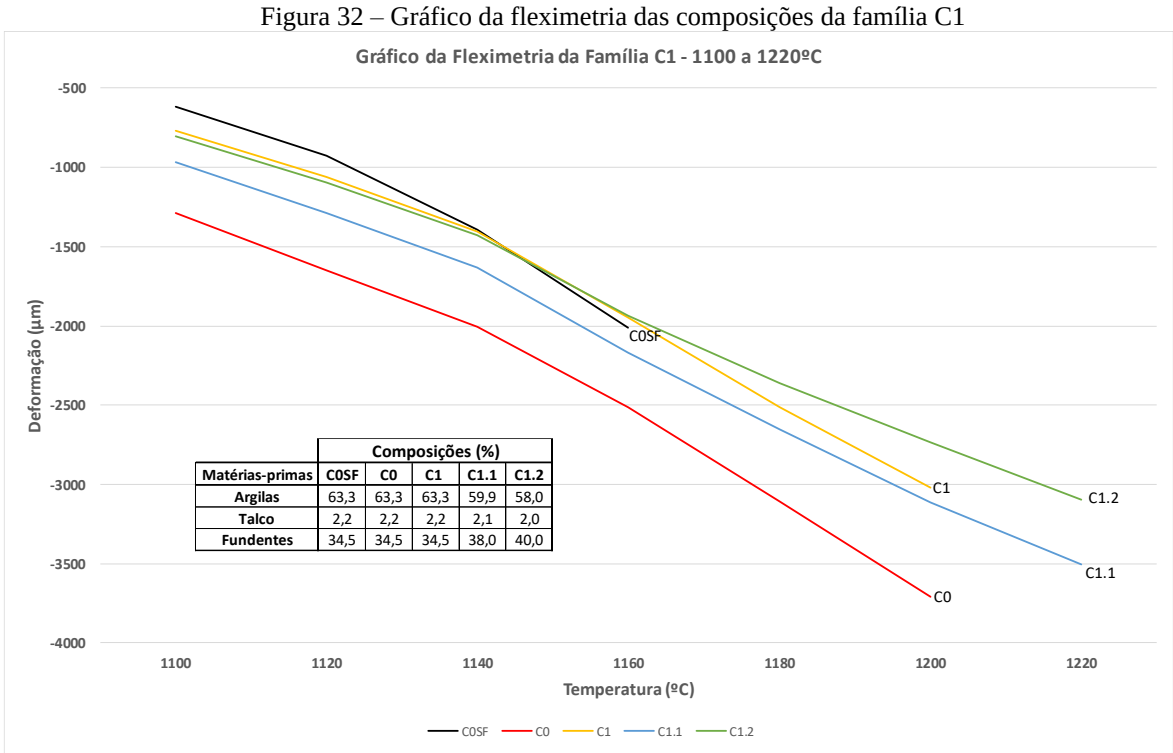
O gráfico de fleximetria térmica (Figura 30) revela dois grupos distintos de deformação piropiástica: C0, C2.1, C2.2, C3, C3.1, C4 e C4.1; e C0SF, C1, C1.1, C1.2, C2, C3.2 e C4.2.



Fonte: Autor, 2024.

O gráfico da Figura 31, delimita a faixa de temperatura entre 1.100 a 1.200 °C para análise do comportamento das composições, pois é nessa região que ocorrem os fenômenos mais relevantes para o estudo, como deformações e multização, segundo RESTREPO e DINGER, 2003.

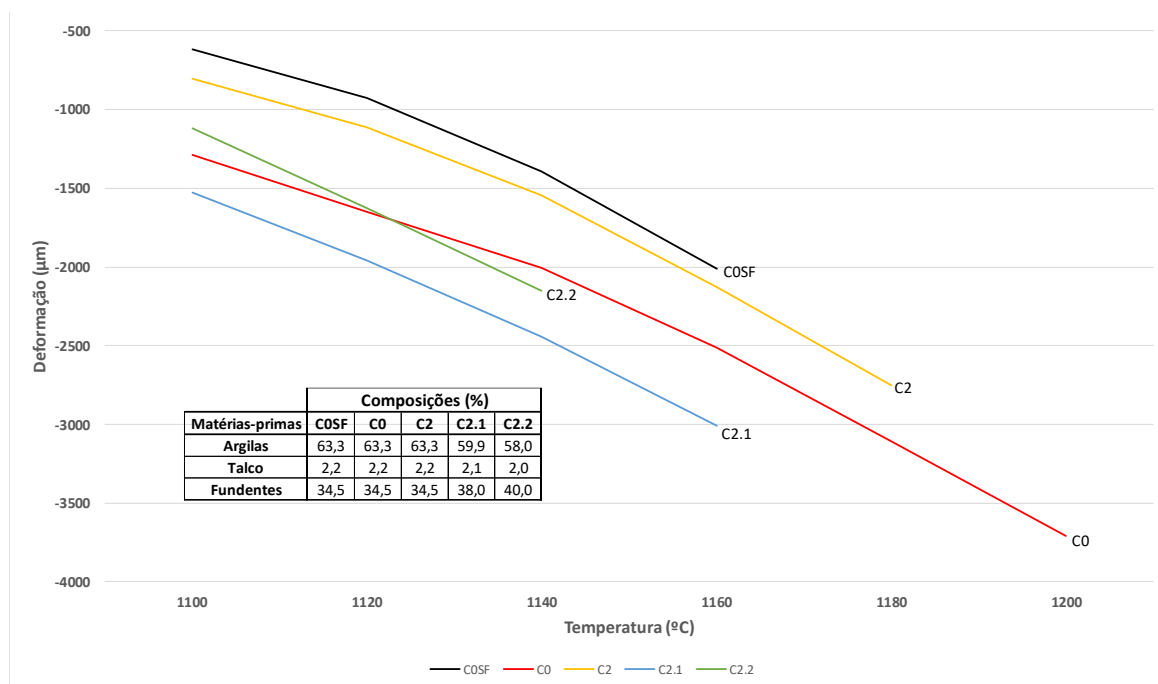
As composições C1.1 e C1.2 não apresentaram diferenças significativas em relação a C1 (Figura 32). A composição C1.1 teve maior deformação que C1, como esperado, por ter um aumento da fração fundente, mas a composição C1.2 teve maior estabilidade frente à deformação pirolástica, mesmo tendo um aumento da fração fundente.



As composições derivadas de C2 (Figura 33), apresentaram resultados insatisfatórios de deformação. A composição C2.2, com maior fração fundente, teve melhor estabilidade que C2.1.

Segue então uma tendência neste caso, de aumento da fração fundente, com isso, temos um aumento da deformação pirolástica. Porém, a mesma situação que ocorreu no gráfico da Figura 32, também ocorreu neste, ou seja, a composição C2.2 que possui um maior aumento da fração fundente, obteve uma melhor estabilidade quanto à deformação, que a C2.1, com uma proporção menor de fração fundente.

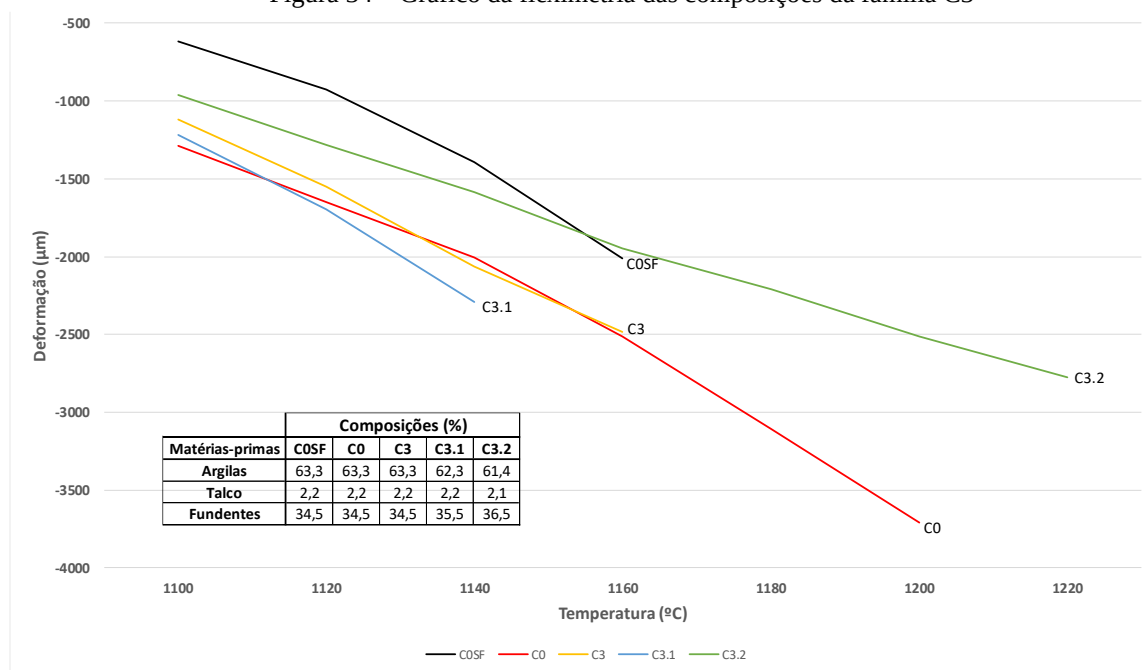
Figura 33 – Gráfico da fleximetria das composições da família C2



Fonte: Autor, 2024.

As composições derivadas de C3 apresentaram resultados diferenciados, com bom desempenho de C3.2 e resultados insatisfatórios de C3 e C3.1 (Figura 34). As composições derivadas apresentaram melhor desempenho com maior fração fundente. Avaliando as composições em relação aos gráficos, nota-se um comportamento semelhante das derivações anteriores, onde teve um melhor desempenho frente à deformação, quando adicionado uma fração maior de fundentes, mesmo que menor em relação às composições C1 e C2.

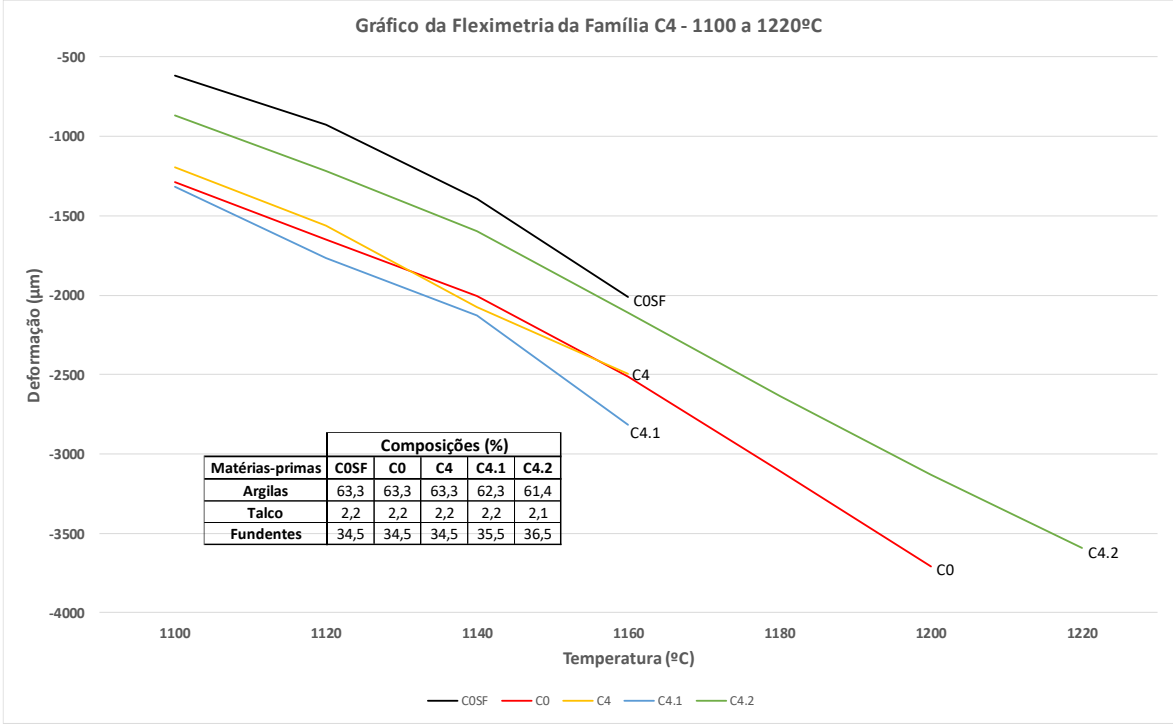
Figura 34 – Gráfico da fleximetria das composições da família C3



Fonte: Autor, 2024.

O gráfico da Figura 35 demonstra as mesmas tendências das composições C4 e suas derivações em relação à C3 e suas derivações.

Figura 35 – Gráfico da fleximetria das composições da família C4

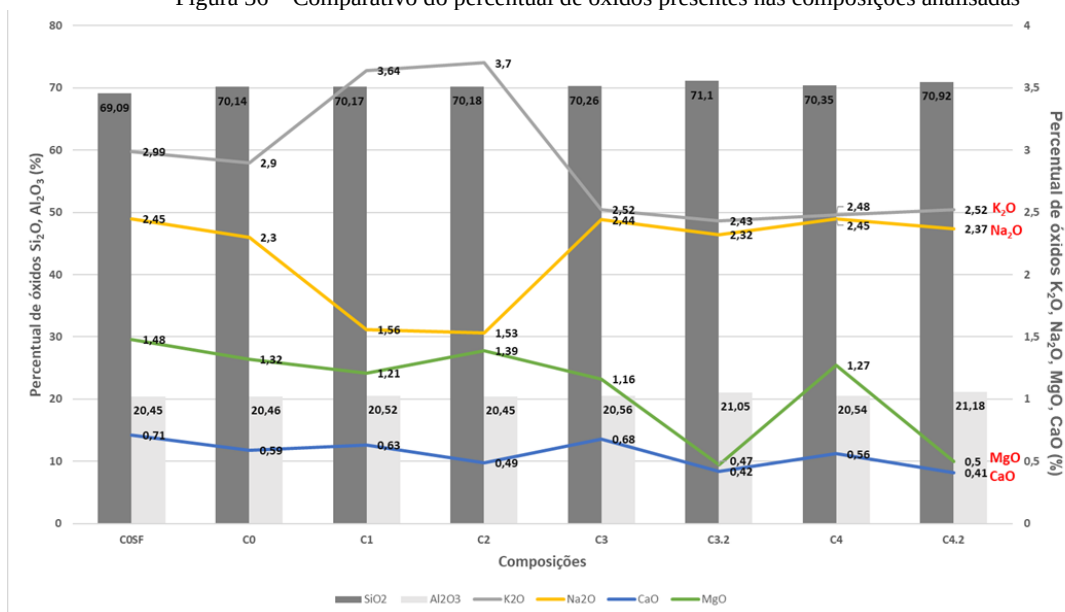


Fonte: Autor, 2024.

As composições C1, C2 e suas derivações, apesar de melhorarem a fleximetria, não atenderam aos requisitos de absorção de água. As composições C3, C4 e C4.1 apresentaram absorção de água dentro da norma, mas não tiveram bom desempenho de deformação. A composição C3.1 não foi viável em absorção de água e deformação.

Dessa forma, as composições C3.2 e C4.2, derivações das composições C3 e C4, destacaram-se por apresentarem os melhores resultados em relação à deformação pirolástica, porém, somente a C4.2 atende à normativa de absorção de água.

Figura 36 – Comparativo do percentual de óxidos presentes nas composições analisadas



Fonte: Autor, 2024.

A análise das melhores composições (C3.2 e C4.2) revela semelhanças na relação e quantidade de MgO e CaO, com diminuição de MgO e menor relação MgO/CaO. As composições C3, C4 e suas derivações apresentaram relação de 1,0 entre óxidos de sódio e potássio. A proporção entre óxidos alcalinos e baixa relação MgO/CaO (1,2) podem influenciar o desempenho na deformação pirolástica.

Além do acompanhamento das mudanças nas propriedades físicas analisadas, conforme se tem uma alteração dos óxidos presentes nas composições, um fato de relevância nesse trabalho, é a quantificação das fases formadas após a queima das composições estudadas.

Segundo GIBERTONI, 2005, todas as composições, quando indicadas no correspondente diagrama de equilíbrio, se localizam no triângulo de compatibilidade das fases, onde a fusão se inicia a 985 °C, e todas formam o mesmo triângulo conjugado ao iniciar-se a fusão, ou seja, as fases sólidas em equilíbrio com a primeira fase líquida são as mesmas (mulita e feldspato). Porém, a quantidade de fase líquida formada é substancialmente diferente.

A análise de Rietveld (Tabela 17) quantificou as fases formadas. A presença de fase amorfa indica dissolução completa dos fundentes e microestrutura reforçada por mulita.

Tabela 17 – Tabela com as quantidades de fases das composições

Fase	Composições						
	COSF	C0	C3	C3.2	C4	C4.1	C4.2
	(%)						
Mulita	8,17	9,17	9,52	8,28	9,95	8,68	9,47
Quartzo	1,63	3,35	3,72	3,54	3,86	2,06	2,04
Amorfa	68,60	65,35	67,13	70,93	69,63	69,80	68,6
Cristobalita	22,87	22,13	19,63	17,25	16,56	19,46	19,89

Fonte: CerTec/UNESC/UFGRS

Como observado na Tabela 17, tem-se a quantificação das fases formadas nas composições. Em todas elas observa-se a presença de fase amorfa, e isto significa que, em todas as composições, ocorreu uma completa dissolução dos fundentes, viabilizando uma microestrutura reforçada pela fase Mulita, a qual é uma das fases responsáveis pelo reforço mecânico da estrutura cristalina (RIELLA, 2002).

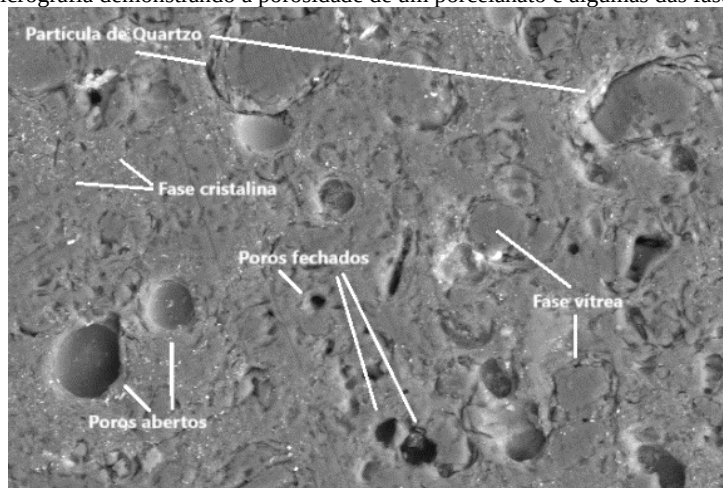
As composições C3 e C4 apresentaram maiores teores de mulita e quartzo e teor médio de fase amorfa. A composição C3.2, com menor mulita e maior fase amorfa, destacou-se na fleximetria. A composição C0 teve comportamento intermediário no ensaio de fleximetria, situando-se no ponto de divisão entre os grupos observados na Figura 30.

Segundo CHU (1968), a fase cristobalita, que aparece nos resultados, normalmente em quantidades adequadas, pode atuar como um reforço na matriz vítrea do porcelanato, aumentando sua resistência mecânica e conseqüentemente, diminuindo a deformação pirop lástica. A presença de cristobalita pode influenciar na viscosidade da fase líquida formada durante a queima, tornando-a mais viscosa, ajudando a evitar a deformação pirop lástica. A presença de outros componentes na composição do porcelanato, como feldspatos e argilas, pode influenciar a formação e o comportamento da cristobalita.

A composição C0SF, com maior cristobalita, teve melhor resultado de deformação, mas absorção de água acima do limite. As composições com frita, exceto C0, apresentaram menos cristobalita e bons resultados de deformação, principalmente C3.2 e C4.2, com valores abaixo de 20 %.

O uso do ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), é para analisar a estrutura e a morfologia de matérias sólidos. É uma técnica de análise que gera imagens tridimensionais detalhadas de amostras (SHECKLER e DINGER, 1990).

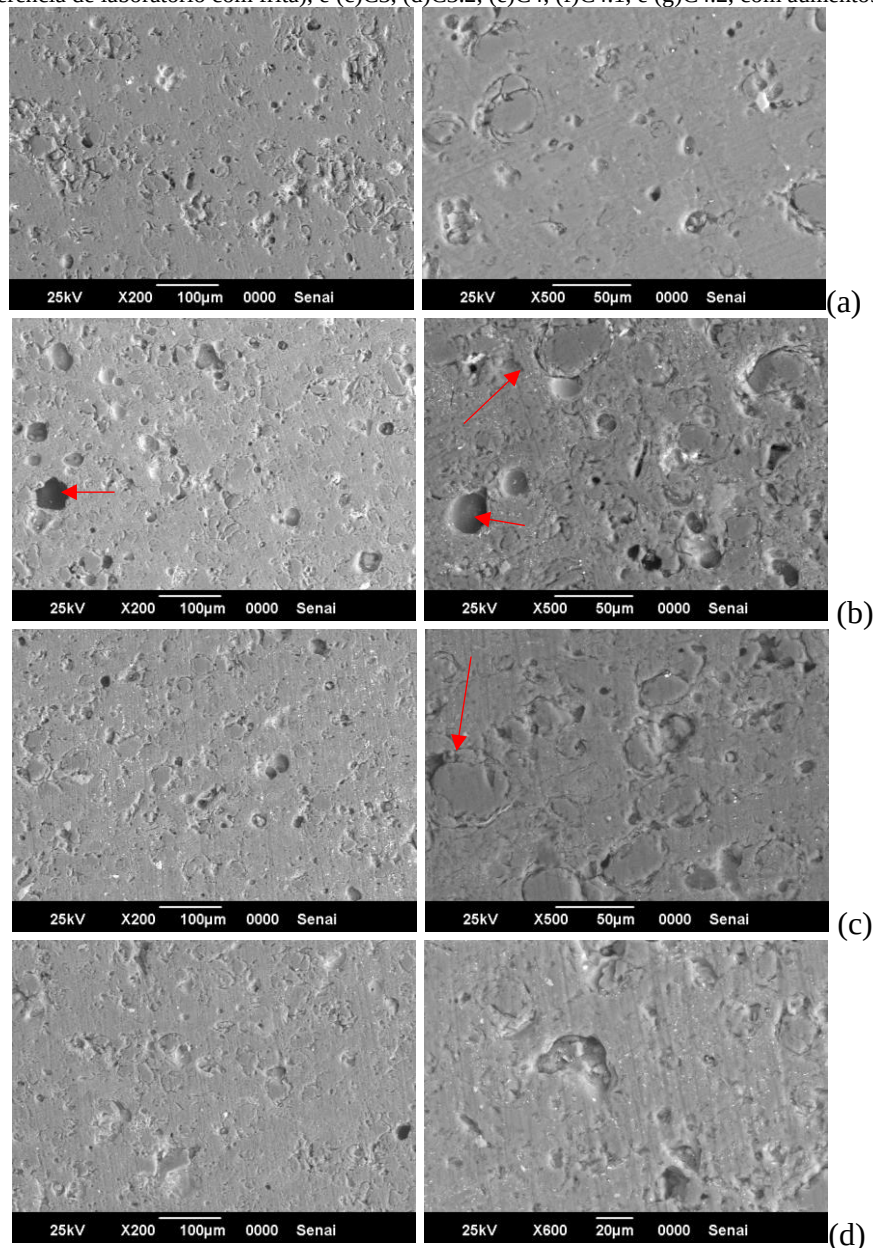
Figura 37 – Micrografia demonstrando a porosidade de um porcelanato e algumas das fases formadas

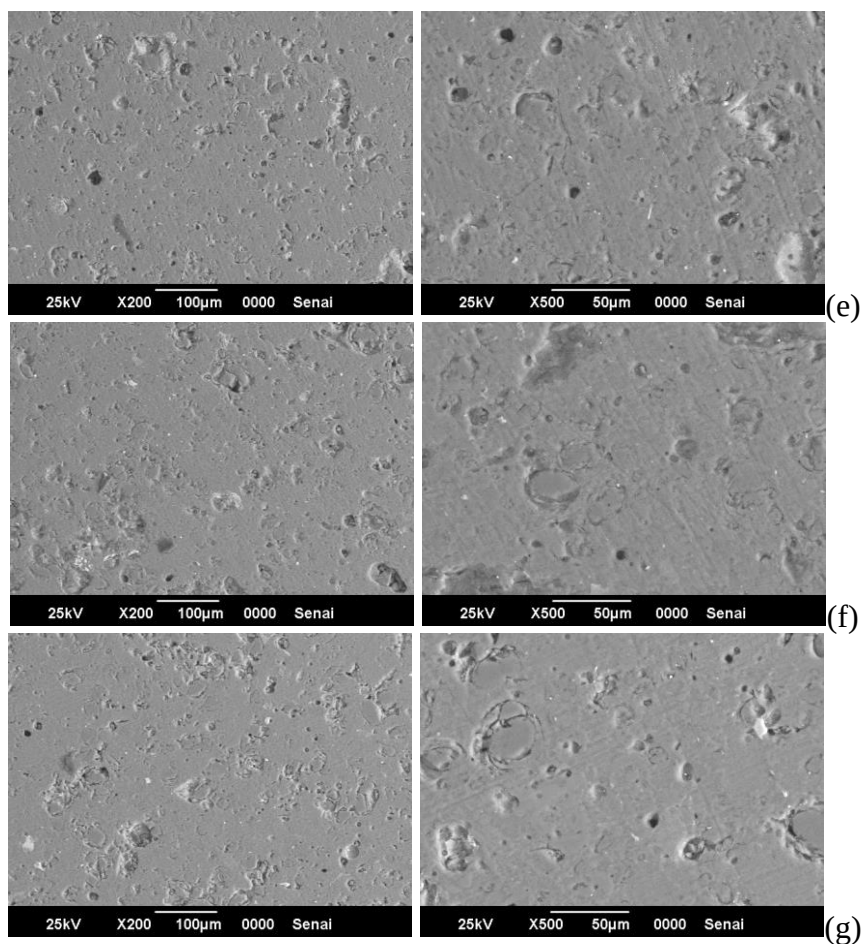


Fonte: CerTec/Unesc, adaptado pelo Autor

A Figura 37 exemplifica a visualização de materiais por MEV, mostrando poros fechados e abertos e partículas de quartzo. A amostra passou por um aumento de 500x e permitiu observar o grau de sinterização e a porosidade das amostras. Os poros abertos, são profundos, apresentando uma coloração mais escura e de menores dimensões, mas ligados com a superfície do material. Também, pode-se visualizar as partículas de quartzo com granulometrias maiores e mais aparentes que as demais. São característicos os afastamentos no contorno da partícula de quartzo, pela dissolução na fase líquida e diferença de expansão térmica do quartzo em relação à fase vítrea formada.

Figura 38: Micrografias obtidas no MEV, das superfícies dos corpos de prova das composições (a) C0SF (referência e sem frita), (b) C0 (referência de laboratório com frita), e (c) C3, (d) C3.2, (e) C4, (f) C4.1, e (g) C4.2, com aumentos de 200x e 500x.





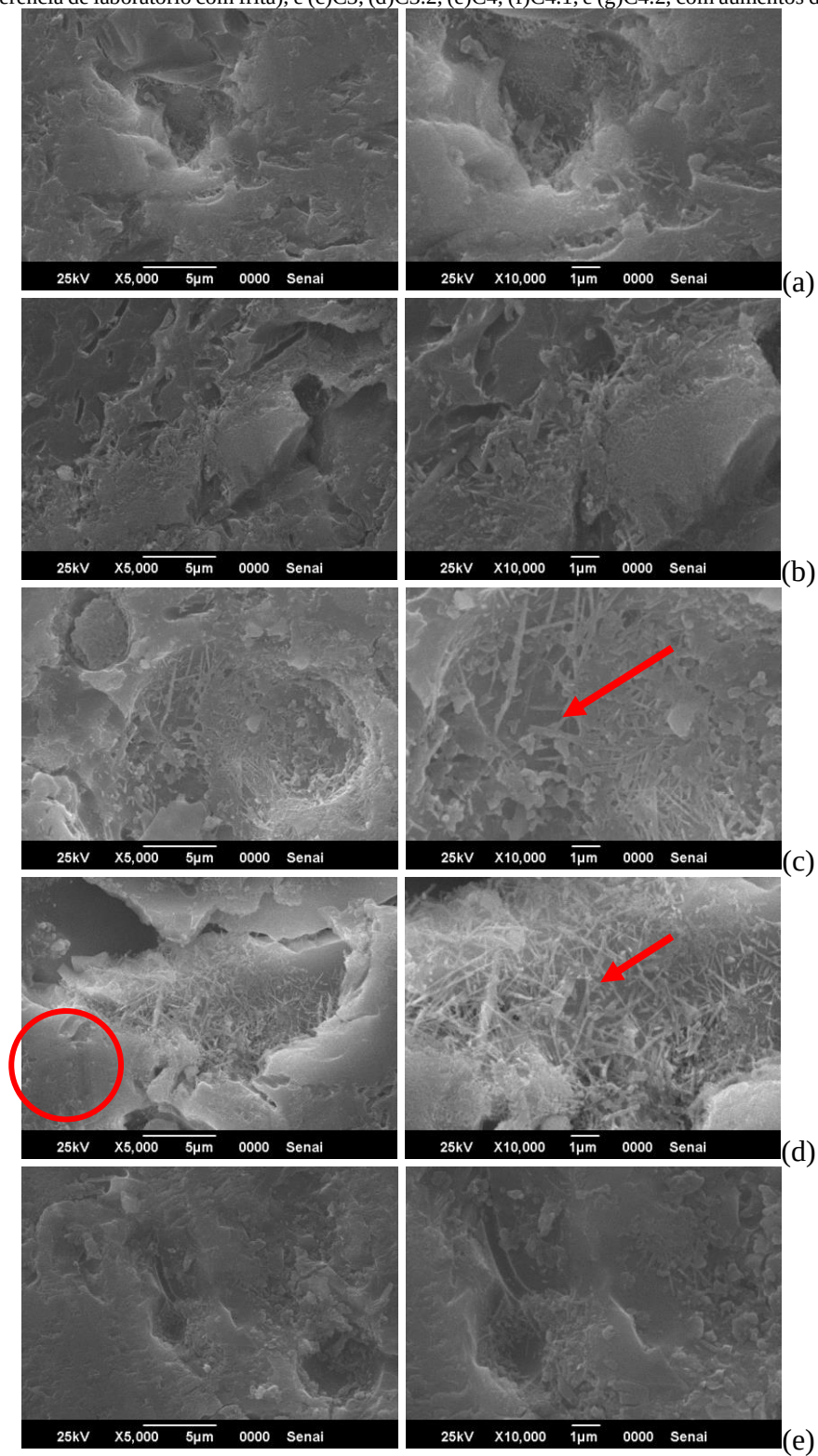
Fonte: Senai/Criciúma

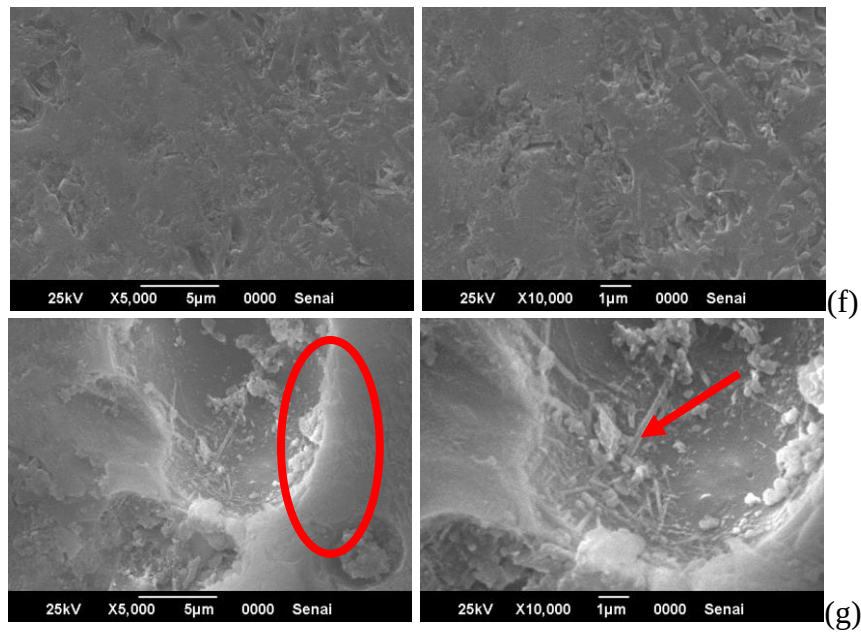
A análise das imagens (Figura 38) revela que C0SF, sem frita, apresenta maior porosidade aberta e menor porosidade fechada, devido à menor fase líquida. As composições C4.1 e C4.2 mostram menos poros abertos, concordando com os resultados de absorção de água, observados anteriormente nos resultados da caracterização física das composições (Figura 28). Adicionalmente, observa-se uma menor concentração de partículas de quartzo nesta composição.

Segundo CHINELATTO e SOUZA, 2004, a análise da microestrutura de porcelanas deve ser feita, no mínimo, em baixo (em torno de 150x), médio (em torno de 3.000x) e alto (em torno de 10.000x) aumento pois, em cada um desses aumentos é possível detectar defeitos ou características das amostras que são determinantes no valor da resistência mecânica.

As micrografias da Figura 39 mostram o grau de sinterização e a formação de cristais de mulita.

Figura 39: Micrografias obtidas no MEV, das superfícies dos corpos de prova das composições (a)C0SF (referência e sem frita), (b)C0 (referência de laboratório com frita), e (c)C3, (d)C3.2, (e)C4, (f)C4.1, e (g)C4.2, com aumentos de 5000x e 10000x.





Fonte: Senai/Criciúma

As composições C3, C3.2 e C4.2, das imagens 39c, 39d, e 39g, apresentaram maior formação de mulita (seta). As composições C3.2 e C4.2, das imagens 39d e 39g destacaram-se na formação de fase vítrea (círculo).

7.5. RESULTADOS DOS ENSAIOS COM AS COMPOSIÇÕES (ETAPA V)

A composição C4.2, derivada da composição base C4, destacou-se pelos melhores resultados de caracterização física, absorção de água e deformação pirolástica. A composição C4.2 foi ajustada, substituindo a frita F4 pelas matérias-primas da composição de referência PG. As composições PG (C0SF) e C4.2 foram preparadas em laboratório e queimadas industrialmente.

Tabela 18 – Comparativo dos resultados comparativos entre as composições C0SF e C4.2

MATÉRIAS-PRIMAS	COMPOSIÇÕES (%)	
	STD C0SF	C4.2
Argilas	63,3	61,4
Talco	2,2	2,1
Fundentes	34,5	36,5
Caracterização Física		
Retração Linear (%)	7,6	6,8
Resistência Mecânica (kgf/cm ²)	428,00	463,00
Dap de Queima (g/cm ³)	2,28	2,29
Absorção Água (%)	0,46	0,38
IP cm ⁻¹ (10 ⁻⁵)	8,40	7,80
Análise Química		
SiO ₂	69,09	70,92
Al ₂ O ₃	20,45	21,18
Relação SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,4	3,3
Total SiO ₂ +Al ₂ O ₃	89,5	92,1
K ₂ O	2,99	2,52
Na ₂ O	2,45	2,37
Relação K ₂ O/Na ₂ O	1,2	1,1
Total K ₂ O+Na ₂ O	5,4	4,9
MgO	1,48	0,50
CaO	0,71	0,41
Relação MgO/CaO	2,1	1,2
Total MgO+CaO	2,2	0,9

Fonte: Autor, 2024.

A Tabela 18 confirma os resultados de laboratório, demonstrando o desempenho superior da composição C4.2 em relação à PG. As relações K₂O/Na₂O (1,1) e MgO/CaO (1,2) em C4.2 foram mais eficientes do que as relações K₂O/Na₂O (1,2) e MgO/CaO (2,1) em PG.

A composição C4.2 apresentou melhor desempenho nas características técnicas, com diminuição da absorção de água, retração linear de queima e índice de piroplasticidade (IP), e aumento da densidade aparente e resistência mecânica à flexão.

8. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS GERAIS

As fritas F1 e F2 demonstraram maior estabilidade durante o ensaio de amolecimento. Em contrapartida, as fritas F3 e F4 apresentaram características semelhantes à frita F0, com transformação vítrea ocorrendo abaixo de 1.100 °C. No ensaio de dilatação térmica, a frita F0 exibiu a maior expansão, seguida pelas fritas F4 e F3. As fritas F1 e F2 apresentaram menor expansão em comparação com as demais.

No ensaio de viscosidade em função da temperatura, a frita F4 apresentou os menores valores de Tg (temperatura de transição vítrea) e Ts (temperatura de amolecimento), registrando 802 °C e 896 °C, respectivamente. A formação de esfera ocorreu a 1.430 °C, e de meia esfera a 1.520 °C, indicando baixa temperatura de transição vítrea. Um comportamento similar foi observado na frita F3. As fritas F1 e F2 exibiram comportamento distinto das fritas F3 e F4, porém semelhante entre si.

As composições com variações de óxidos apresentaram menor tendência à deformação pirolástica em comparação com a composição de referência laboratorial (C0), conforme demonstrado nos ensaios de fleximetria. As composições C1 e C2 apresentaram resultados superiores às composições C3 e C4. As composições C1 e C2 possuem relações K₂O/Na₂O de 2,3 e 2,4, respectivamente, enquanto as composições C3 e C4 apresentam uma relação de 1,0. Quanto à relação MgO/CaO, as composições apresentaram variações significativas (C1 = 1,9, C2 = 2,8, C3 = 1,7, C0 e C4 = 2,3).

Observou-se que o aumento da relação K₂O/Na₂O nas composições C1 e C2 resultou em maior resistência à deformação. Por outro lado, a diminuição da relação K₂O/Na₂O para 1,0 nas composições C3 e C4 levou a um aumento da deformação, embora ainda inferior à da composição de referência C0. De acordo com BRESCIANI e SPINELLI (2012), a introdução de feldspato sódico e a redução de feldspato potássico favorecem a formação de uma fase vítrea menos viscosa. O estudo indicou que o aumento da relação entre alcalinos (K₂O/Na₂O) e um aumento moderado da relação entre alcalinos terrosos (MgO/CaO) tendem a reduzir a deformação.

Nos ensaios de caracterização física, os resultados mostraram uma tendência inversa, com as composições C3 e C4 apresentando melhor desempenho em relação à composição de referência C0 e às demais (C1 e C2) em termos de absorção de água. Apenas as composições C3 e C4 atenderam aos padrões estabelecidos.

Além de apresentar bom desempenho em absorção de água, resistência mecânica à flexão e densidade aparente após queima, a composição C4 demonstrou estabilidade frente a variações de temperatura, conforme evidenciado no diagrama de gresificação. Essa estabilidade é considerada positiva para uma massa cerâmica, conforme destacado por MELCHIADES, et al. (1997) em relação à sensibilidade de massas a variações de temperatura.

Os resultados das derivações das composições indicaram que as composições C3.2 e C4.2 apresentaram melhor desempenho em relação à deformação pirolástica no ensaio de fleximetria térmica, enquanto as composições C4.1 e C4.2 apresentaram melhores resultados na caracterização física, com valores de absorção de água abaixo de 0,5%. A composição C4.2 destacou-se como a de melhor desempenho em relação às principais características avaliadas.

A composição C4.2 possui relações K_2O/Na_2O de 1,1 e MgO/CaO de 1,2. O desempenho superior da composição C4.2 na deformação pirolástica foi atribuído ao teor de mulita, conforme observado nas imagens de MEV e quantificação de fases.

As imagens de MEV confirmaram a formação de fase mulita nas composições, com destaque para as composições C3.2 e C4.2, que apresentaram o melhor desempenho no ensaio de fleximetria. A quantificação de fases revelou que a composição C4 e a derivação C4.2 apresentaram os maiores teores de mulita (9,95 % e 9,47 %, respectivamente). A composição C4.1, que apresentou maior deformação no gráfico de fleximetria, apresentou 8,68 % de mulita.

Em relação ao teor de quartzo, as composições C4.1 e C4.2 apresentaram os menores índices, conforme a quantificação de fases. Esse resultado corrobora as afirmações de SILVA, et al. (2004), que indicam que o quartzo em porcelanas triaxiais aumenta a deformação pirolástica. Esse aumento pode ser explicado pela teoria que afirma que o excesso de quartzo na fase líquida durante a queima inibe a formação de mulita secundária, resultando em maior deformação pirolástica.

A composição C4.2 apresentou melhorias em relação à composição padrão de fábrica (PG) devido ao aumento da fração fundente e à diminuição da relação MgO/CaO . A redução do MgO diminuiu a viscosidade de fusão, aumentando o preenchimento de poros, conforme observado por SÁNCHEZ, et al. (2018).

A composição C4.2 obteve esse desempenho devido à formação de uma fase líquida em temperaturas mais baixas, com menor viscosidade, com um bom fechamento de porosidade, mantendo, no entanto, a viscosidade adequada durante a cristalização e formação de fases, incluindo a mulita.

9. CONCLUSÕES

A composição C4.2 destacou-se nos resultados, demonstrando superioridade não apenas na resistência à deformação pirolástica, mas também no desempenho de suas características técnicas. Essa combinação de atributos evidencia o potencial da C4.2 para aprimorar a qualidade e o desempenho do porcelanato.

Comparativamente à composição referência de fábrica (PG), a C4.2 apresentou melhorias significativas em suas características técnicas. Observou-se uma redução notável na absorção de água, retração linear de queima e índice de piroplasticidade (IP). Concomitantemente, a densidade aparente e a resistência mecânica à flexão experimentaram um aumento considerável.

Este estudo contribuiu para o avanço da pesquisa em cerâmica, apresentando um método laboratorial inovador para otimizar a resistência à deformação pirolástica em porcelanatos através do uso de fritas e controle preciso da composição de óxidos.

Os resultados sublinharam a importância do controle das proporções entre óxidos de sódio, potássio, cálcio e magnésio em massas cerâmicas. Em particular, o estudo aprofundou a compreensão das relações entre óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, preenchendo uma lacuna relevante na literatura científica.

10. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar as composições base do trabalho C1 e C2, porque tiveram um bom desempenho frente à deformação, principalmente a C1 e suas derivadas C1.1 e C1.2.
- Estudar a composição C3.2, a qual ficou em segundo lugar para a escolha, faltando somente melhorar a absorção de água, mas apresentou uma considerável resistência à deformação.

REFERÊNCIAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 13006. **Placas Cerâmicas – definições, classificação, características e marcação**. 2020.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 13818. **Placas Cerâmicas para Revestimento – Especificações e Métodos de ensaios**. 2020.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 15463:2007. **Placas Cerâmicas para Revestimento – Porcelanato**. 2007.
- AMORÓS, J.L., BLASCO, A., CARCELLER, J.V., SANZ, V., **Acordo esmalte-suporte (II). Expansão térmica de suportes e esmaltes cerâmicos**. Cerâmica Industrial 2, 1, 8, 1997.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. E., BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. 2ª ed. Campinas: Unicamp, 1996.
- BERGMANN, C.P.; BRAGANÇA, S.R.; LENGELER H.C.M., **Rocha com espodumênio como fundente para massas cerâmicas tradicionais**. Cerâmica 56 p. 291-299 (2010).
- BERNARDIN, A. M; MEDEIROS, D. S.; RIELLA, H. G. **Pyroplasticity in porcelain tiles**. Materials Science and Engineering: A, v. 427, n. 1–2, p. 316-319, 2006.
- BOSCHI, A.O., SANTOS, L.R., NASTRIA, S., ZENATTIA, S., LOT, A.V., MELCHIADES, F.G., **A evolução da deformação pirolástica de porcelanatos durante a queima**. Cerâmica Industrial. v. 24, n.3, 2019.
- BRESCIANI, A., SPINELLI, B., **Deformação pirolástica em porcelanato durante a queima e variações de planaridade após a queima**, SACMI IMOLA S.C. Via Selice Provinciale, 17/A C.P. 113 - 40026 Imola (BO) Italia, Qualicer 2012.
- BRINDLEY, G.W., NAKAHIRA, M., **The Kaolinite-Mulite reaction series: I**, Journal of the American Ceramic Society, 42 (1959) 311-314.
- BRINDLEY, G.W.; OUGLAND, R.M., **Quantitative Studies of High-temperature Reaction of Quartz-Kaolinite-Feldspar Mixtures**. Trans. Brit. Ceram. Soc., 61:599, 1962.
- CANTAVELLA, V., GARCÍA-TEM, J., SÁNCHEZ, E., BANNIER, E., SÁNCHEZ, J., SOLER, C., SALES, J., 2008. **Análise e medida de fatores que afetam as curvaturas retardadas em porcelanato**. Cerâmica Industrial 13, 1, 21.
- CARTER, C. B., NORTON, M. G., **Ceramic Materials Science and Engineering**, Second Edition, Springer Science+Business Media New York, 2013.
- CARTY, W.M.; SENAPATI, U. **Porcelain – raw materials, processing, phase evolution and mechanical behavior**. Journal of the American Ceramic Society, v. 81, n. 1, p. 3-20, 1998.
- CHINELATTO, A.L.; de SOUZA, D.P.F., **Porcelas elétricas aluminosas: Parte II – desenvolvimento da microestrutura e sua influência no módulo de ruptura**. Cerâmica, 50 (2004), 172-184.
- CHU, G.P.K., **Ceramic microstructures**. 1ª ed. New York: John Wiley, 1968.
- CONSERVA, L. R. S., MELCHIADES, F. G., NASTRI, S., BOSCHI, A. O., DONDI, M., GUARANI, G., RAIMONDO, M., ZANELLI, C., **Deformação pirolástica de porcelanatos: influência da rota de fabricação (via úmida x via seca)**. Cerâmica Industrial. v.19, n.1, p. 13-17, 2014.
- DE WAAL, E., **O caminho da porcelana**, 1. ed. – Rio de Janeiro: Intrínseca, pp. P. 21, 2017.

- DEL ROVERI, C.; SILVA, L.L.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. – **Estudo da deformação pirolástica em revestimentos cerâmicos gresificados** – Anais do 44o Congresso Brasileiro de Cerâmica, publicação eletrônica, São Pedro, 2000.
- DINSDALE, A.; WILKINSON, W.T., **Properties of Whiteware Bodies in Relation to Size of Constituent Particles**, Trans. Brit. Ceram. Soc. 65:391, 1966.
- DONDI, M. et al. **Sinterização de porcelanatos com fluxo viscoso: Uma revisão**. Qualicer 2018 - Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y Pavimento Cerámico. Castellon, Espanha, 2018.
- DONDI, M., RAIMONDO, M.; ZANELLI, C.; GUARINI, G., FABBRONI, R., CORTESI, T. **Process of pyroplastic shaping for special-purpose porcelain stoneware tiles**. Ceramics International, v. 35, n. 5, p. 1975-1984, 2009.
- ESCARDINO, A.; AMORÓS, J.L.; NEGRE, F.; FELIÚ, C. – **Influence of process parameters on the planarity of floor tiles** – Interbrick, 5, no5, 26-31, 1989.
- EXNER, E., **Principles of Single Phase Sintering**, Reviews on Powder Metallurgy and Physical Ceramics, 1, 1-4 (1979).
- FARZIN, F.; TAHERI NASSAJ, E.; EGHBALI, B., **Evaluacion de los esfuerzos residuales en los azulejos**, Qualicer, Espanha, 2004.
- FERRARI, K. R. Transformações das matérias-primas do suporte durante a queima de revestimento cerâmico. Revista Cerâmica Industrial. v. 5, n. 2, p. 53-58, 2000
- GAD, G.M.; BARRETT, L.R., **The High-temperature Breakdown of Mullite and Other Alumino-Silicates in the Presence of Alkalis**, Trans. Brit. Ceram. Soc., 49:470, 1950.
- GIBERTONI, C.; SEGADÃES, A.M.; ZAUBERAS, R.T.; GOMES, K.Q.; MORELLI, M.R., **Quantificação de fases em composições reformuladas de grês porcelanato**, 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005, São Pedro, SP.
- HENRIQUE, P. **Fleximetria térmica como técnica para medição de planaridade de revestimentos cerâmicos durante a queima**, Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2013.
- IBAÑES, A., SANDOVAL, F., **La Coccion Rápida**. Boletín de la Sociedad Española, v. 35, n. 6, pp. 433-438, nov./dez, 1996.
- KINGERY, W. D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R., **Introduction to Ceramics**, 2ª Edition, John Wiley & Sons, New York, USA, (1976), p. 295.
- KOCATOPCU, S.S., **Fundamental Study of Clay: Effect of Particle Size on Properties of Casting Slips**, J. Am. Ceram. Soc., 29:99, 1964.
- LOCKS, M, ARCARO, S., BERGMANN, C.P., RIBEIRO, M.J., RAUPP-PEREIRA, F., MONTEDO, O.R.K., 2021. **Effect of feldspar substitution by basalto n pyroplastic behaviour of porcelain tile composition**. Materials 14, 3990.
- MAGAGNIN, D. **Estudo do desempenho mecânico de formulações industriais de porcelanato submetido a resfriamento rápido**, Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2014.

- MARTÍN-MÁRQUEZ, J., Ma. RINCÓN, J., ROMERO, M., *Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles*, Group of Glassy and Ceramic Materials, Department of Building Construction Systems, Institute of Science Construction “Eduardo Torroja” (CSIC), C/ Serrano Galvache 4, 28033, Madrid, Spain, 2007.
- McNABB, A.; DUNCAN, M.E., *Firing-deformation of Ceramic Bodies*, Amer. Ceram. Soc. Bull., 46(5):514, 1967.
- MELCHIADES, F. G., BOSCHI, A. O., SANTOS, L.R., DONDI, M., ZANELLI, C., PAGANELLI, M., MERCURIO, V., *Deformação piropiástica de porcelanatos*. Cerâmica Industrial. v.19, n.1, p. 13-17, 2014.
- MELCHIADES, F. G., QUINTERO, E., BOSCHI, A. O., *A curva de gresificação: Parte I*. Cerâmica Industrial. v.1, 4/5 (1996) 30.
- MELCHIADES, F. G., QUINTERO, E., BOSCHI, A. O., *A curva de gresificação: Parte II*. Cerâmica Industrial. v.2, 1/2 (1997) 23.
- MELCHIADES, F. G.; ROVERI, C. D. R.; SOTÉRIO, J.; SILVA, L. L.; BOSCHI, A. O., *Controle dimensional e do formato de revestimentos cerâmicos. Parte I: dimensões*. Cerâmica Industrial. v.6, n.5, p. 28-33, 2001.
- MILAK, A.V., RODRIGUES, E.P., RICARDO, E.T., TERTULIANO, L.A., JACINTO, R.P., GASTALDON, R.S., TASSI, R., CARGNIN, M., MODESTO, C.O., DE NONI Jr, A., *Estudo da deformação piropiástica em suportes cerâmicos obtidos com diferentes conteúdos de caulim e quartzo*, Cerâmica Industrial. v. 6, n. 12, p. 17-21, 2007.
- MODESTO, C.O.; MONTEDO, O.R.K.; RAUPP-PEREIRA, F.; ARCARO, S., *Deformação piropiástica em porcelanatos: Uma breve revisão*. Revista Cerâmica Industrial, vol. 28, nº 1, 2023.
- MONTEDO, O.R.K., GUIDOLIN, T.O., OLIVEIRA, A.P.N., 2018. *Efeito da substituição de feldspato por vidro precursor de vitrocerâmico a base de cordierita no comportamento térmico e nas propriedades tecnológicas de uma massa de porcelanato*. Cerâmica Industrial 23, 3, 21.
- MONTEDO, O.R.K., *Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico do sistema LZSA*. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, 2005.
- MORENO, A.; MALLOL, G.; LLOREN, S.; ENRIQUE, J. E.; FERRER, C.; PORTOLÉS, J., *Study of Transverse Temperature Gradients in Roller Kilns Under Different Operating Conditions*. Anais do Congresso Qualicer, pp. 295-308, 1996.)
- NAVARRO, J.E.; NEGRE, F.; BLASCO, A.; BELTRÁN, V. – *Controles de fabricación de pavimentos y revestimientos ceramicos* – Ed. AICE-ITC, Castellón, España, 1996.
- NAVARRO, J.M.F., – *El Vidrio* – Consejo Superior de Investigaciones Científicas – Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid, España, 2003.
- NORTON, F.H., *Cerâmica Fina – Tecnologia y Aplicaciones*, Ediciones Omega, Traduzido por Luís Pañella, Segunda Edição, Barcelona, 1983.
- OKADA, K., ŌTSUKA, N., OSSAKA, J., *Characterization of Spinel Phase Formed in the Kaolin-Mullite Thermal Sequence*. Journal of the American Ceramic Society, v. 69, n. 10, p. C-251–C-253, 1986.

- OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA, D., *Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos*. Editora UFSC, 2ª edição, 2015.
- RAHAMAN, M.N., *Ceramic Processing and Sintering*. Taylor and Francis, 2ª edição, New York, 2003.
- RAIMONDO, M; ZANELLI, C.; GUARINI, G., DONDI, M., FABBRONI, R., CORTESI, T. *Process of pyroplastic shaping for special-purpose porcelain stoneware tiles*. Ceramics International, v. 35, n. 5, p. 1975-1984, 2009.
- RENAU, R.G. *Pastas y vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerâmicos*. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, 1994.
- RESTREPO, J.J.; DINGER, D.R. *Controle da deformação pirolástica em massas de porcelanas triaxiais usando a análise dilatométrica*. Cerâmica Industrial, v. 8, n. 4, p. 37-48, 2003.
- RIELLA, H.G., FRANJUDLICH, E.U.C., DURAZZO, M. *Caracterização e Utilização de Fundentes em Massas Cerâmicas* - Laboratório de Materiais e Corrosão/EQA/UFSC, Campus Universitário, Trindade, 88035-000 Florianópolis – SC, 2002.
- SÁNCHEZ, E., SANZ, V., CAÑAS, E., SALES, J., KAYACI, K., TASKIRAN, M.U., ANIL, Ü.E., TÜRK, S., *Revisiting pyroplastic deformation. Application for porcelain stoneware tile bodies*, Journal of the European Ceramic Society, 39 (2019) 601-609.
- SCHROEDER, J.E. e GUERTIN, J.P. *Extremely Higt Strength Porcelain*. McGraw-Edison Company, Franksville, WI, 722, Reserarch Project 427-1, April (1978).
- SCHULLER, K.H., *Reactions between Mullite and Glassy Phase in Porcelains*, Trans. Brit. Ceram. Soc., 63:103, 1964.
- SHECKLER, C.A., DINGER, D.R., *Effect of particle size distribution on the melting of soda-lime-silica glass*. American Ceramic Society 73, 24, 1990.
- SILVA, A. G. P., ALVES, Jr. C., *Teoria de sinterização por fase sólida: uma análise crítica de sua aplicação*. Cerâmica 44, 289, 1998.
- SILVA, H.C.; DA SILVA, N.S.; HOTZA, D., *Influência do Quartzo na Deformação Pirolástica de Porcelanas Triaxiais*. Revista Cerâmica Industrial, 9 (5/6) Setembro/Dezembro, 2004, pág 42,46.
- SKOLA, V., *Breakdown of Mullite by Alkalies*, Ber. Deut. Keram. Ges., 15:14, 1934.
- SUNDIUS, N.; NORDGREN, H., *The Influence of Soda Feldspar on the Reactions Occurring in Ceramic Bodies*. Trans. Brit. Ceram. Soc., 55:177, 1956.
- THÜMMLER, F. e OBERACKER, R.. *An introduction to powder metallurgy*. 1st ed. London: The Institute of Materials Series on Powder Metallurgy, 1993.
- VAN VLACK, L. H., *Princípios de Ciência de Materiais*. Ed. Edgard Blücher Ltda, 13ª reimpressão, 2000.
- VIEIRA, L. E., *Avaliação do comportamento térmico de uma placa cerâmica ao longo do processo de monoqueima em fornos a rolos*. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2002.)

WEYMOUTH, J.H.; WILLIAMSON, W.O., ***Some Observations on the Microstructure of Fired Earthenware***. Trans. Brit. Ceram. Soc., 52:311, 1953.

ZANELLI, C. et al., ***The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties***. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 357, n. 16–17, p. 3251–3260, ago. 2011.

ZANNELLI, C., ARDIT, M., CONTE, S., SOLDATI, R., CRUCIANI, G., DONDI, M., ***Sinterização de porcelanatos com fluxo viscoso: Uma revisão***. Qualicer 2018 - Congresso Mundial de la Calidad del Azulejo y Pavimento Cerámico. Castellon, Espanha, 2018.