

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO, INOVAÇÃO E EXTENSÃO -
PROPIEX
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM

VICENTE DE LORENZI

ESTUDO DA ADIÇÃO DE NANOMATERIAIS NA DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA
DE UMA MASSA DE GRES PORCELANATO

CRICIÚMA
2023

VICENTE DE LORENZI

**ESTUDO DA ADIÇÃO DE NANOMATERIAIS NA DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA
DE UMA MASSA DE GRES PORCELANATO**

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

Orientador: Prof. Dr. Michael Peterson
Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Gonçalves
Dal Bó

CRICIÚMA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

L869e Lorenzi, Vicente de.

Estudo da adição de nanomateriais na
deformação piropiástica de uma massa de gres
porcelanato / Vicente de Lorenzi. - 2023.
252 p. : il.

Tese (Doutorado) - Universidade do Extremo
Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma,
2023.

Orientação: Michael Peterson.

Coorientador: Alexandre Gonçalves Dal Bó.

1. Porcelanato. 2. Deformação piropiástica.
3. Materiais nanoestruturados. 4. Gres
porcelanato. 5. Revestimento cerâmico. 6.
Nanociência. 7. Nanopartículas. 8.
Nanotecnologia. 9. Sinterização. - I. Título.

CDD 23. ed. 620.14

Bibliotecária Elisângela Just Steiner - CRB 14/1576
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

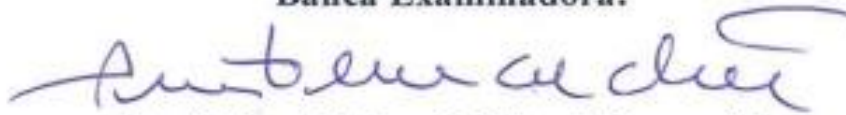
Vicente de Lorenzi

Estudo da adição de nanomateriais na deformação piropilástica de uma massa de grés porcelanato.

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.

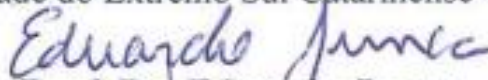
Criciúma, SC, 25 de abril de 2023.

Banca Examinadora:



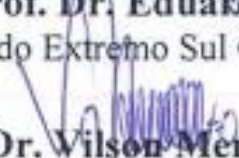
Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Eduardo Junca

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Wilson Menegon Bristot

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr.ª Jeane de Almeida do Rosário

Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC

Dedico este trabalho
à minha esposa, Juliana,
e aos meus filhos, Isabela e Miguel.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e aos meus pais, Valter e Neusa, pelo dom da vida, tornando possível minha passagem por esta Terra.

A minha esposa, Juliana, e aos meus filhos, Isabela e Miguel, pela compreensão e apoio em tudo que vivenciei nesta grande jornada.

As saudações são especiais ao meu orientador e coorientador, professores, Dr. Michael Peterson e Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó, respectivamente, por acreditaram em mim desde o primeiro momento, foram pessoas fantásticas, decisivas e imprescindíveis.

Agradeço, a todos os professores e Vivian Souza do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo aprendizado.

Aos meus colegas de profissão, José Eduardo Tavares Cordioli, Rariel Pavei Jacinto e Renê De Oliveira, pelo apoio gigantesco e por serem fortaleza em todas as etapas do trabalho. Pessoas de grande valor e estima.

A toda equipe dos laboratórios do Iparque/UNESC, Laboratório de Valorização de Resíduos (LabValora), Laboratório do Grupo de Materiais Cerâmicos (GMC), Laboratório de Reatores e Processos Industriais (LabRePI), Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados (LAPPA) e Laboratório de Cerâmica Técnica (CerTec). Em especial, além dos professores Drs. já citados são aqui representados por, Fábio Elyseu, Mariani Nazário, Nikelli da Rosa Rabelo e Professor Dr. Adriano Michael Bernadin.

Aos apoios fundamentais obtidos na empresa Quimicer na pessoa de Digiovani Mondardo, na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), representada pelo Professor, Dr. João Batista Rodrigues, na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), com citação especial aos Drs. Lisandra dos Santos Conserva e Fábio Melchíades, além do Serviço Nacional de Aprendizado Industrial (SENAI), representado por Ramon Mezzari.

À empresa Smalticeram, pelo apoio aos ensaios realizados representadas aqui por Anilton Sotério e Wagner De Bona.

À UNESC e ao seu Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais(PPGCEM), pela oportunidade de doutoramento.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo auxílio financeiro.

À instituição profissional que atuo ao longo de todos estes anos de carreira, e por fim a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta no decorrer desta caminhada. A todos a minha gratidão eterna!

“Eu o instruirei e o ensinarei no caminho que
você deve seguir; eu o aconselharei e cuidarei
de você.”

Salmos 32.8

RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo sobre a adição de nanomateriais a base de sílica e boemita e seus efeitos na deformação pirolástica de uma massa de porcelanato. Estes revestimentos cerâmicos são formados basicamente pela mistura de argilominerais, quartzo e feldspatos e apresentaram no decorrer dos últimos anos um dos maiores crescimentos em relação a produção e vendas do setor. Destaca-se pelas excelentes características técnicas e estéticas. Propriedades estas advindas das características das próprias matérias-primas e suas interações além do processamento em temperaturas próximas a 1200 °C. Condições estas que garantem uma baixa porosidade, e ao mesmo tempo geram durante a sinterização uma grande quantidade de fase líquida responsável pela indesejável deformação pirolástica. Formatos retangulares, grandes dimensões, espessuras reduzidas e ciclos térmicos rápidos agravam o problema. Sendo assim, este estudo teve por objetivo contribuir para reduzir a incidência de deformações pirolásticas em porcelanatos, buscando identificar através das adições de nanopartículas se tal efeito seria alcançado. As composições foram formuladas segundo a técnica de planejamento de misturas. A resposta de interesse neste caso foi a deformação pirolástica. Em primeira etapa as matérias primas componentes do planejamento experimental foram estudadas quanto a sua composição química. Além disso as nanopartículas foram caracterizadas em função de sua própria dimensão e área superficial específica. Na segunda etapa foram realizadas 10 composições em laboratório e estudadas quanto ao seu comportamento físico (densidade aparente a seco, retração de queima, densidade aparente a queimado, absorção de água e índice de pirolasticidade) além da distribuição granulométrica de partículas. A composição mineralógica formada após a queima foi quantificada através do método de Rietveld. Os resultados obtidos foram avaliados pela análise de variância (ANOVA) e apresentados em superfícies de resposta mostrando o efeito das nanopartículas na deformação pirolástica do produto. Foi possível a partir daí a escolha de uma formulação de massa em relação ao melhor índice de pirolasticidade quando comparada ao padrão para a realização da terceira e última etapa (fase industrial). Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial, diagrama de greseificação, análise termogravimétrica, análise racional da fase vítrea, energia de ativação, e microscopia eletrônica de varredura complementaram a busca de explicações em relação aos fenômenos observados. Os resultados obtidos

também foram avaliados em relação ao teste Tukey e demonstraram que houve boa replicabilidade dos resultados quando comparada a fase laboratorial x industrial. As principais repostas alcançadas demonstraram que houve uma redução de até 23,8% na deformação pirolástica do porcelanato na temperatura de 1210 °C quando adicionada 5% de nanoboemita na formulação de massa. Sendo que a composição química da fase vítrea, desempenha papel importante na verificação das diferenças em relação a este comportamento. A verificação da energia de ativação na fase antecessora a máxima densificação do material, demonstrou um acréscimo de 43,76%, propiciando assim uma maior barreira energética contra os efeitos deletérios desta patologia. Respalda este resultado o ensaio de diagrama de greseificação apresentando uma diferença de 10 °C a mais na temperatura quando do atingimento da máxima densificação do porcelanato, e os 34,6% de maior absorção de energia térmica verificados no pico endotérmico entre as duas formulações finais avaliadas em relação ao ensaio de calorimetria exploratória diferencial.

Palavras-chave: Porcelanato; Deformação pirolástica; Nanomateriais.

ABSTRACT

The present work presents a study on the addition of silica and bohemite based nanomaterials and their effects on the pyroplastic deformation of a porcelain tile. These ceramic tiles are basically formed by the mixture of argillominerals, quartz and feldspars, and in the last few years have presented one of the highest growth rates in relation to production and sales in the sector. It stands out for its excellent technical and aesthetic characteristics. These properties result from the characteristics of the raw materials themselves and their interactions, in addition to the processing at temperatures close to 1200 °C. These conditions guarantee a low porosity, and at the same time generate during the sintering a large amount of liquid phase responsible for the undesirable pyroplastic deformation. Rectangular shapes, large dimensions, reduced thickness and fast thermal cycles aggravate the problem. Thus, this study aimed to contribute to reduce the incidence of pyroplastic deformation in porcelain tiles, trying to identify through the additions of nanoparticles if such effect would be achieved. The compositions were formulated according to the mixture planning technique. The response of interest in this case was the pyroplastic deformation. In the first step the raw material components of the experimental planning were studied with regard to their chemical composition. In addition the nanoparticles were characterized in terms of their own size and specific surface area. In the second step 10 compositions were made in the laboratory and studied for their physical behavior (bulk density dry, firing shrinkage, bulk density firing, water absorption and pyroplasticity index) in addition to the particle size distribution. The mineralogical composition formed after firing was quantified using the Rietveld method. The results obtained were evaluated by analysis of variance (ANOVA) and presented in response surfaces showing the effect of nanoparticles on the pyroplastic deformation of the product. From this, it was possible to choose a mass formulation in relation to the best pyroplasticity index when compared to the standard for the realization of the third and last stage (industrial phase). The tests of differential exploratory calorimetry, the gresification diagram, thermogravimetric analysis, rational analysis of the glass phase, activation energy, and scanning electron microscopy complemented the search for explanations in relation to the phenomena observed. The results obtained were also evaluated in relation to the Tukey test and showed that there was good replicability of the results when comparing the laboratory x industrial phase. The main results achieved showed that there was a reduction of up to 23.8% in the

pyroplastic deformation of porcelain tiles at a temperature of 1210°C when 5% nanoboemite was added to the mixture formulation. The chemical composition of the glass phase plays an important role in verifying the differences in this behavior. The verification of the activation energy in the phase preceding the maximum densification of the material showed an increase of 43.76%, thus providing a greater energy barrier against the deleterious effects of this pathology. This result is supported by the gresification diagram test, showing a difference of 10 °C more in temperature when maximum densification of the porcelain tile was reached, and the 34.6% greater absorption of thermal energy verified in the endothermic peak between the two final formulations evaluated in relation to the differential exploratory calorimetry test.

Keywords: Porcelain Tiles; Pyroplastic Deformation; Nanomaterials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Publicações no Science Direct, Qualicer, American Ceramic Society e Scielo nos anos de 2000 a 2021 relacionados a deformação piropoplástica e deformação piropoplástica em gres porcelanato.....	22
Figura 2 - Publicações no Science Direct, Qualicer, American Ceramic Society e Scielo nos anos de 2000 a 2021 relacionados ao uso de nanosílica e nanoboemita para melhorar a deformação piropoplástica.	23
Figura 3 - Estrutura fundamental dos silicatos.	30
Figura 4 - Representação esquemática dos silicatos.	32
Figura 5 - Unidades estruturais dos argilominerais.	35
Figura 6 - Etapas de formação da mulita primária e secundária.	39
Figura 7 - Feldspatos potássicos e calco-sódicos.....	41
Figura 8 - Diagrama de composições de produtos cerâmicos triaxiais em comparação com a composição do porcelanato.....	47
Figura 9 - Transformações durante a queima de uma placa de porcelanato.	48
Figura 10 - Exemplo de fachada ventilada.	49
Figura 11 - Fluxograma básico de uma fábrica de produção de gres porcelanato via moagem a úmido.....	50
Figura 12 - Processo de prensagem de porcelanatos pelo sistema de rolos compactadores – Sistema Contínua Plus.	51
Figura 13 - Insertos antes (esquerda) e depois da etapa de queima (direita). O parafuso sem cabeça pode ser visto (à esquerda), em seguida, removido após a queima (à direita).	52
Figura 14 - Fluxograma atual de uma fábrica de produção de gres porcelanato via moagem a úmido com o sistema continua plus para fabricação de grandes formatos.	52
Figura 15 - Ocorrências com deformação piropoplástica em formatos de menor dimensão.....	53
Figura 16 - Ocorrências com deformação piropoplástica em fachadas ventiladas.....	54
Figura 17 - Exemplos de defeitos de rede em materiais cristalinos.	55
Figura 18 - Retração devido ao processo de sinterização.	56
Figura 19 - Moléculas de SiO ₂ na forma cristalina e dispostas em rede desordenada (característica do vidro).....	57

Figura 20 - Variação do volume específico de um vidro e um cristal em função da temperatura.	58
Figura 21 - Representação da sinterização de duas partículas esféricas, conforme modelo de Frenkel.....	59
Figura 22 - Representação gráfico ilustrando diferentes temperaturas de início de sinterização de pós nanométricos e de pós microestruturados.	62
Figura 23 - Diagrama de evolução de fases em função da temperatura de queima de uma massa de porcelana.	66
Figura 24 - Diagrama de evolução de fases em função da temperatura de queima para massa de porcelanato queimada em ciclo rápido.	68
Figura 25 - Evolução microestrutural de composições de massa de porcelanato.....	69
Figura 26 - Representação de uma peça cerâmica de gres porcelanato sobre rolos cerâmicos no estágio inicial do processo de queima em forno industrial.	72
Figura 27 - Efeito da deformação pirolástica na planaridade do revestimento cerâmico pós queima.	72
Figura 28 - Curva geral do comportamento da deformação pirolástica para porcelanas de mesa: Deformação em relação ao tempo e temperatura.	77
Figura 29 - Comportamento da deformação pirolástica para cerâmicas de mesa: deformação em relação ao tempo.....	78
Figura 30 - Estágios de sinterização e mecanismos ativos durante a queima de porcelanato.....	79
Figura 31 - Amostra antes e após a queima para ensaio de pirolasticidade.	81
Figura 32 - Comparação de grandeza representando uma parte de um bilhão.	82
Figura 33 - Ilustração dos processos de obtenção de nanopartículas: top-down e bottom-up.	84
Figura 34 - Representação esquemática de pós aglomerados e pós agregados.....	85
Figura 35 - Classificação genérica dos sistemas dispersos.	86
Figura 36 - Mecanismos de Dispersão Eletrostática, Estérica e Eletroestérica.	87
Figura 37 - Arranjo espacial de íons que constituem a dupla camada elétrica.	88
Figura 38 - Representação esquemática da dupla camada elétrica e dos potenciais elétricos na superfície das nanopartículas (Ψ_0), no plano de Stern (Ψ_δ) e na superfície de cisalhamento (ζ).	89
Figura 39 - Processo de produção de nanosílica por troca iônica.....	92
Figura 40 - Sequências de transição de fases da alumina.	93

Figura 41 - Diagrama ternário dos componentes.	97
Figura 42 - Fase 1 - Sequenciamento de ensaios e procedimentos.	102
Figura 43 - Fase 2: Sequenciamento de ensaios e procedimentos.....	105
Figura 44 - Fase 3 - Sequenciamento de ensaios e procedimentos.	106
Figura 45 - Corpo de prova deformado após ensaio de deformação.	114
Figura 46 - Difração de raios X – Nanosílica.	120
Figura 47 - Difração de raios X – Nanoboemita.	121
Figura 48 - Microscopia eletrônica de transmissão da nanosílica. Dimensões de escala avaliadas: 50 nm e 20 nm.	122
Figura 49 - Microscopia eletrônica de transmissão da nanoboemita. Dimensões de escala avaliadas: 100 nm e 20 nm.	123
Figura 50 - Difração de elétrons de área selecionada da nanosílica.	124
Figura 51 - Difração de elétrons de área selecionada da nanoboemita.	125
Figura 52 - Estrutura ideal da boemita.	126
Figura 53 - Densidade aparente a seco das formulações.	131
Figura 54 - Diagrama de Pareto para a densidade aparente a seco (g/cm^3).	132
Figura 55 - Curva de nível para a densidade aparente a seco (g/cm^3).	134
Figura 56 - Densidade aparente a queimado das formulações (g/cm^3).	136
Figura 57 - Diagrama de Pareto para a densidade aparente a queimado (g/cm^3). .	137
Figura 58 - Curva de nível para a densidade aparente a queimado (g/cm^3).	138
Figura 59 - Retração de queima das formulações (%).	139
Figura 60 - Diagrama de Pareto para retração de queima (%).	140
Figura 61 - Curva de nível para a retração de queima (%).	141
Figura 62 - Absorção de água das formulações (%).	142
Figura 63 - Diagrama de Pareto para a absorção de água (%).	144
Figura 64 - Curva de nível para a absorção de água (%).	145
Figura 65 - Índice de piroplasticidade a 1190°C (10^{-4} cm^{-1}).	146
Figura 66 - Diagrama de Pareto para índice de piroplasticidade a 1190°C (10^{-4} cm^{-1}).	147
Figura 67 - Curva de nível para índice de piroplasticidade a 1190°C (10^{-4} cm^{-1}). ...	148
Figura 68 - Índice de piroplasticidade a 1200°C (10^{-4} cm^{-1}).	149
Figura 69 - Diagrama de Pareto para índice de piroplasticidade a 1200°C (10^{-4} cm^{-1}).	151
Figura 70 - Curva de nível para índice de piroplasticidade a 1200°C (10^{-4} cm^{-1}). ...	152

Figura 71 - Índice de piroplasticidade a 1210°C (10^{-4} cm^{-1}).	153
Figura 72 - Diagrama de Pareto para índice de piroplasticidade a 1210°C (10^{-4} cm^{-1}).	154
Figura 73 - Curva de nível para índice de piroplasticidade a 1210°C (10^{-4} cm^{-1}). ...	155
Figura 74 - Distribuição granulométrica de partículas - formulações padrão, 3, 5 e 10.	160
Figura 75 - Difração de raios X da formulação padrão, F3, F5 e F10.	162
Figura 76 - Fases presentes nas formulações padrão, 3, 5 e 10.	163
Figura 77 - Distribuição granulométrica das partículas das formulações Padrão e 3.	172
Figura 78 - Teste T Dap a seco das formulações Padrão e 3 na fase laboratorial..	175
Figura 79 - Teste T Dap a seco das formulações Padrão e 3 na fase industrial.	176
Figura 80 - Teste T retração de queima das formulações Padrão e 3 na fase laboratorial.....	179
Figura 81 - Teste T retração de queima das formulações Padrão e 3 na fase industrial.	179
Figura 82 - Análise termogravimétrica da formulação 3 em relação a formulação padrão – fase industrial.	181
Figura 83 - Teste T densidade aparente a queimado das formulações Padrão e 3 na fase laboratorial.....	184
Figura 84 - Teste T densidade aparente a queimado das formulações Padrão e 3 na fase industrial.	185
Figura 85 - Teste T da absorção de água das formulações Padrão e 3 na fase laboratorial.....	185
Figura 86 - Teste T da absorção de água das formulações Padrão e 3 na fase industrial.....	186
Figura 87 - Teste T da piroplasticidade a 1190°C das formulações Padrão e 3 na fase laboratorial.....	187
Figura 88 - Teste T da piroplasticidade a 1190°C das formulações Padrão e 3 na fase industrial.....	188
Figura 89 - Teste T da piroplasticidade a 1200°C das formulações Padrão e 3 na fase laboratorial.....	188
Figura 90 - Teste T da piroplasticidade a 1200°C das formulações Padrão e 3 na fase industrial.....	189

Figura 91 - Teste T da piroplasticidade a 1210°C das formulações Padrão e 3 na fase laboratorial.....	189
Figura 92 - Teste T da piroplasticidade a 1210°C das formulações Padrão e 3 na fase industrial.....	190
Figura 93 - Decréscimo da piroplasticidade de 1190 a 1210°C – Fase industrial. ..	191
Figura 94 - Difração de raios X da formulação padrão e F3.....	194
Figura 95 - Representação esquemática bidimensional da estrutura de um vidro silicato contendo Na ₂ O, CaO e Al ₂ O ₃	198
Figura 96 - Influência da quantidade de fase vítrea em relação ao índice de piroplasticidade de porcelanatos.	202
Figura 97 - Diagrama de greseificação da Formulação Padrão x Formulação 3.....	204
Figura 98 - Análise DSC das formulações Padrão e 3.	208
Figura 99 - Energia de ativação das formulações Padrão e 3.....	211
Figura 100 - Microscopia eletrônica de varredura da formulação Padrão.	213
Figura 101 - Microscopia eletrônica de varredura da formulação 3.....	214
Figura 102 - Curva de nível do índice de deformação pirop lástica 1210 °C para análise de custos.....	215

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Coleção do Centro Ricerche Ceramiche - SITI ,1994 Classificação dos silicatos pelo tipo de ligação existente entre os vértices do tetraedros de SiO_4	31
Tabela 2 - Exemplos de matérias-primas cerâmicas.....	34
Tabela 3 - Série dos plagioclásios.....	41
Tabela 4 - Faixa de teores das matérias-primas utilizadas para a fabricação de porcelanatos não esmaltados e esmaltados.	48
Tabela 5 - Características das diferentes fases da alumina.	94
Tabela 6 - Composições de massa de porcelanato com adição de nanoboemita e nanosílica.	97
Tabela 7 - Tábua de formulações de massa com adição de nanosílica e nanoboemita.	99
Tabela 8 - Análise química nanosílica e nanoboemita.	117
Tabela 9 - Análise química das matérias-primas da massa de porcelanato não esmaltado.....	118
Tabela 10 - Análise da área superficial específica.	121
Tabela 11 - Análise do potencial zeta e pH das nanopartículas sílica e alumina. ...	127
Tabela 12 - Análise do potencial zeta das formulações.	128
Tabela 13 - Planejamento experimental de misturas e resultados para densidade aparente após prensagem e após secagem (D_{ap} a seco g/cm^3) e após a queima (D_{ap} a queimado g/cm^3), retração de queima (%), absorção de água (%), e índice de piroplasticidade nas temperaturas de 1190°C, 1200 °C e 1210 °C (cm^{-1}).....	130
Tabela 14 - Análise de variância para a densidade aparente após prensagem (g/cm^3).	132
Tabela 15 - Análise de variância para a densidade aparente a queimado (g/cm^3).	136
Tabela 16 - Análise de variância para a retração de queima (%).	140
Tabela 17 - Análise de variância para a absorção de água (%).	143
Tabela 18 - Análise de variância para índice de piroplasticidade a 1190°C (10^{-4} cm^{-1}).	147
Tabela 19 - Análise de variância para índice de piroplasticidade a 1200°C (10^{-4} cm^{-1}).	150
Tabela 20 - Análise de variância para índice de piroplasticidade a 1210°C (10^{-4} cm^{-1}).	154

Tabela 21 - Análise comparativa entre as 10 formulações analisadas.....	157
Tabela 22 - Percentagem por faixa de granulometria das formulações de massa Padrão, 3, 5 e 10.....	160
Tabela 23 - BET – Área superficial específica das formulações de massa Padrão, 3, 5 e 10.	161
Tabela 24 - Composição das fases das formulações de massa Padrão, 3, 5 e 10.	162
Tabela 25 - Tabela comparativa de resultados para escolha da melhor comparação em relação a deformação pirolástica.....	165
Tabela 26 - Percentagem por faixa de granulometria das formulações de massa Padrão e 3.....	173
Tabela 27 - BET – Área superficial específica das formulações de massa Padrão e 3.	173
Tabela 28 - Tabela comparativa dos resultados da densidade aparente a seco da formulação padrão e 3 (fase laboratorial x industrial).....	176
Tabela 29 - Transformação físico-químicas dos materiais cerâmicos durante o processo de sinterização.....	182
Tabela 30 - Tabela comparativa dos resultados da retração de queima, densidade aparente a queimado e absorção de água da formulação padrão e 3 (fase laboratorial x industrial).	186
Tabela 31 - Tabela comparativa dos resultados do índice de piroplasticidade nas temperaturas de 1190°C, 1200°C 1210°C da formulação padrão e 3 (fase laboratorial x industrial).	190
Tabela 32 - Composição das fases das formulações de massa Padrão e 3.....	194
Tabela 33 - Estimativa da análise química fase vítrea das formulações de massa Padrão e 3.....	196
Tabela 34 - Análise química das formulações de massa Padrão e 3.....	201
Tabela 35 - Densidade aparente a queimado da formulação padrão e 3.....	205
Tabela 36 - Absorção de água da formulação padrão e 3.	205
Tabela 37 - Temperatura x energia de ativação das formulações Padrão e 3.	211
Tabela 38 - Custo das formulações.....	216

LISTA ABREVIATURAS E SIGLAS

a.C. - antes de Cristo

AA - Absorção de Água

ABC - Associação Brasileira de Cerâmica

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANFACER - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres

ATD - Análise Térmica Diferencial

BET - Brunauer, Emmett e Teller

CRC - Centro de Revestimentos Cerâmicos

DNA - Ácido Desoxirribonucleico, do inglês Deoxyribonucleic Acid

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX - Difração de Raios X

DSC - Calorimetria de Varredura Diferencial, do inglês Differential Scanning Calorimetry

FESEM - Microscopia Eletrônica de Varredura e Emissão de Campo, do inglês Field Emission Scanning Electron Microscope

FRX - Fluorescência de Raios X

IP - Índice de Piroplasticidade

IPAT - Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas

ISSO - Organização Internacional de Normalização, do inglês International Organization for Standardization

JCPDS - Comitê Conjunto de Normas de Difração de Pó, do inglês Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LZSA - sistema vítreo-cerâmico composto por $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$

MET - Microscópio Eletrônico de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MFA ou AFM - Microscopia de Força Atômica, do inglês Atomic Force Microscopy

MP - Massa de Porcelanato;

NBR - Norma Brasileira

NP - Nanopartículas

Nb - Nanoboemita

Ns - Nanosílica

PCZ - Potencial de Carga Zero

PET - Politereftalato de Etileno

SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

SC - Santa Catarina

SP - São Paulo

STD - padrão, do inglês standard

TGA ou ATG - Análise Termogravimétrica, do inglês Thermogravimetric Analysis

TS - Especificação técnica, do inglês Technical Specification

UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina

UNESC - Universidade do Extremo Sul Catarinense

USA - Estados Unidos da América, do inglês United States of America

WDXRF- Fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda, do inglês Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence

LISTA DE SÍMBOLOS

HCl – Ácido Clorídrico

HNO₃ – Ácido Nítrico

H₂O – Água

a - alfa

Al₂O₃ - Alumina

NaAlO₂ – Aluminato de sódio

Al - Alumínio

NH₃ - Amônia

Å - Angström

b - beta

Bi - Bismuto

Ca - Cálcio

C - Carbono

cm - centímetro

X – chi

KCl – Cloreto de potássio

Cu - Cobre

cos - cosseno

Cr - Cromo

Δ ou δ - delta

CO₂ - Dióxido de Carbono

η - eta

k_s - fator empírico

Fe - Ferro

P - Fósforo

γ - gama

g - grama

°C - graus Celsius

H - Hidrogênio

Al(OH)₃ - Hidróxido de Alumínio

Fe(OH) - Hidróxido Ferroso

NaOH - Hidróxido de Sódio

KOH - Hidróxido de Potássio

κ - kappa

λ - lambda

Li - Lítio

Mg - Magnésio

Mn - Manganês

Mpa - megaPascal

Hg - Mercúrio

m - metro

μL - microlitro

μm - micrometros

mL - mililitros

mm - milímetro

mV - miliVolt

min – minutos

mol - moles

μ - mu

Nm - nanômetro

Ni - Níquel

NO_3 - Nitrato

N_2 - Nitrogênio

Ω ou ω - ômega

CaO - Óxido de cálcio

Fe_2O_3 - Óxido férrico

MgO - Óxido de magnésio

K_2O - Óxido de potássio

Na_2O - Óxido de sódio

O - Oxigênio

TiO_2 - Dióxido de titânio

Pa - Pascal

Φ ou ϕ - phi

π - pi

K - Potássio

pH - Potencial Hidrogeniônico

Ψ - psi

keV - quilo-elétron-volts

kgf - quilograma-força

kPa - quiloPascal

ρ - rô

s - segundos

Σ ou σ - sigma

SiO₂ - Sílica

SiO₄⁻⁴ - Silicato

Si - Silício

Na - Sódio

t - Temperatura

θ - theta

Ti - Titânio

W - Tungstênio

V - Volt

ξ - xi

Zn – Zinco

Zr - Zircônio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVO	26
2.1 OBJETIVO GERAL	26
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
3.1 O GRÊS PORCELANATO	27
3.1.1 Estruturas dos silicatos.....	29
3.1.2 Argilominerais	33
3.1.3 Feldspatos	40
3.1.4 Sílica.....	43
3.1.5 Composições de massas triaxiais	46
3.1.6 Processo de produção.....	49
3.2 SINTERIZAÇÃO.....	54
3.2.1 Sinterização por fluxo viscoso.....	56
3.2.2 Sinterização de nanomateriais.....	61
3.2.3 Cinética de sinterização.....	63
3.2.3.1 Energia de ativação.....	64
3.2.3.2 Equação de Arrhenius	65
3.2.4 Microestrutura de materiais porcelânicos	66
3.3 DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA.....	70
3.3.1 Fatores que influenciam a deformação piroplástica.....	72
3.3.2 Método de medição da deformação piroplástica.....	80
3.4 NANOCIÊNCIA, NANOTECNOLOGIA E NANOPARTÍCULAS.....	81
3.4.1 Processamento coloidal	86
3.4.3 Nanopartículas de sílica	90
3.4.4 Nanopartículas de boemita.....	92
4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	96
4.1 Teste Tukey.....	99
5 METODOLOGIA	101
5.1 PROCEDIMENTOS PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS.....	106
5.1.1 Potencial zeta	106
5.1.2 Análise de área superficial específica pelo método BET.....	106

5.1.3 Distribuição granulométrica de partículas.....	107
5.1.4 Análise química por fluorescência de raio X	107
5.1.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TG).....	107
5.1.6 Difração de Raios X pelo método RIR Rietveld	108
5.1.7 Composição química da fase vítrea.....	109
5.1.8 Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) e Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED)	109
5.1.8.1 Preparação das amostras	110
5.1.8.2 Realização dos ensaios – MET e SAED	110
5.1.9 Teste de densidade aparente a seco e a queimado	111
5.1.10 Retração de queima	112
5.1.11 Absorção d'água	112
5.1.12 Piroplasticidade por flecha de deformação	113
5.1.13 Diagrama de greseificação	114
5.1.14 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	114
5.1.15 Dilatometria.....	115
5.1.16 Determinação da energia de ativação	115
6 RESULTADOS.....	117
6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS E MATÉRIAS-PRIMAS DA MASSA DE PORCELANATO.....	117
6.1.1 Análise química por fluorescência de raios X - Nanopartículas	117
6.1.2 Análise química por fluorescência de raios X – Matérias-primas da massa de porcelanato.....	118
6.1.3 Difração de Raios X com quantificação de fases pelo método Rietveld	119
6.1.4 Análise da área superficial específica pelo método BET.....	121
6.1.5 Análise pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) e Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED).....	122
6.1.6 Análise potencial zeta.....	127
6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES	128
6.2.1 Potencial Zeta e pH	128
6.2.2 Análise das características físicas das formulações	129
6.2.3 Densidade aparente a seco	130
6.2.4 Densidade aparente a queimado	135

6.2.5 Retração de queima	139
6.2.6 Absorção de água	142
6.2.7 Índice de piroplasticidade a 1190°C	146
6.2.8 Índice de piroplasticidade a 1200°C	149
6.2.9 Índice de piroplasticidade a 1210°C	152
6.2.10 Distribuição granulométrica de partículas e análise de área superficial específica (BET)	159
6.2.11 Difração de raios X pelo método RIR-Rietveld	161
6.2.12 Conclusões parciais.....	166
6.2.13 Considerações para o sequenciamento da fase 3.....	169
6.3 PROVA INDUSTRIAL.....	170
6.3.1 Considerações da prova industrial.....	170
6.3.2 Distribuição granulométrica de partículas e análise de área superficial específica(BET)	172
6.3.3 Teste Tukey – Considerações a respeito da análise das características físicas entre a etapa 2 e 3 do procedimento experimental	174
6.3.4 Teste Tukey – Análise da densidade aparente a seco	174
6.3.5 Teste Tukey – Análise da retração de queima, densidade aparente a queimado, absorção de água e do índice de piroplasticidade.....	178
6.3.6.1 Análise do Diagrama de greseificação	203
6.3.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	213
6.3.9 Análise de custos	214
6.3.10 Conclusões parciais.....	217
7 CONCLUSÃO	219
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	222
REFERÊNCIAS.....	223

1 INTRODUÇÃO

O cenário econômico mundial tem observado nas últimas décadas avanços tecnológicos em várias áreas do conhecimento. No final dos anos 1980, foi introduzido um termo chamado globalização, um processo de integração política, econômica e cultural em escala global marcado pelos avanços nos meios de transporte e comunicação (Hobsbaw, 1995).

Segundo Schwab (2016), a rápida evolução proporcionada pela disseminação e implantação deste conceito nos trouxe para uma nova realidade, a chamada era digital, em que as informações transitam em velocidade instantânea e há comunicação direta entre as pessoas, sem limites de tempo e espaço, estamos falando na quarta revolução industrial ou indústria 4.0.

Grandes inovações tecnológicas estão sendo introduzidos em nossas rotinas, e conceitos como: inteligência artificial, computação quântica, robótica, nanotecnologia, biotecnologia e internet das coisas vão trazer amplitude, velocidade e profundidade nas mudanças ao ramo industrial e sociedade como um todo (Schwab, 2016).

Estes aspectos impulsionam as empresas na busca da modernização tecnológica como estratégia de manutenção da competitividade, aumento dos ganhos financeiros e participação no mercado consumidor. No ramo da produção de revestimentos cerâmicos, o Brasil também convive com esta realidade; e tem se demonstrado um importante *player* dentro do cenário mundial ao longo dos anos.

De acordo com os dados da Anfacer (2021), o setor brasileiro de revestimentos cerâmicos está constituído por 71 empresas e a produção em 2019 foi de 909 milhões de metros quadrados, propiciando ao país ocupar o terceiro lugar no ranking internacional de produção, atrás apenas da China e Índia, respectivamente. Em relação ao mercado de consumo apresenta-se na segunda posição, e posiciona-se atualmente como o sétimo maior país exportador em escala global.

Para que estes números possam ser mantidos e aprimorados empresas brasileiras de revestimentos cerâmicos buscam a otimização de seus processos produtivos através do aprimoramento tecnológico (Leonelli; Manfredini, 1996). Além disto, convivem com algumas situações a destacar, a busca incessante na redução de custos produtivos, incremento de produtividade para potencializar ganhos em

escala, concorrentes altamente competitivos na esfera global e regional, cumprimento de normas nacionais e internacionais em relação ao desempenho dos revestimentos cerâmicos, atendimento a questões sócio ambientais, desenvolvimento de produtos inovadores para novas áreas de aplicação (Emiliani; Emiliani, 1982), e um mercado consumidor exigente e bem informado.

Desta forma, as indústrias cerâmicas têm sido pressionadas a agregar em seus processos e produtos a melhor relação custo x benefício sem esquecer das demandas técnicas que trazem qualidade, inovação e responsabilidade sócio ambiental desejadas simultaneamente pelo cliente.

A partir destas necessidades, no final dos anos 70 (Sánchez *et al.*, 2010) surgiu uma opção de concepção italiana chamada de *gres porcellanato*. Posteriormente este produto foi lançado no Brasil no ano de 1996 pela indústria de revestimentos cerâmicos. Conforme Biffi (1997), o termo faz referência a “*gres*”, que consiste em um material cerâmico com estrutura compacta em toda a extensão de seu corpo, caracterizado por uma fase cristalina imersa em uma fase vítrea predominante, e “*porcellanato*”, que faz referência às características técnicas de um produto que se assemelha à porcelana.

Segundo De Noni (2007), a nomenclatura em língua inglesa normalmente atribuída a este tipo de produto é “*porcelain tile*” ou ainda “*porcelain stoneware*”. Em espanhol usa-se o termo “*gres porcelánico*”. Em qualquer caso a nomenclatura não difere este material de uma porcelana. No Brasil, por forte influência italiana veiculada à campanha publicitária junto ao mercado consumidor, o produto passou a ser conhecido inicialmente como “*gres porcelanato*”. Conforme normas nacionais e internacionais, ABNT NBR ISO 13006:2020 e ISO 13006:1998, respectivamente, uma placa cerâmica pode ser considerada um *gres porcelanato* se possuir um teor de absorção de água menor que 0,5% em ensaio normatizado (ABNT NBR ISO 10545-3:2020).

Este revestimento cerâmico, portanto, trouxe ao mercado consumidor um produto com características técnicas marcantes como: baixa absorção de água, alta resistência mecânica a flexão, alta durabilidade e elevado brilho quando submetido ao processo de polimento. Tornando o material uma excelente resposta técnica para a indústria da construção civil (Oliveira; Hotza, 2011).

O interesse do público viabilizou também uma série de subcategorias de porcelanatos, conforme Sánchez (2018), atualmente, podem ser encontrados produtos esmaltados ou não esmaltados, polidos ou não polidos em pequenos e grandes formatos. Técnicas decorativas diferenciadas também foram desenvolvidas como é o caso da decoração na etapa de conformação por prensagem tipo duplo carregamento, e à aplicação de sais solúveis realizado após a conformação e secagem das peças.

Além disso estas técnicas podem atualmente ser incrementadas com o advento das máquinas digitais para aplicação de tintas em de alta definição expandindo a gama de possibilidades no desenvolvimento de novos produtos. Avanços tecnológicos inseridos ao processo produtivo também têm contribuído para evolução desta tipologia (Sánchez *et al.*, 2018).

Segundo Sánchez *et al.* (2018), novas plantas de produção têm se utilizado de técnicas de conformação diferenciadas propiciando peças em grandes formatos e com espessura reduzida. Um dos motivos é a responsabilidade ambiental envolvida no consumo de matérias primas naturais, além da busca de novas opções de uso para a categoria. Exemplo disso é a incorporação do porcelanato para cobertura de fachadas ventiladas em edificações. Desta forma é atualmente um dos produtos mais bem adaptados as demandas do mercado consumidor, propiciando uma oportunidade ímpar de atributos e escolhas.

Do ponto de vista técnico da composição de massa, Sánchez (2002), diz que o porcelanato é uma mistura triaxial de argila ou caulim (fração plástica), quartzo e feldspato (fração não plástica). São caracterizados por uma matriz vítrea abundante, entre 55 e 75% (Dondi, 2009), com partículas cristalinas dispersas e porosidade total entre 3 e 7% (Manfredini, *et al.* 1995). A fração cristalina é formada normalmente por partículas de quartzo (10 - 30%), mulita (5 - 10%), feldspatos não fundidos (< 5%) (Dondi, 2009).

A fração argilosa tem como principais funções aporte de óxidos de silício e alumínio, que formarão a fase cristalina do material, como exemplo a mulita, além de terem comportamento plástico, facilitando a moldagem das peças e proporcionando a resistência mecânica necessária ao manuseio (Bernardin *et al.*, 2006).

Os feldspatos desenvolvem fase vítrea a baixas temperaturas (sendo o feldspato sódico e potássico os mais utilizados), auxiliando a sinterização, o que resulta em uma porosidade aberta praticamente nula ($<0,5\%$) e pouca porosidade total ($<10\%$). O quartzo uma das estruturas cristalinas da sílica, por ser o componente mineral de maior temperatura de fusão proporciona estabilidade térmica e dimensional (Manfredini *et al.*, 1995).

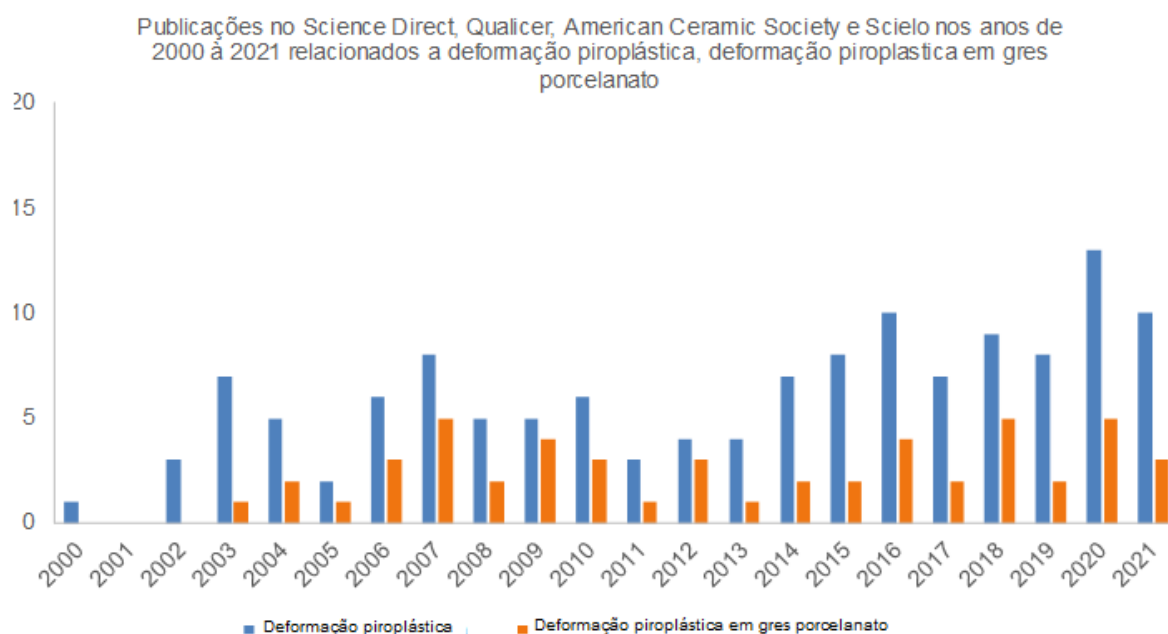
Tanto o quartzo como os feldspatos são materiais que não aportam plasticidade em presença de umidade, eles correspondem à fração de partículas de maior tamanho na mistura, normalmente com tamanhos máximos de até $63\text{ }\mu\text{m}$. Por esta razão, favorecem o empacotamento de partículas durante a etapa de compactação e a saída de água durante a secagem das peças. Além do mais, as partículas cristalinas provenientes desses materiais ou cristalizadas durante sinterização desenvolvem um importante papel reforço da microestrutura (Sánchez, 2002). A etapa de sinterização consiste num tratamento térmico com um aquecimento inicial, seguido de um tempo de permanência a máxima temperatura e finalmente um resfriamento rápido (Delavi, 2016).

Adentrando ainda mais sobre esta etapa do processamento, entre 950°C e 1.000°C ocorre a formação de uma fase líquida que favorece o processo de sinterização (densificação). A partir desta temperatura a peça já não se comporta como um sólido rígido, e se uma tensão mecânica for aplicada ao material ocorre uma deformação permanente chamada deformação piroplástica (Sánchez *et al.*, 2001; Zanelli *et al.*, 2011).

O grau de deformação depende da viscosidade aparente do sistema, e está relacionado à quantidade de fase líquida e sua viscosidade, assim como com a tensão mecânica aplicada. Durante a queima em um típico forno industrial (forno a rolos) a peça deve manter suas características dimensionais enquanto avança através deste equipamento. No entanto, esta característica é cada vez mais difícil de se obter devido às inovações na fabricação de porcelanato já mencionadas, como espessuras reduzidas, formatos muito grandes e ciclos de queima muito rápidos na garantia de uma produtividade elevada. Todos estes componentes têm contribuído para aumentar a incidência desta ocorrência (Zanelli; Dondi; Raimondo, 2003). Portanto a busca de mecanismos para diminuição deste problema torna-se importante pois pode evitar perdas de qualidade dimensional e estética.

Na literatura existem importantes publicações relacionadas a deformação pirolástica em altas temperaturas de óxidos cerâmicos e sobre o mesmo tema em porcelanas de mesa (Buchtel; Carty; Noirot, 2004). Entretanto a aplicação dos ensinamentos no ramo da produção de placas cerâmicas de porcelanato técnico é dificultada, pois a conclusão destes trabalhos é válida para somente para condições e ou materiais específicos (Melchiades *et al.*, 2014). Na Figura 1 verifica-se a exposição do tema frente aos comentários dos referidos autores.

Figura 1 - Publicações no Science Direct, Qualicer, American Ceramic Society e Scielo nos anos de 2000 a 2021 relacionados a deformação pirolástica e deformação pirolástica em gres porcelanato.

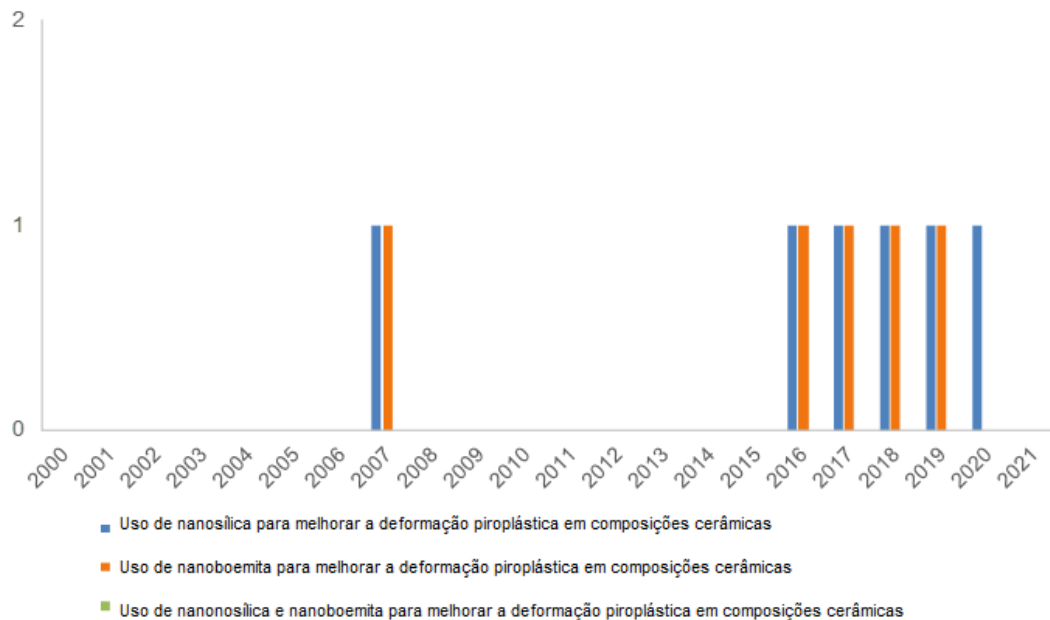


Fonte: Science Direct, Qualicer, American Ceramic Society e Scielo (2021).

Desta forma o objetivo deste trabalho é buscar encontrar mecanismos para reduzir a deformação pirolástica em massas cerâmicas de gres porcelanato através da adição de nanomaterias à base de sílica e boemita em sua composição de massa. Alguns efeitos são desejados: incrementar a formação de mulita, já que as propriedades por ela desenvolvida na etapa de queima podem reforçar a matriz vítrea reduzindo assim este efeito indesejado. Existem também outros aliados neste processo como: efeito do óxido de alumina como agente estabilizador da fase vítrea formada e possível barreira energética de atuação contra o efeito expansivo de porcelanatos em altas temperaturas. Alguns destes fatores são inclusive citados por

alguns autores como Martín-Márquez *et al.* (2009), como mecanismos de um melhor controle desta propriedade. Na bibliografia pesquisada o assunto é escasso, e pode ser constatado na Figura 2. Dentre as pesquisas vale ainda ressaltar que as considerações a respeito do assunto estão em livros, e os artigos não associam a combinação dos dois materiais para usos neste fim (melhoria da propriedade de deformação piropiástica).

Figura 2 - Publicações no Science Direct, Qualicer, American Ceramic Society e Scielo nos anos de 2000 a 2021 relacionados ao uso de nanosílica e nanoboemita para melhorar a deformação piropiástica.



Fonte: Science Direct, Qualicer, American Ceramic Society e Scielo (2021).

De acordo ainda com Chakravorty e Ghosh (1991), quando a caulinita proveniente da fração argilosa da composição de massa é aquecida a 980°C, ela se decompõe para uma fase menor conhecida como espinélio de Si-Al ou mulita cúbica. O espinélio Si-Al e o aluminosilicato amorfo liberados a 980°C da caulinita são duas fontes diferentes de tais ligações Si-O-Al que produzem mulitas em duas formas distintas. O espinélio se transforma rapidamente em mulita primária entre 1150°C e 1250°C, e secundariamente a mulita nucleia e cresce vagarosamente da fase aluminosilicato amorfo. Conforme Schroeder e Guettn (1978), mostraram que a mulita secundária somente se cristaliza através da fusão.

As duas mulitas produzidas através destes dois mecanismos são diferentes. A mulita desenvolvida do espinélio Si-Al, chamada mulita primária, forma

blocos grandes e cristais lamelares, e é de um benefício pequeno para os corpos porcelânicos resistentes. Porém, a mulita cristalizada da fase aluminosilicatos amorfos é chamada de mulita secundária. Estes cristais que são em forma de agulhas, ajudam a reforçar o sistema muito como compósitos de reforço de fibra (Schroeder; Guertin, 1978).

O aluminosilicato amorfo, formado pelas reações entre o feldspato e os minérios de argila fornecem o líquido necessário (Schroeder; Guertin, 1978). O feldspato potássico com base no mesmo autor é o líquido mais efetivo anterior para o crescimento da agulha de mulita. Embora não tenham explicado a razão é aparentemente devido as viscosidades mais altas da fase amorfa rica em potássio comparadas as suas sócias de sódio.

Porém Lundin (1964) traz mais propriedade sobre esta informação; pois comenta que as fases líquidas de viscosidade mais alta são conhecidas por aumentar a nucleação e o crescimento das taxas de cristais de mulita secundária acicular. Inclusive menciona que a formação da fase mulita (e sua distribuição entre a argila e resíduos de feldspatos) é controlada pelas magnitudes relativas das taxas de difusão dos componentes de álcalis e alumina e pela superfície de contato e distância de difusão. Para ressaltar esta afirmação em alguns países da Europa produtores de gres porcelanato, são usadas argilas ilíticas oriundas da Ucrânia e feldspatos potássicos da Turquia que fornecem a massa de porcelanato uma redução no efeito de deformação piroplastica.

Neste aspecto a superfície de contato fornecida pelos materiais nanométricos pode ser um diferencial na formação de mulita, já que o Brasil não existem as mesmas disponibilidades de matérias primas. De acordo com Bernardin *et al.* (2006), as argilas apresentam comportamento relativamente refratário, com temperaturas de sinterização na ordem de 1200°C. Dessa forma faz-se necessária a utilização de matérias-primas complementares, de preferência com características fundentes. Para isso, são utilizados feldspatos que, na presença das argilas, formam uma fase vítrea, reduzindo a temperatura de sinterização necessária para diminuir a porosidade do porcelanato.

No Brasil são muito usados feldspatos sódicos (albita) e alguns feldspatos potássicos (ortoclásio) como agentes fundentes em massas cerâmicas. Estes diminuem a temperatura necessária para densificação dos cerâmicos, inclusive pelo

fato que nossos os ciclos de queima para o porcelanato têm apresentado redução a fim de atender demandas produtivas. (Bernardin *et al.*, 2006). Sendo assim o contexto nanométrico das partículas pode contribuir para a formação de mulita ou até interferir nas quantidades e viscosidades das fases líquidas formadas.

De acordo com Gleiter (1989) o prefixo nano serve para descrever certos materiais e tecnologias que denotam uma ordem de tamanho de 10^{-9}m , e se caracterizam por possuir dimensões compreendidas entre 1 e 100 nm. Devido a estas reduzidas dimensões, os materiais nanométricos são caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces, as quais podem alterar significativamente uma variedade de propriedades físicas e químicas quando comparados aos materiais convencionais.

Nessa escala de tamanho, os materiais apresentam propriedades, antes não observadas quando em tamanho micro ou macroscópico, como por exemplo, a tolerância à temperatura, a variedade de cores, as alterações da reatividade química e a condutividade elétrica (Ferreira; Rangel, 2009). A maior diferença de materiais de uma mesma composição química, de nanomateriais e materiais cujas dimensões estão em escala micrométrica é o aumento da fração do número de átomos na superfície dos nanomateriais, bem como o aumento considerável da área superficial.

Sendo assim, o estudo proposto neste trabalho torna-se importante para buscar compreender que alterações e ou melhorias de propriedades que podem acontecer em uma massa de gres porcelanato com a adição destes nanomateriais. As nanopartículas a base de nanoboemita e sílica disponíveis em meio aquoso, foram introduzidas no percentual de 0 a 5% em peso em uma composição de massa conceitual de gres porcelanato. As composições seguiram um planejamento experimental estatístico por misturas, sendo o primeiro vértice 100% da composição de massa de gres porcelanato, o segundo vértice 5% da nanoboemita e o terceiro vértice 5% da nanosílica. Desta forma o espaço amostral configurou um sistema simplex com centroide (ponto central do experimento) de modelo cúbico. Na sequência foram expostos o objetivo geral e específicos do trabalho.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito da adição de nanomateriais a base de sílica e boemita na deformação piropoplástica de uma formulação de massa de gres porcelanato, e almejou proporcionar após verificação e análise de todos os resultados uma nova opção de redução desta propriedade.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral deste trabalho foram propostos os seguintes objetivo específicos:

- Estudar as propriedades físico químicas das formulações elaboradas;
- Investigar se a adição de nanopartículas de sílica e boemita contribuem ou não na redução do fenômeno de deformação piropoplástica em uma massa de gres porcelanato.
- Através dos resultados obtidos selecionar uma formulação de massa para teste em escala industrial e verificar a performance em relação a diminuição da deformação piropoplástica.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 O GRES PORCELANATO

Conforme Menegazzo *et al.* (2000), após o desenvolvimento da queima rápida (monoqueima) que caracterizou o final dos anos 70 e boa parte dos anos 80, a segunda grande revolução no setor cerâmico deu-se com a concepção do gres porcelanato, contemporâneo ao mesmo período. Até aquele momento utilizavam-se revestimentos para pisos que tivessem uma camada vítrea protegendo e impermeabilizando uma determinada base, sem que se houvesse um apelo estético muito elevado ou alto desempenho em relação ao desgaste (Biffi, 1997).

Segundo Biffi (1997), o produto, portanto, surgiu naquela época com a concepção de criar-se um revestimento impermeável e resistente por toda a extensão de seu corpo e não somente na superfície, reduzindo assim sensivelmente sua absorção de água e desgaste. Tudo isto aliado a um alto nível estético, sendo este orientado pelas formas e cores das pedras naturais. Desde então, a tecnologia evoluiu permitindo novos *designs* e tipos de decoração além de uma gama enorme de cores e imagens.

De acordo com Sánchez *et al.* (2010), o porcelanato é um produto muito compacto, vitrificado por toda a extensão de seu corpo e com porosidade extremamente baixa. Esta baixa porosidade é de grande importância, pois fornece ao material excelentes propriedades como: elevada resistência mecânica (> 45 MPa); baixa absorção d'água ($< 0,5\%$); alta durabilidade e resistência química, tornando versátil seu uso. Pode ser usado por exemplo em pisos e revestimentos expostos ao clima frio, pois resiste bem ao gelo, como também em áreas industriais onde a resistência ao desgaste é primordial e o aspecto higiênico tenha que ser um diferencial.

O processo de produção do gres porcelanato abrange três estágios principais: (1) moagem a úmido e homogeneização das matérias primas, seguida de secagem da suspensão resultante pelo processo de atomização (*spray dryer*); (2) prensagem uniaxial entre 35-45 MPa do pó atomizado contendo entre 5 e 7% de umidade; (3) queima rápida entre 40-60 minutos (frio a frio) com temperatura máxima entre 1180- 1230°C para obtenção da máxima densificação (Sánchez *et al.*, 2010).

Segundo Souza *et al.* (2007), a busca por uma nova estética deu origem a um tipo de acabamento para o produto pós queima chamado de polimento. No processamento do porcelanato temos dois tipos comuns de acabamentos: o chamado porcelanato “natural” e o porcelanato polido. O porcelanato natural não sofre nenhum processo de polimento pós queima; sendo que esta aparência se assemelha muito à de rochas ou pedras encontradas na natureza, como ardósia, mármore ou granito. Este fato caracterizou tal denominação.

Já o processo de polimento é realizado em um equipamento, conhecido como máquina de polimento, dotado de várias cabeças polidoras onde são montados blocos abrasivos, constituídos majoritariamente de matriz cimentícia de oxiclreto de magnésio e partículas duras de carbetto de silício (Souza *et al.*, 2007). Esta robusta máquina quando em contato com as peças em velocidade de rotação controlada, e na presença de água definem o acabamento superficial de alto brilho das placas de porcelanato. No final da linha de polimento existe a opção de retífica das peças a fim de modular o tamanho das mesmas. Isso traz mais uma vantagem ao produto, pois facilita o alinhamento do assentamento e permite juntas muito pequenas trazendo novamente a semelhança com as pedras naturais e um acabamento de alto valor estético (Bittencourt; Benincá, 2002).

Além disso, outro tipo de produto que fez grandes incursões no mercado nacional e internacional nos últimos foi o porcelanato esmaltado polido e não polido. O material tornou-se uma excelente opção a outras cerâmicas esmaltadas pois alia algumas características já citadas do porcelanato, como a baixa absorção de água e a alta resistência mecânica com uma elevada gama estética advinda por exemplo do uso de máquinas digitais para decoração em alta definição (De Noni, 2007).

Alguns autores como Montedo (2005), comentam inclusive que esta tipologia esmaltada pode ser aprimorada com o advento dos vitrocerâmicos, e introduzir inovação no contexto produtivo das placas de porcelanato. Este desenvolvimento em escala industrial poderia trazer ao mesmo tempo um produto com alto desempenho técnico em relação a resistência ao risco, mancharmento e desgaste, além de um agradável efeito estético com custo competitivo. Alguns trabalhos publicados na área de cerâmica de revestimento compactuam a respeito do tema (Leonelli; Manfredini, 1996; Rincón; Romero, 1996; Barbieri *et al.*, 1997).

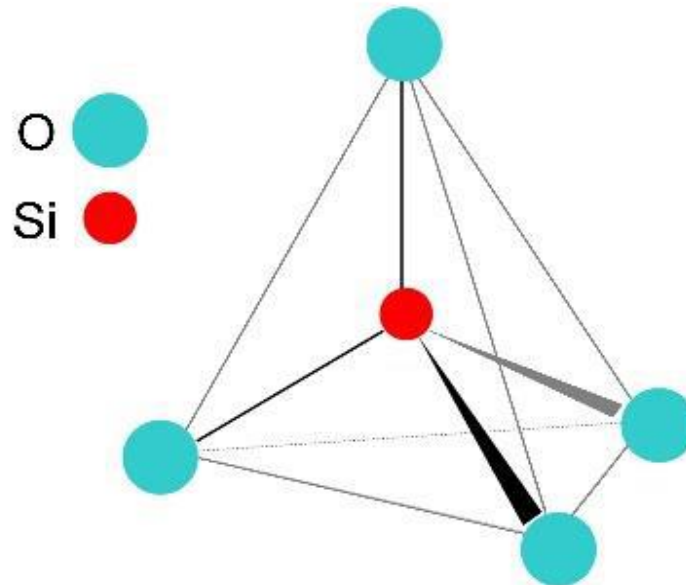
Tudo isto para ressaltar o quão dinâmico e versátil apresenta-se este produto no aspecto produtivo e mercadológico, valorizando ainda mais o estudo sobre a temática desta tese.

3.1.1 Estruturas dos silicatos

Neste capítulo serão abordadas as estruturas básicas que formam as matérias primas cerâmicas usadas em porcelanatos, os silicatos. De acordo com Reed (1995), as características funcionais das matérias primas cerâmicas resultam das propriedades intrínsecas dos minerais constituintes relacionadas com sua composição química e mineralógica.

Conforme Van Vlack (1964), as matérias primas estão classificadas pelo arranjo dos componentes cristalinos do material em relação ao grupo dos silicatos. Embora os silicatos apresentem grande variedade de estrutura, existem alguns aspectos básicos podem ser correlacionados. O entendimento destes aspectos leva à previsão de como cada matéria-prima poderá contribuir para um bom desempenho na formulação de massa no processamento cerâmico. A unidade fundamental dos silicatos consiste em quatro íons O^{2-} posicionados nos vértices de um tetraedro regular. Envolto nesta estrutura está um íon Si^{+4} bem ao centro do tetraedro como é demonstrado na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura fundamental dos silicatos.



Fonte: Gomes *et al.* (2018).

Conforme Klein, Hulburt e Dwight (1993) a união entre os íons é de 50% iônica e 50 % covalente. Esta atração de acordo com Iler (1979), embora ocorra em parte devido à atração de íons de cargas opostas, também acontece pelo compartilhamento de elétrons e a interpenetração de nuvens eletrônicas. De acordo com Bernardin *et al.* (2006), apesar do compartilhamento de elétrons estar presente na estrutura de Si-O, a energia de ligação total do Si^{+4} é distribuída igualmente entre os oxigênios presentes na união. Desta forma cada O^{-2} tem capacidade para ligar-se a outro íon de silício, formando assim grupos de tetraedros de oxigênio compartilhado. Este tipo de ligação é chamado de polimerização. Por intermédio da polimerização das unidades tetraédricas temos origem a diversos grupos de silicatos. Conforme Tabela 1 a seguir extraída da coleção Centro Recherche Ceramich – SITI (1994) temos a classificação dos silicatos segundo o tipo de ligação existente entre os vértices dos tetraedros:

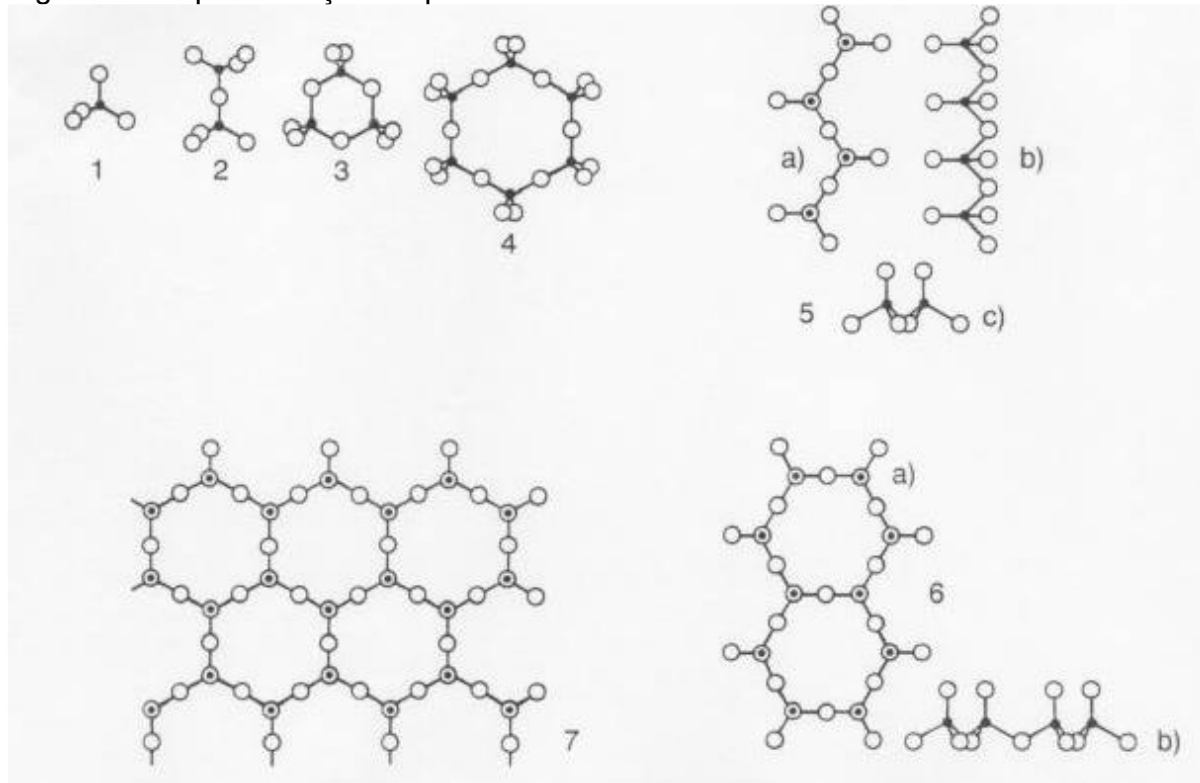
Tabela 1 - Coleção do Centro Ricerche Ceramich - SITI, 1994 Classificação dos silicatos pelo tipo de ligação existente entre os vértices do tetraedros de SiO^{-4} .

Classificação	Característica
Nesosilicatos	Os tetraedros de SiO^{-4} são individualmente ligados apenas através dos cátions
Sorosilicatos	Dois, três, quatro ou seis tetraedros de SiO^{-4} são ligados através dos vértices, resultando unidades individuais, ou nos três últimos casos, anéis fechados (ciclosilicatos) são ligadas á cátions
Inosilicatos	Os tetraedros de SiO^{-4} são ligados em forma de cadeias simples ou duplas ligadas por cátions
Filossilicatos	Os tetraedros de SiO^{-4} são ligados por três vértices com outros tetraedros vizinhos, formando camadas planas
Tectosilicatos	Os tetraedros de SiO^{-4} são ligados formando retículos tridimensionais que podem ou não possuir valência livre

Fonte: Coleção do Centro Ricerche Ceramich – SITI (1994).

Na Figura 4 a seguir pode-se visualizar algumas das estruturas citadas.

Figura 4 - Representação esquemática dos silicatos.



1 - Nesosilicatos, 2 - Sorosilicatos, 3 - Ciclosilicato com anel formado com três membros, 4 - Ciclosilicato com anel formado com seis membros, 5 - Inosilicato formado por cadeia simples a) vista ao longo do eixo a, b) vista ao longo do eixo b, c) vista ao longo do eixo c, 6 - Inosilicato a) vista ao longo do eixo a, b) vista ao longo do eixo b, c) vista ao longo do eixo c, 7 - Silicatos em Camadas ou Filosilicatos.

Fonte: Centro Ricerche Ceramiche SITI (1994).

Alterações destas estruturas provocadas por ações de intemperismo natural ou até processamento sintético, geram novas estruturas com propriedades diferentes. Um exemplo clássico destas alterações envolve as substituições em posições iônicas das cadeias de silicatos catalisadas pelo intemperismo geológico, formando os argilominerais. Porém este intemperismo natural pode não ocorrer para algumas estruturas minerais. Surge então um outro grupo de matéria prima usado na cerâmica; os feldspatos. Esta terminologia se refere a um grupo de minerais de aluminossilicato do tipo AB_4O_8 ($A=Ca, Na, K$ e $B=Al, Si$), com uma relação de Si:Al que variam de 3: 1 a 1: 1 (Lira; Neves, 2013).

Segundo Lira e Neves (2013), eles são amplamente distribuídos em rochas ígneas, que indicam que eles são formados pela cristalização de magma. O intemperismo físico das rochas feldspato por rolamento pode resultar em sedimentos e rochas sedimentares que contêm feldspato. No entanto, esta é uma ocorrência rara, porque na maioria dos ambientes o feldspato tende a ser alterado para outras

substâncias, como as argilas e os argilominerais conforme já comentado. Eles também podem ser encontrados em muitas rochas metamórficas formadas a partir de rochas precursoras que continham os feldspatos e/ou elementos químicos necessários para sua formação. Além disso, os feldspatos ocorrem em veios e em pegmatitos, aparentemente depositados por fluidos e com sedimentos e solos, e que foram provavelmente depositados por águas subterrâneas.

Outra estrutura mineral é a sílica. Conforme Bernardin *et al.* (2006), são materiais que contêm somente silício como cátion, com fórmula química SiO_2 . A fase estável da sílica à temperatura ambiente, conhecida como quartzo- α , é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre. O quartzo- α tem hábito prismático piramidal e pertence ao sistema trigonal. É um importante mineral constituinte das rochas ígneas, metamórficas, gnaisses e xistos. Nas rochas, está associado principalmente com o feldspato e a moscovita; nos filões, com quase toda a série de minerais de veios.

Como neste trabalho foram usados estes três grupos de matérias-primas, será exposto na sequência maiores considerações a respeito de cada uma delas. Elas irão compor o que chamamos de materiais cerâmicos triaxiais (Lee *et al.*, 2007), que são produtos cerâmicos estruturais que formam quantidades elevadas de fase vítrea (acima de 30 %) na etapa de sinterização do material.

3.1.2 Argilominerais

Segundo Santos (1989), argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas. Estas estruturas cristalinas são os chamados filossilicatos e de acordo com Bernardin *et al.* (2006), são as estruturas de argilominerais mais utilizados na indústria cerâmica. Este grupo de silicatos apresenta os tetraedros de SiO_4 ligados por três vértices com outros tetraedros vizinhos formando camadas planas, contínuas e ordenadas de forma hexagonal. Participam também desta estrutura cristalina folhas octaédricas condensadas de hidróxidos de metais tri e divalentes. Desta forma são muitas vezes chamados “silicatos em camadas” (“layer silicates”). As argilas e os caulins são os principais representantes do grupo dos argilominerais e foram as matérias primas utilizadas nas composições de massa cerâmica deste trabalho.

Conforme Barba *et al.* (2002) termo argila faz referência a um material de grão fino que manifesta um comportamento plástico na presença de água e que apresentará endurecimento quando passar pelo processo de secagem ou queima. São advindas de rochas com natureza e origem muito variadas sendo geralmente constituídas por vários minerais.

Mineral é um elemento ou composto químico inorgânico que é normalmente cristalino e que se formou como resultado de um processo geológico, portanto, um mineral tem composição química e propriedades cristalográficas bem definidas (Nickel, 1995). Tais minerais compõe as argilas, e são justamente os argilominerais. Os mais comumente empregados e relevantes para os porcelanatos são a caulinita, a illita e a montmorilonita. Outros argilominerais podem ser as haloisitas, talco, pirofilita e mica. A seguir a Tabela 2 com alguns dos principais tipos de argilominerais e sua respectiva fórmula química ideal (Reed, 1995).

Tabela 2 - Exemplos de matérias-primas cerâmicas.

Mineral	Fórmula Química Ideal
Caulinita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Haloisita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Talco	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Pirofilita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$
Montmorilonita	$(\text{Al}_{1.67}\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_{0.33})(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$
Mica	$(\text{Si}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$
Ilita	$\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x\text{K}_{1-x-y}(\text{Si}_{1.5-y}\text{Al}_{0.5+y}\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$

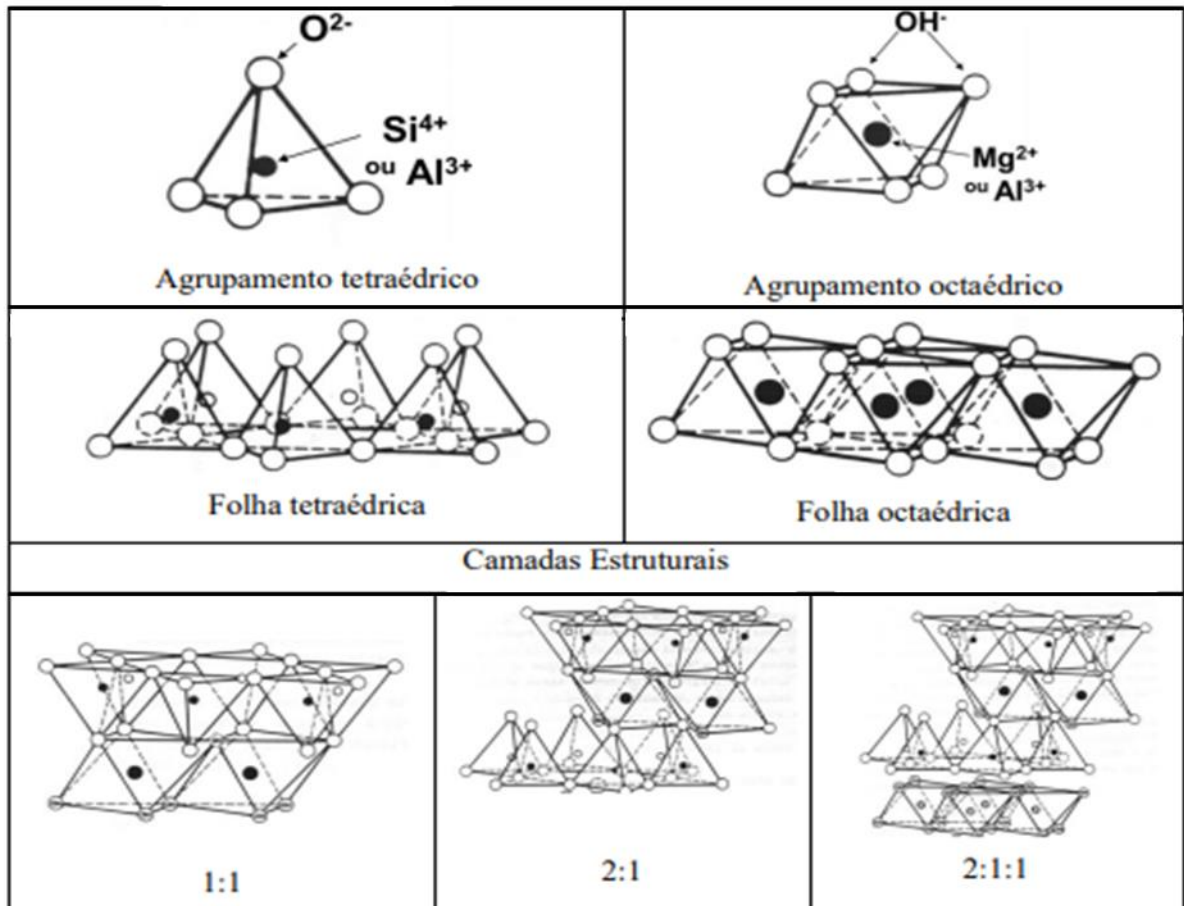
Fonte: Reed (1995).

Segundo a nomenclatura recomendada pela “*Association Internationale pour l’Étude des Argiles*” (Gomes, 1986; Jeremias, 1991), os argilominerais são constituídos pelo agrupamento de átomos na forma de folhas, que se combinam em camadas. O conjunto de camadas estruturais básicas e dos espaços inter-camadas que se repetem, são denominados de unidades estruturais (Figura 5). Desta forma, a estrutura dos argilominerais resulta da combinação do empilhamento das folhas de tetraedros de silício e de octaedros de alumínio ou magnésio

De acordo com Vieira, Santos e Santos (2007) a partir desta orientação podemos considerar a combinação de uma ou mais unidades estruturais tetraédricas (T) e octaédricas (O) originando e algumas estruturas básicas destes minerais e correlacionáveis com o exposto na Tabela anterior:

- tipo 1:1 ou T-O com espaçamento basal de 7 Å;
- tipo 2:1 ou T-O-T com espaçamento basal de 10 Å;
- tipo 2:1:1 ou T-O-T+T com espaçamento basal de 14 Å.

Figura 5 - Unidades estruturais dos argilominerais.



Fonte: Adaptado de Grim (1958) e Gomes (1986).

Nas estruturas 1:1, está o grupo da caulinita e haloisita, nas estruturas 2:1 estão os grupos do talco, pirofilita, ilitas, micas e montmorilonita por exemplo. E nas estruturas 2:1:1, temos a clorita não tão abundante em relação aos outros argilominerais. Embora a argila possa ser formada por um único argilomineral, geralmente é encontrada na natureza misturada com outros minerais não argilosos, comumente denominados de minerais acessórios. Dentre os minerais acessórios que constituem as argilas podem ser encontrados: quartzo, feldspatos, minerais de ferro, micas, carbonatos, sulfatos e fluoretos (Barba *et al.*, 2002).

Além destes, é comum encontrar materiais orgânicos decompostos, geralmente na forma de lignitos. A natureza dos minerais acessórios, bem como a

proporção em que os mesmos ocorrem nas argilas, afeta características como: plasticidade, comportamento reológico, cor de queima, fusibilidade, coeficiente de dilatação térmica, entre outros. Os grupos fundamentais com os quais são constituídos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais são tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de hidroxila ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , podendo ocorrer certo grau de substituição isomórfica (Santos, 1975).

Com relação a granulometria há uma tendência dos argilominerais concentrarem-se na fração de diâmetro inferior a $2\text{ }\mu\text{m}$, já os minerais acessórios raramente atingem essa granulometria. Os tamanhos e formatos das partículas dos argilominerais (placas poliédricas de espessuras reduzidas em relação ao comprimento e largura) são responsáveis pelo desenvolvimento da plasticidade na presença de água, que é resultante das forças de capilaridade e ação lubrificante da água entre as partículas, facilitando o deslizamento das placas umas sobre as outras (Barba *et al.*, 2002; Worral, 1968).

A grande maioria do suprimento de argilas para a indústria cerâmica no Brasil advém de depósitos sedimentares, isto é, sofreram a ação de agentes transportadores como água, vento, gravidade, etc. Durante o processo de remoção do ponto de origem e deposição em outro lugar como baixadas alagáveis e fundo de lagos e mares, recebem influências do clima, pH do meio, variação do ambiente, da circulação de água e também de microrganismos dos solos. Assim, o tipo de argilomineral formado depende tanto da composição da rocha mãe, quanto da composição química da água de lixiviação e das outras influências do meio. Nesse ambiente, não é rara a presença de íons de ferro contidos na água de laterização, causando o enriquecimento das argilas com esse elemento (Abreu, 1973).

As argilas são utilizadas na fabricação de revestimentos cerâmicos para geração de plasticidade na conformação; resistência mecânica no material não sinterizado, e resistência à deformação, quando fusões parciais ocorrem durante a sinterização. Porém seu uso em formulações de massa de porcelanato torna-se muitas vezes limitada em função dos teores de óxidos cromóforos (Fe_2O_3 e TiO_2) que geralmente acompanham estas matérias-primas e influenciam a cor de queima do produto. Em geral, na fabricação de porcelanatos são utilizadas argilas de naturezas caulinitas ou ilíticas, sendo que as últimas são preferíveis em virtude da maior

plasticidade e fusibilidade durante a queima, requisitos importantes para composições de produtos de elevados graus de vitrificação como os porcelanatos (Barba *et al.*, 2002).

Ainda dentro do espectro dos argilominerais temos os caulins. Conforme Grim (1958) caulim é uma rocha de granulometria fina constituída principalmente por caulinita, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca. Complementa esta denominação de acordo com Luz e Lins (2005), no qual cita que é um argilomineral de composição química teórica de 39,54% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O , e que devido as suas características de alvura e granulometria é utilizado, principalmente, na indústria de papel e, secundariamente, na indústria química e cerâmica. No entanto, pequenas variações podem ser observadas em sua composição. Além da caulinita, podem ocorrer, no mesmo depósito, outros minerais como haloisita, metahaloisita, diquita e nacrita, que apresentam composição química muito similar, porém com diferenças estruturais importantes. A haloisita por exemplo é um polimorfo da caulinita, com sistema diferente de cristalização.

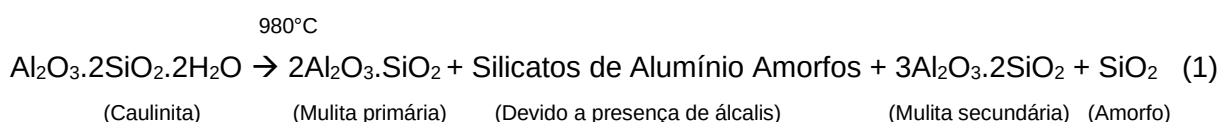
Normalmente, a caulinita apresenta partículas hexagonais, enquanto a haloisita aparece com hábito tubular (Santos, 1975). Para certas aplicações cerâmicas, a presença da haloisita pode ser benéfica; no entanto, em outras, como na indústria de papel, é extremamente prejudicial para a viscosidade do caulim. Outras participações na composição do caulim podem incluir: quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, illita, moscovita, biotita, clorita, gibsita, feldspato, anatásio, pirita e haloisita que também podem prejudicar a qualidade do caulim, afetando propriedades importantes como: brancura, a viscosidade e a abrasividade.

Do ponto de vista geológico, os depósitos de caulim podem ser classificados em duas grandes categorias conforme suas origens: primários e secundários. Os depósitos primários são classificados em intemperizados, hidrotermais e solfataras (Luz; Lins, 2005). Os primeiros ocorrem em regiões de climas tropicais, quentes e úmidos, onde as condições físico-químicas são propícias às alterações dos feldspatos e/ou outros aluminossilicatos presentes em rochas graníticas e metamórficas. Os caulins do tipo hidrotermal têm sua origem a partir de fluidos quentes em circulação no interior da crosta. Os granitos são as rochas geradoras mais comuns. Os depósitos de caulins do tipo solfatara, resultam da ação de emanções vulcânicas ácidas, formadas de vapores de água ricos em enxofre. Os

depósitos secundários de caulim são formados pela deposição de caulim na forma de sedimentos em ambientes lacustres, lagunares ou deltaicos. Estes sedimentos são normalmente resultantes da desagregação e alteração de rochas preexistentes nas áreas fornecedoras. Este tipo de depósito é responsável por mais de 93% das reservas de caulim conhecidas no Brasil. Mesmo com esta predominância sedimentar, geralmente os caulins possuem partículas relativamente grosseiras quando comparados com as argilas, de modo que contribuem de maneira pouco efetiva para a plasticidade das massas e geralmente requerem a presença das próprias argilas para assegurar a conformação e resistência mecânica do material cerâmico compactado a verde (Norton, 1983; Pavlov; Meshcheryakova, 1983; Barba *et al.*, 2002).

Mesmo assim tem uma grande importância para massas cerâmicas porcelânicas, pois além de conferir brancura a composição, a caulinita presente no caulim quando aquecida a 980°C se decompõe inicialmente em uma fase menor conhecida como espinélio de Si-Al que irá gerar mulita cúbica (primária) a partir da evolução da etapa de queima (1150°C), uma fase de aluminosilicato amorfo devido a presença de álcalis geralmente advindo dos feldspatos participantes da formulação de massa de porcelanato que irá gerar uma fase minoritária de mulita ortorrômbica (secundária) a partir de 1200°C e fracamente cristalina; e SiO₂ amorfo. A seguir é demonstrado a partir da Equação 1 (Chakravorty; Ghosh, 1991) a geração destes componentes:

Equação 1:



O espinélio Si-Al e o aluminosilicato amorfos liberados a 980°C da caulinita são duas fontes diferentes para formação de mulita. Descrevemos os processo em duas etapas:

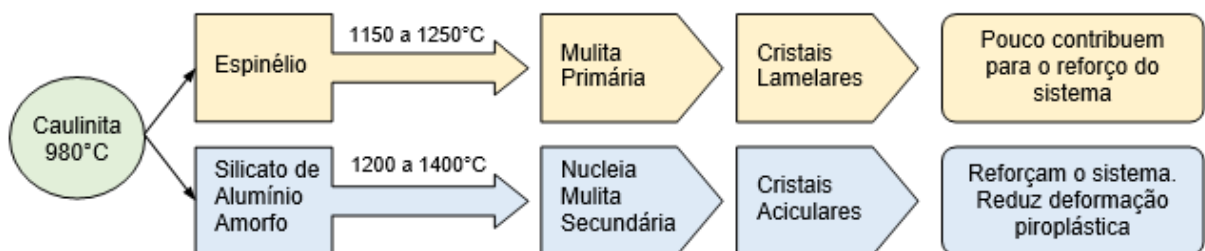
Etapa 1: O espinélio se transforma rapidamente em mulita primária entre 1150°C e 1250°C, forma blocos grandes e críticos lamelares, e apresenta um benefício pequeno para os corpos porcelânicos resistentes (Chakravorty; Ghosh, 1991). Esta

mulita conforme Lu *et al.* (2004) contém proporções alumina:sílica de na ordem 2:1 com a seguinte fórmula química $2\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$.

Etapa 2: A nucleação da fase amorfa sílico-aluminosa pode começar a acontecer conforme Liu *et al.* (1994) na temperatura entre 1200°C e vai até 1400°C (Chakravorty; Ghosh, 1991; Gerotto *et al.*, 2000). Através da fase de alumino silicato amorfa desenvolvida e favorecida pela presença de álcalis, uma fração de mulita secundária forma-se a partir da cristalização de parte da fase líquida gerada. Apresentando-se sob a forma de cristais aciculares/fibrosos cuja cinética depende da difusão atômica no interior da fase líquida.

Essa mulita segundo Lu *et al.* (2004) contém proporções alumina: sílica na ordem de 3:2 com a seguinte fórmula química $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$. De acordo com De Noni (2007) esta secundária estrutura, atua como esqueleto para a peça cerâmica de gres porcelanato, além de contribuir para o aumento da resistência mecânica e redução da deformação piropilástica durante o processo de sinterização. A Figura 6 abaixo auxilia na compreensão do tema.

Figura 6 - Etapas de formação da mulita primária e secundária.



Fonte: Adaptado de Chakravorty e Ghosh (1991).

Conforme Chakravorty e Ghosh (1991) a proporção das quatro fases mencionadas anteriormente a partir da decomposição da caulinita segue os percentuais:

- a) espinélio Si-Al (ou mulita cúbica) → 25 – 35 %;
- b) mulita ortorrômbica (fracamente cristalizada), fase minoritária → 4-6 %;
- c) fase sílico-aluminosa (amorfa) → 30 – 40 %-p;
- d) SiO_2 amorfa → 35 – 37 %.

Na etapa 2, um excedente de SiO_2 encontra-se na forma amorfa, podendo diminuir a possibilidade de formação de mulita secundária já que a proporção estequiométrica ideal desta fase corresponde a 71,8% de Al_2O_3 e 28,2% de SiO_2 (Risbud; Pask, 1978; Aksay *et al.*, 2012). Portanto o óxido de alumínio presente na caulinita é de importância fundamental para este processo e pode ser incrementado se for adicionado mais caulim a composição cerâmica.

3.1.3 Feldspatos

O nome feldspato tem sua origem no alemão *Feld* (campo) e *Spath* (pedra), ou seja, pedra do campo (Machado *et al.*, 2000). Refere-se a um grupo de minerais de aluminossilicato do tipo AB_4O_8 ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ba}$ e $\text{B}=\text{Al}, \text{Si}$), com uma relação de $\text{Si}:\text{Al}$ que variam de 3:1 a 1:1. É o grupo mineral mais abundante na natureza, correspondendo a cerca de 60% da crosta terrestre (DNPM, 2014). São encontrados em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo que os pegmatitos graníticos são uma das principais fontes dos minerais deste grupo (Tavares *et al.*, 2005).

O grupo mineral do feldspato pertence à classe os tectossilicatos. Os tectossilicatos são minerais formados por uma estrutura tridimensional de tetraedros de SiO_4 ligados, onde todos os íons de oxigênio de cada tetraedro são compartilhados com os tetraedros vizinhos (Dana, 1970).

Os feldspatos são divididos em três grandes grupos: feldspatos potássicos (ortoclásio, microclina, sanidina, adulária), feldspato de bário com raras ocorrências (celsiana) e o feldspato calco-sódico (plagioclásio, este por sua vez é formado pela associação da albita, um feldspato sódico, com a anortita, que é um feldspato cálcico (Segemar, 2000). A Figura 7 mostra os feldspatos potássicos e calco-sódicos. E a Tabela 3 mostra a série dos plagioclásios.

Figura 7 - Feldspatos potássicos e calco-sódicos.



Fonte: Segemar (2000).

Tabela 3 - Série dos plagioclásios.

Plagioclásio	% Albita	% Anortita
Albita ($\text{Na}_{1-0,9}, \text{Ca}_{0-0,1}\text{Al}(\text{Al}_{0-0,1}, \text{Si}_{1-0,9})\text{Si}_2\text{O}_8$)	100 – 90	0 – 10
Oligoclásio ($\text{Ca}, \text{Na}\text{Al}(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_8$)	90 – 70	0 – 30
Andesina ($\text{Na}_{0,7-0,5}, \text{Ca}_{0,3-0,5}\text{Al}(\text{Al}_{0,3-0,5}, \text{Si}_{0,7-0,5})\text{Si}_2\text{O}_8$)	70 – 50	30 – 50
Labradorita ($\text{Na}_{1-0,9}, \text{Ca}_{0-0,1}\text{Al}(\text{Al}_{0-0,1}, \text{Si}_{1-0,9})\text{Si}_2\text{O}_8$)	50 – 30	50 – 70
Bitownita ($\text{Na}_{0,3-0,1}, \text{Ca}_{0,7-0,9}\text{Al}(\text{Al}_{0,7-0,9}, \text{Si}_{0,3-0,1})\text{Si}_2\text{O}_8$)	30 – 10	70 – 90
Anortita ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)(\text{Na}_{0,1-0}, \text{Ca}_{0,9-1})\text{Al}(\text{Al}_{0,9-1}, \text{Si}_{0,1-0})\text{Si}_2\text{O}_8$)	10 – 0	90 – 100

Fonte: Segemar (2000).

Há ainda um grupo de minerais quimicamente semelhantes aos feldspatos, denominados de feldspatóides e que contém uma menor quantidade de sílica. Os feldspatóides são aluminossilicatos de potássio, sódio e cálcio, como elementos principais, porém com menores quantidades de outros íons. Os feldspatóides possuem cerca de dois terços de sílica existente nos feldspatos alcalinos e, por isso, tendem a formar soluções ricas em álcalis (sódio e potássio) e pobres em sílica (Dana, 1970).

Os feldspatóides mais frequentes são a leucita (KAlSi_2O_6) e a nefelina ($\text{Na}, \text{K}\text{AlSiO}_4$). Os feldspatóides sodalita e lazurita são raros. A nefelina é a espécie mais comum dos feldspatóides, podendo ocorrer em rochas ígneas, tanto plutônicas quanto vulcânicas (Segemar, 2000).

Em relação ao uso em revestimentos cerâmicos tipo gres porcelanato os feldspatos mais utilizados normalmente são os sódicos ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) e

potássicos ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) por apresentarem os óxidos mais eficientes para promover a formação de fase líquida. Enquanto o K_2O forma eutéticos em temperaturas mais baixas, o Na_2O é o responsável por valores de viscosidade menores (Riella; Franjndlich; Durazzo, 2002).

Suas utilizações são muito em função de que as argilas presentes nas composições de massa apresentam comportamento relativamente refratário com temperaturas de sinterização na ordem de $1200^\circ C$, dessa forma faz-se necessária a utilização de matérias-primas complementares, de preferência com características fundentes. Estes diminuem a temperatura necessária para densificação dos corpos cerâmicos (Bernardin *et al.*, 2006). As fases líquidas formadas preenchem as cavidades do corpo cerâmico, dependendo da sua viscosidade, eliminando assim a porosidade (Worrall, 1968).

Os carbonáticos tipo anortita ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), não são difundidos devido a sua elevada refratariedade. Existem ainda inserções de outros óxidos, como o lítio por exemplo em feldspatos sódicos que podem inclusive potencializar a sua fusibilidade. Sendo que o ponto de fusão dos feldspatos pode variar de acordo com o percentual do teor de sílica e álcalis presente no mesmo, podendo ir da faixa de $1.100^\circ C$ a $1.500^\circ C$ (ABC, 1994).

Os feldspatos são geralmente matérias-primas mais caras em relação as argilas e caulins e são utilizadas em percentuais que variam entre 30 e 60%. No Brasil, a extração ocorre em pequenas minas ou catas geralmente distantes dos centros ceramistas e, apesar de apresentarem alta pureza química e mineralógica, as composições podem variar resultando em falta de constância química e mineralógica entre lotes (Motta; Cabral; Tanno, 1998).

Vários materiais podem ser utilizados para diminuir a porcentagem de feldspato na composição ou a temperatura ótima de queima, como talco, calcita, dolomita e diopsídio. Estes minerais formam eutéticos de baixo ponto de fusão juntamente com os feldspatos, possibilitando a queima em ciclos rápidos com menor custo de fabricação e economia energética (Barba *et al.*, 2002). No Brasil, os filitos vêm sendo utilizados como fundentes substituindo os feldspatos como fonte de sódio e potássio devido a disponibilidade e proximidade das reservas de alguns centros produtores, podendo compor até 50% de massas cerâmicas de processo via úmida.

Filito é uma rocha metassedimentar muito fina constituída basicamente de sericita (mica muscovita finamente dividida), caulinita e quartzo e apresenta conteúdo de álcalis da ordem de 7%, dando-lhe características fundentes. Devido a sua natureza química e mineralógica, apresenta propriedades dos materiais plásticos e não plásticos (Motta; Cabral; Tanno, 1998). Entretanto, os filitos em geral são acompanhados por teores relativamente elevados de Fe_2O_3 (em geral superiores a 2,0%), o que limita significativamente sua utilização em massas de porcelanatos não esmaltados, onde a cor de queima clara é um requisito fundamental para o produto acabado (Melchiades, 2011).

3.1.4 Sílica

A crosta terrestre é composta de 27,7% de silício. Nela, somente o átomo de oxigênio é mais abundante. O silício é um sólido duro, de cor cinza escuro, apresentando certo brilho metálico. Do latim, *silex* ou *silicis*, que quer dizer “pedra dura”, o silício só ocorre se combinado. O composto químico mais abundante na crosta terrestre combinado com o oxigênio é a sílica (SiO_2), já com o oxigênio e outros elementos forma os chamados silicatos como visto nos capítulos anteriores (Peixoto, 2001). A designação “sílica” é utilizada como uma conveniente abreviação para dióxido de silício, seja na forma cristalina, amorfa, e hidratada, ou na forma hidroxilada (Schleier; Galites; Ferreira, 2014), também designada como “silanol”, “siloxanol” ou “silicol”.

Segundo Papirer (2000), atribui a elevada resistência térmica da sílica à interação entre os dois elétrons p desemparelhados nos orbitais 2py e 2pz do oxigênio e o orbital d vazio do silício, resultando em ligações de caráter π , que sobrepostas adequadamente às ligações σ , produzem o aumento de energia de todas as ligações Si-O. A sílica apresenta-se em unidades tetraédricas (SiO_4), constituídas de 1 átomo de silício rodeado por 4 átomos de oxigênio o que lhes dá uma carga total possível de - 4 (Chaves *et al.*, 2009).

A coordenação tetraédrica é possível quando o valor da relação dos raios do cátion e do ânion varia de 0,225 a 0,414. Ou seja, a relação dos raios dita qual o número de ânions que podem ajustar-se em torno do cátion. Nesse caso, a sílica tem raio de 0,40 Å, o oxigênio de 1,40 Å e a razão entre os raios Si:O é de

aproximadamente 0,29 Å, confirmando o seu tipo de coordenação (Machado; Araújo, 2006). Essa estrutura permite a formação de uma rede cristalina tridimensional através do compartilhamento dos oxigênios com grupos vizinhos. A razão fundamental dessa capacidade que o tetraedro de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tem de se ligar a outros tetraedros de maneiras tão diferentes é o fato de que a valência eletrostática (medida da força da ligação que contribui para unir um determinado cátion a um ânion) entre o $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e o oxigênio é = 1 (Dutrow; Klein, 2012). Esse valor é exatamente a metade da força de ligação do íon oxigênio. Consequentemente, o tetraedro de silício pode ligar-se por meio de um oxigênio através de uma "ponte" a outro tetraedro, dando-se origem a uma grande variedade de estruturas (Machado; Araújo, 2006).

A sílica é única entre os compostos naturais e artificiais devido a uma grande variedade de modificações. Os ângulos de Si-O-Si não são rígidos, mas têm uma flexibilidade considerável devido à sua grande capacidade de sofrer alterações térmicas e à diferente orientação dos cinco orbitais 3d do silício, resultando na formação de ligações π para qualquer localização espacial dos átomos de oxigênio. Esta característica parece explicar o grande número de modificações polimórficas de sílica com diferentes tipos de empacotamento de tetraedros SiO_4 (Schmelzer; Polyakova, 2014; Ribeiro, 2010). Dessa forma, Sosman (1965), classificou como fase, cada um dos estados físicos da sílica cristalina em função das sucessivas mudanças de temperatura.

Segundo Vlach (2002), o quartzo, a tridimita e a cristobalita apresentam cada qual um polimorfo de alta temperatura, designado convencionalmente pela letra grega " β " (ou com a adjetivação de alta, significando alta temperatura) e outro de baixa temperatura designado pela letra " α " (exemplo: quartzo α ou quartzo de baixa e quartzo de alta ou quartzo β ; tridimita β ou tridimita de alta etc.). O processo de transformação que relaciona as fases de altas e baixas temperaturas β e α é denominado polimorfismo de deslocamento e corresponde tão somente à reorientação espacial das ligações químicas e às unidades tetraédricas.

Não envolve rompimento de qualquer ligação química na estrutura cristalina original e, como consequência, emprega quantidades pequenas de energia, sendo muito facilmente reversível. A transformação polimórfica ocorre quase instantaneamente, e completamente, ou seja, em toda a estrutura, em temperaturas

bem definidas denominadas temperaturas de inversão, típicas em cada caso (Vlach, 2002).

O quartzo é bastante difundido na crosta terrestre, encontrando-se em veios ou bolsões de rochas sedimentares (arenitos, folhelhos e calcários), em diques pegmatíticos e em depósitos secundários originados destes. Ele é um composto químico de pureza quase completa, podendo conter traços de lítio, sódio, potássio, alumínio, ferro férrico, manganês bivalente e titânio, possuindo propriedades físicas constantes. A fórmula química do quartzo é SiO_2 com composição química teórica de 46,7% de Si e 53,3% de O (Dana, 1970), sendo estável termodinamicamente até os 870°C.

A tridimita é um polimorfo da sílica de alta temperatura. Assim, é comumente encontrada em rochas ígneas que foram arrefecidas rapidamente às temperaturas da superfície, impedindo sua transformação (Gomes *et al.*, 2011). Devido a isso, é encontrada principalmente em rochas vulcânicas siliciosas como riólitos (Nelson, 2014). Entre 870 e 1470 °C é estável termodinamicamente.

A cristobalita β é estável a partir de 1470 °C, até fundir-se em 1713 °C. Acima desta temperatura, a sílica funde-se e torna-se um vidro (ABC, 1994). Pode coexistir de maneira metaestável com o quartzo e com a tridimita de 200-275 °C, temperatura em que é convertida para a cristobalita α , a qual, por sua vez, pode ocorrer metaestavelmente até a temperatura atmosférica (Silva *et al.*, 2009).

A sílica vítrea é um material amorfo proveniente do derretimento da sílica que ao resfriar-se rapidamente adquire uma organização randômica do tetraedro (NSG, 2021). Esse vidro especial feito de quartzo fundido é insumo essencial para indústrias de alta tecnologia, como a de informática e de painéis de energia solar, além de ser componente fundamental em equipamentos científicos, como espectrômetros e lâmpadas ultravioleta (Orsi, 2013).

Dentre este polimorfismo e fase vítrea amorfa mencionada, o quartzo é o mais utilizado nas formulações de massa de gres porcelanato, aumentando geralmente a estabilidade térmica do produto na etapa de queima. Contudo, ao adicionar-se sílica a massa, deve-se considerar o fenômeno de transformação que acontece com a mesma no seu aquecimento na temperatura de 573°C quando passa do estado cristalino alfa para beta, com um sensível aumento de volume. No resfriamento ocorre a mesma transformação, porém com a diminuição de volume.

Portanto os ciclos de queima devem ser adequados ao tipo de massa utilizada, para que não ocorram trincas e quebras com o produto (Farias, 2008).

Outras funções conforme Barba *et al.* (2002) englobam: redução da plasticidade, diminuição da retração de secagem e de queima, aumento da permeabilidade, diminuição do tempo de secagem, diminuição da resistência mecânica antes e após a queima, aumento de refratariedade e aumento do coeficiente de dilatação térmica. Geralmente o quartzo já está incorporado a outros minerais (argilas, feldspatos, filitos), mas também pode ser adicionada a massa como matéria-prima separada.

A distribuição de tamanho das partículas do quartzo determina seu comportamento durante a queima, podendo permanecer inerte ou dissolver-se parcialmente nas fases líquidas formadas pelos feldspatos. Quando participa da fusão com os feldspatos, isto é, quando o quartzo é incorporado as fases líquidas durante a sinterização, aumenta a viscosidade. Quando não participa das reações constitui a matriz base de fases cristalinas presentes no produto acabado (Stathis *et al.*, 2004; De Noni *et al.*, 2009).

3.1.5 Composições de massas triaxiais

As composições das massas utilizadas para a fabricação de gres porcelanato derivam do sistema triaxial das tradicionais composições utilizadas para a fabricação de porcelanas e exigem uma adaptação da formulação em virtude das particularidades das matérias-primas de cada região (Oliveira; Hotza, 1998). Como exemplo a alumina pode substituir o quartzo no intuito de incrementar as propriedades mecânicas do corpo queimado. O feldspato pode ser substituído por outros agentes fundentes como o filito, nefelina, entre outros. Além disso, algumas matérias-primas secundárias podem ser incorporadas a massa auxiliando no processo na obtenção de algumas propriedades técnicas como brancura por exemplo (Sánchez *et al.*, 2010).

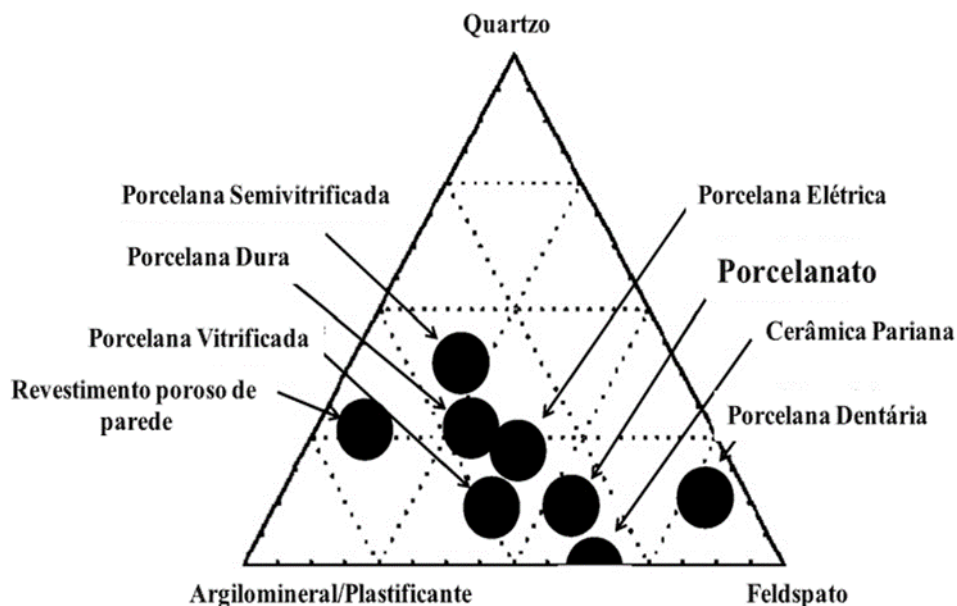
Mesmo assim sua base de partida constitui uma mistura de argilominerais, feldspatos e quartzo. A fração argilomineral aporta plasticidade em presença de umidade, resistência mecânica a seco das peças, forma mulita e fase vítrea durante a queima. A illita é um argilomineral que possui as características citadas anteriormente. O óxido de potássio (K_2O) presente nesta fase age como modificador

de rede, agindo como fundente e um mineralizador para fase mulita (Lee *et al.*, 2007). Os feldspatos são os principais formadores de fase vítrea que acelera a sinterização.

O talco também é utilizado na produção de materiais cerâmicos com a finalidade de aumentar o conteúdo de vidro e reduzir a temperatura de queima (Bernardin *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2007).

O quartzo, por ser o componente mineral de maior temperatura de fusão, auxilia na estabilidade térmica e dimensional (Lee *et al.*, 2007). Tanto o quartzo como os feldspatos são materiais que não aportam plasticidade em presença de umidade. Eles correspondem à fração de partículas de maior tamanho na mistura, normalmente com tamanhos em torno de 60-70 μm . Por esta razão, favorecem o empacotamento de partículas durante a etapa de compactação e a saída de água durante a secagem das peças. Além do mais, as partículas cristalinas provenientes desses materiais ou cristalizadas durante a queima desenvolvem um importante papel no reforço da microestrutura (De Noni, 2007). Em função dos materiais que o compõem, o porcelanato, portanto, pode ser enquadrado na classe dos materiais cerâmicos triaxiais conforme a Figura 8.

Figura 8 - Diagrama de composições de produtos cerâmicos triaxiais em comparação com a composição do porcelanato.



Fonte: De Noni (2007, p.20).

No aspecto prático a faixa dos teores normalmente utilizados em uma composição típica de porcelanatos não esmaltados e esmaltados é demonstrada na Tabela 4.

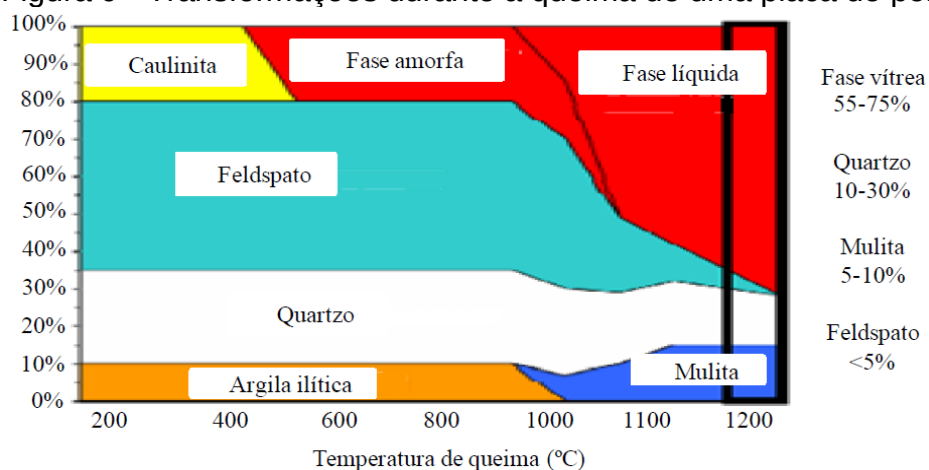
Tabela 4 - Faixa de teores das matérias-primas utilizadas para a fabricação de porcelanatos não esmaltados e esmaltados.

Matérias primas	Porcelanato não esmaltado	Porcelanato esmaltado
Argilas	20 - 40	20 - 40
Caulim	15 - 30	0 - 15
Quartzo	0 - 5	0 - 10
Feldspato	30 - 50	15 - 50
Silicato de Zircônio	0 - 5	0
Filitos	0 - 5	20 - 50
Talco	0 - 3	0 - 3

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Em relação às transformações que acontecem na etapa da queima e as fases resultante derivadas da mistura destes componentes, a Figura 9 apresenta mais propriedade sobre o tema. As matérias-primas que continham minerais alcalinos, ilita e feldspato produzem fase líquida. Com o aumento da temperatura ocorre a diminuição da viscosidade, reduzindo assim progressivamente a porosidade por força de capilaridade. O quartzo se dissolve parcialmente na fase líquida e uma nova fase cristalina se forma, a mulita (Sánchez *et al.*, 2001). A estrutura resultante das transformações é uma fase vítrea abundante com partículas cristalinas de quartzo e mulita que não se dissolveram, restando ainda feldspato não fundido totalmente.

Figura 9 - Transformações durante a queima de uma placa de porcelanato.



Fonte: Dondi (2009).

3.1.6 Processo de produção

Em virtude das excelentes propriedades tecnológicas dos revestimentos cerâmicos, a produção industrial desses materiais vem aumentando nos últimos anos. 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. Atualmente o gres porcelanato é o produto mais demandado para superfícies de pisos, e está sendo incorporado em outras aplicações, como fachadas ventiladas (Sánchez *et al.*, 2010).

Entende-se por fachada ventilada a superfície vertical de um edifício composta pelos seguintes constituintes: o revestimento ou camada exterior; uma subestrutura auxiliar que suporta o revestimento, uma cavidade ou caixa de ar incorporando eventualmente o isolamento térmico (Camposinos, 2007). A Figura 10 exemplifica o tema exposto.

Figura 10 - Exemplo de fachada ventilada.



Fonte: Bresciani e Ricci (2014).

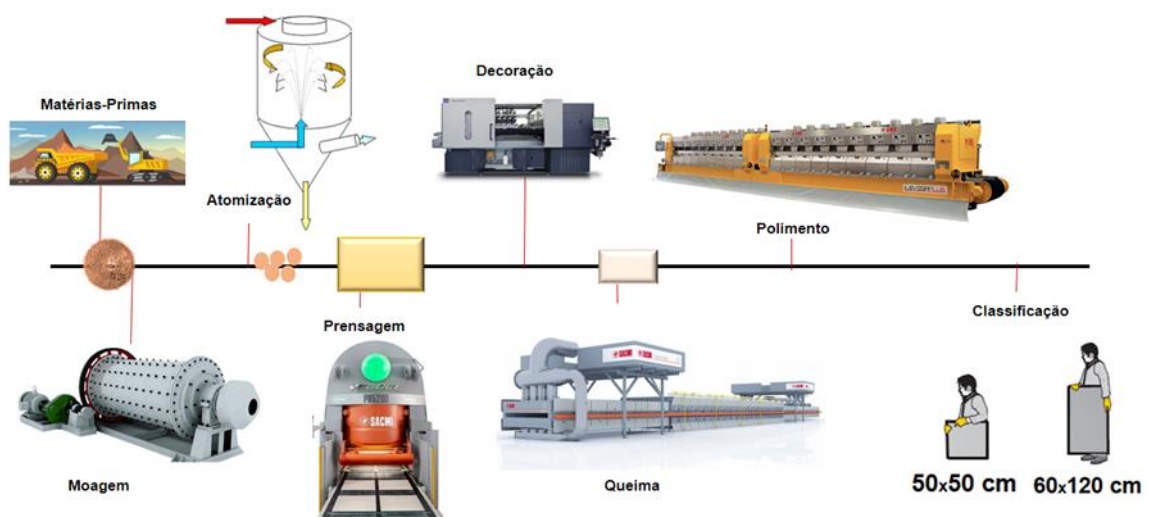
O caráter exploratório deste trabalho tem com base de partida uma indústria de gres porcelanato não esmaltado por moagem via úmida. Desta forma abordaremos o processo de produção de porcelanatos nestas condições.

Dentro deste critério as etapas do processo de fabricação de porcelanatos abrangem três estágios principais conforme Sánchez *et al.* (2010): (1) moagem a úmido e homogeneização das matérias-primas, seguida de secagem da suspensão resultante pelo processo de atomização (*spray drying*); (2) prensagem uniaxial entre 35-45 MPa do pó atomizado contendo entre 5 e 7% de umidade; (3) queima rápida

entre 35-60 min (frio a frio) com temperatura máxima entre 1180-1230°C para obtenção da máxima densificação.

Pode-se ainda destacar como etapas de diferenciação e agregação de valor produto os seguintes processamentos: a coloração da massa para obtenção de produtos coloridos e ou granitados, a técnica de decoração por dupla carga na etapa de prensagem, a técnica de aplicação de sais solúveis com decoração digital, o processo de polimento e retificação das peças para obtenção de um material com alto brilho superficial. Na Figura 11 a seguir apresentamos o fluxograma básico de produção de uma fábrica de gres porcelanato via moagem a úmido.

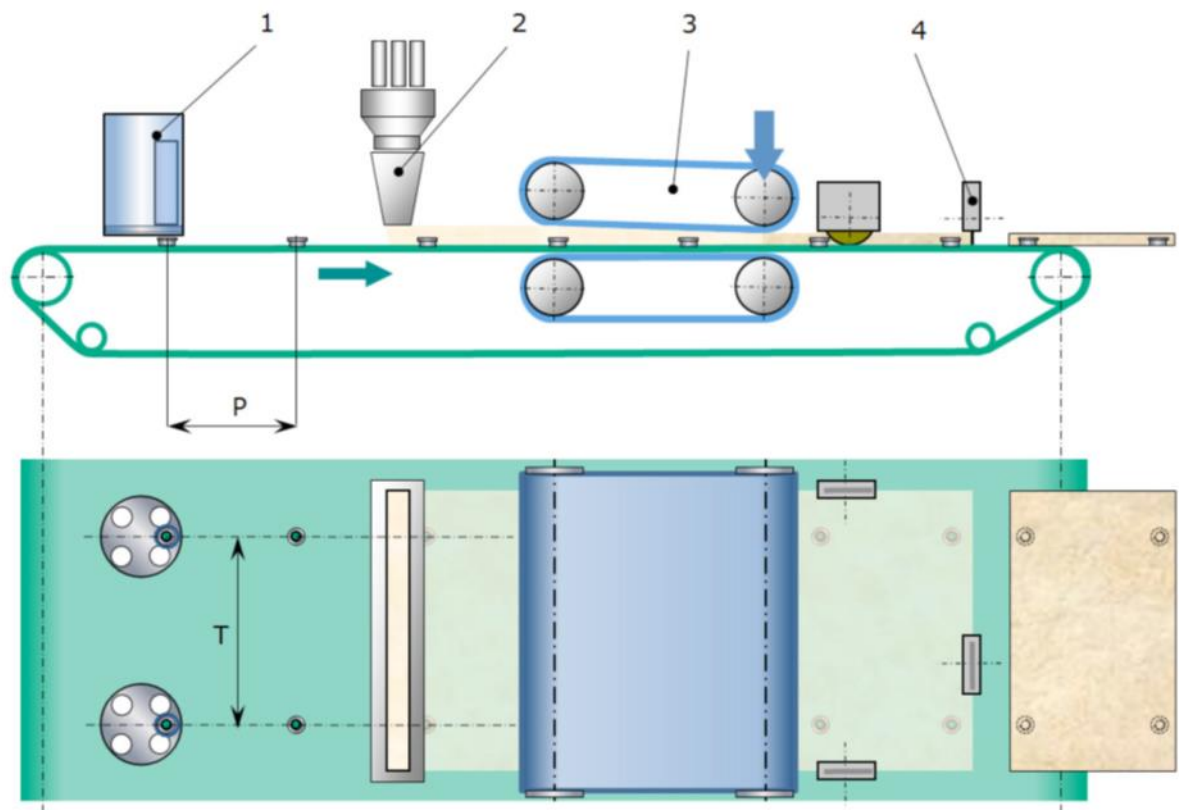
Figura 11 - Fluxograma básico de uma fábrica de produção de gres porcelanato via moagem a úmido.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Na atualidade temos o advento de novos conceitos em prensagem como o sistema de compactação por rolos conforme Bresciani e Ricci (2014) para produção de lastras que propiciam a obtenção de peças em grandes formatos, com possibilidade de espessura reduzida e inclusive com a colocação de insertos para o uso do porcelanato em fachadas ventiladas. Técnicas combinadas que demonstram as tendências e versatilidade do produto. A Figura 12 abaixo auxilia na compreensão da técnica.

Figura 12 - Processo de prensagem de porcelanatos pelo sistema de rolos compactadores – Sistema Contínua Plus.



Fonte: Bresciani e Ricci (2014).

Descritivo do processo (Bresciani; Ricci, 2014):

- 1) Colocação dos os inserts na superfície da correia alimentadora nas posições adequadas;
- 2) Alimentação da correia transportadora com a massa atomizada;
- 3) Movimentação da correia do sistema contínua plus para promover a compactação;
- 4) Corte da placa bruta antes da queima para obter as dimensões desejadas.

Na continuidade do processamento as placas podem ser decoradas ou ir diretamente a etapa de queima em altas temperaturas (aproximadamente 1200°C). Mesmo assim o inserto metálico mantém sua integridade após o ciclo térmico. Na sequência temos a Figura 13 demonstrando esta configuração.

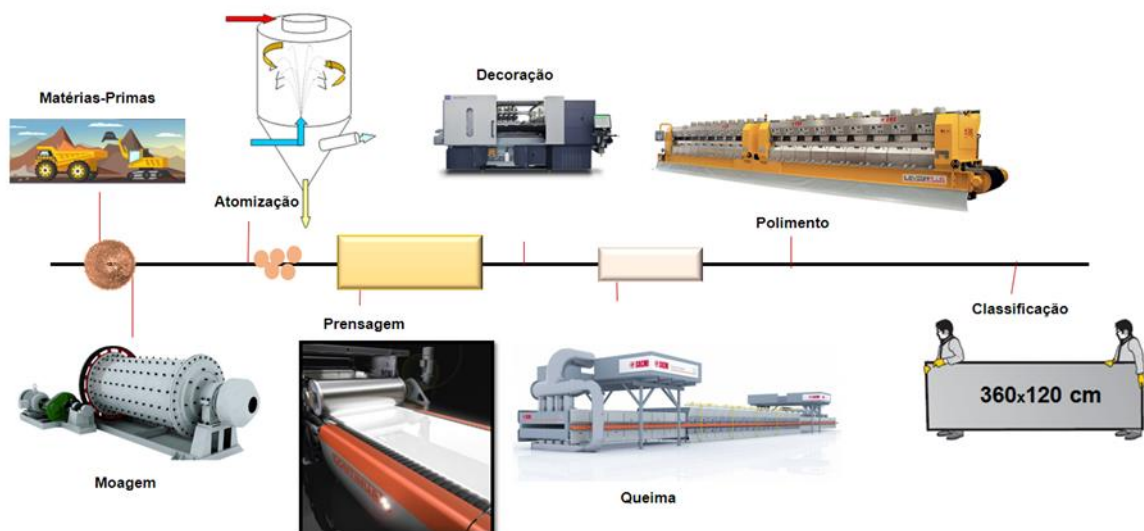
Figura 13 - Insertos antes (esquerda) e depois da etapa de queima (direita). O parafuso sem cabeça pode ser visto (à esquerda), em seguida, removido após a queima (à direita).



Fonte: Bresciani e Ricci (2014).

Após esta abordagem podemos verificar através da Figura 14 um fluxograma mais atualizado de uma planta de porcelanato para produção de grandes formatos com a utilização do sistema contínua plus de compactação considerando todas as principais etapas.

Figura 14 - Fluxograma atual de uma fábrica de produção de gres porcelanato via moagem a úmido com o sistema continua plus para fabricação de grandes formatos.

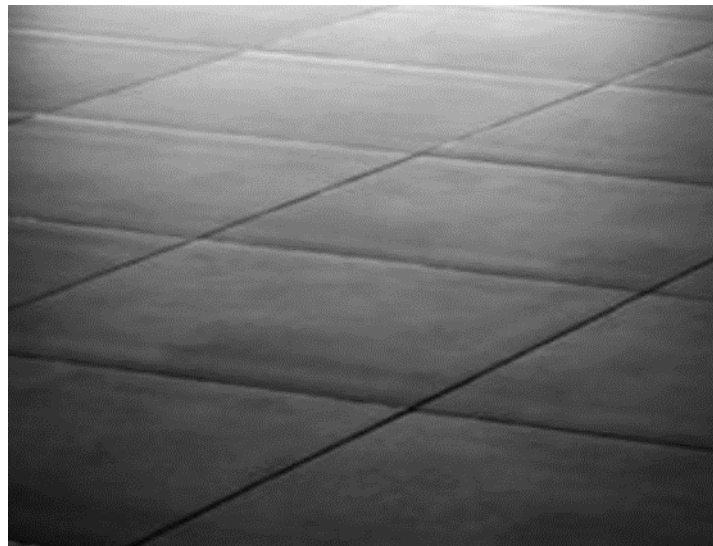


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Independente dos atributos utilizados por estes processamentos, a sequência de operações visa à obtenção de produtos que atendam a todas as características técnicas e de qualidade exigidas pela norma ABNT NBR ISO

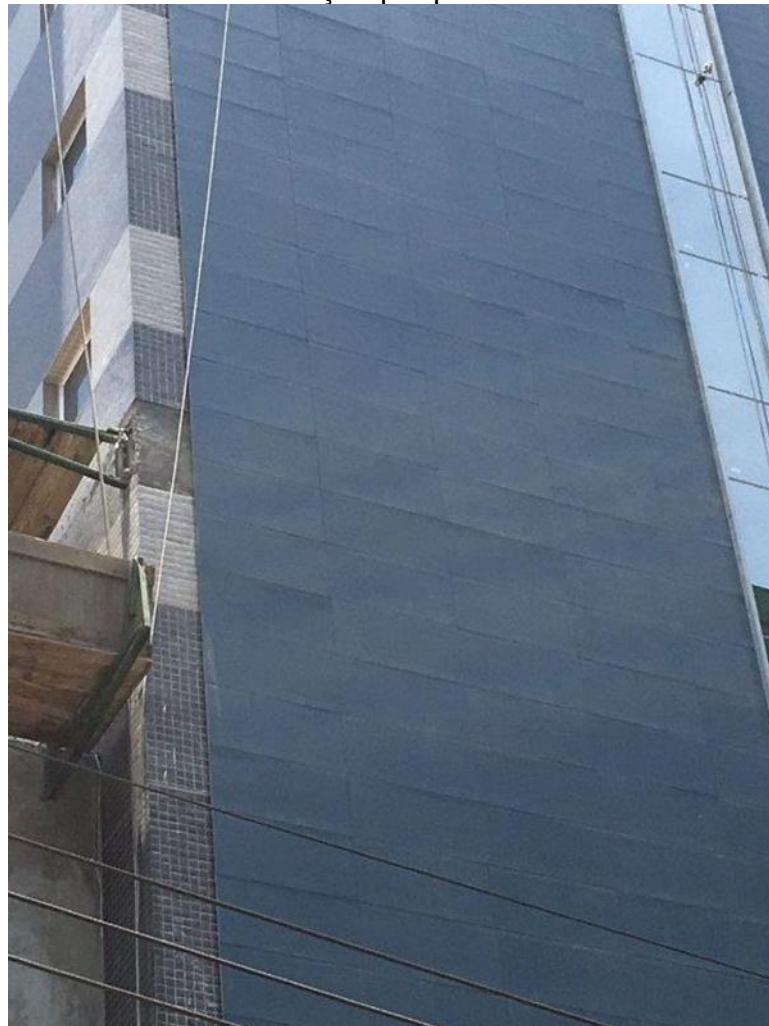
13006:2020. Observa-se a partir da exposição que a evolução do processamento e amplitude do uso do porcelanato é alvo de contínuas abordagens, todavia a ocorrência da deformação pirolástica persiste nos processos tradicionais e mais avançados conforme (Sánchez *et al.*, 2018). Inclusive cita que seu controle se apresenta cada vez mais difícil devido às recentes inovações na fabricação de porcelanato, como: pequenas espessuras, formatos muito grandes e ciclos de queima muito rápidos. Portanto conhecimentos que tragam um maior domínio desta patologia, são de grande importância para o bom desempenho do processamento cerâmico e atendimento das demandas de seus clientes. Desta forma podem ser evitadas ocorrências com deformação pirolástica conforme demonstrado na Figuras 15 e 16.

Figura 15 - Ocorrências com deformação pirolástica em formatos de menor dimensão.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 16 - Ocorrências com deformação piropiástica em fachadas ventiladas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

3.2 SINTERIZAÇÃO

Conforme Thummler e Oberacker (1993) sinterização é o transporte de matéria ativado termicamente, em uma massa de pós ou um compactado poroso, resultando na diminuição da superfície específica livre pelo crescimento de contatos entre as partículas, redução do volume dos poros e alteração da geometria dos poros.

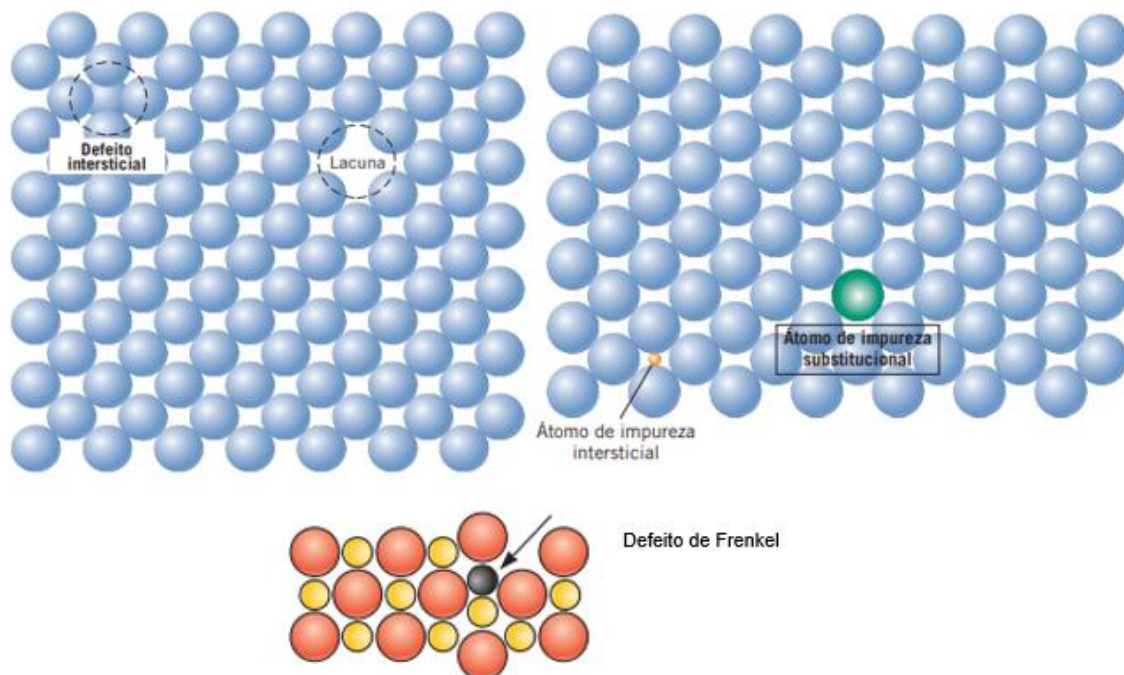
Kang (2005) também relata que sinterização é um processo tecnológico usado para produção com densidade controlada de materiais e componentes de pós de metal ou cerâmica com aplicação de energia térmica. Montedo (2019), cita que no processo tradicional de produção de revestimentos cerâmicos, o pó é submetido à etapa de queima, que lhe confere maior densificação e melhores propriedades químicas, físicas e mecânicas. Estas são atribuídas em grande parte à sinterização.

Sua força motriz é a redução da energia livre do sistema (Kingery; Bowen; Uhlmann, 1976). Sendo que esta redução pode ser obtida através de:

- Diminuição da superfície específica devido ao crescimento das áreas de contato da partícula;
- Diminuição do volume do poro e/ou esferoidização destes;
- Eliminação das concentrações dos defeitos de rede (defeitos de ponto, discordâncias);
- Eliminação de estados de não-equilíbrio devido à solubilidade sólida mútua ou pela reatividade química, no caso de sistemas multicomponentes.

Na Figura 17 a seguir podemos visualizar alguns defeitos de rede que podem ser eliminados ou minimizados por um posterior processo de sinterização.

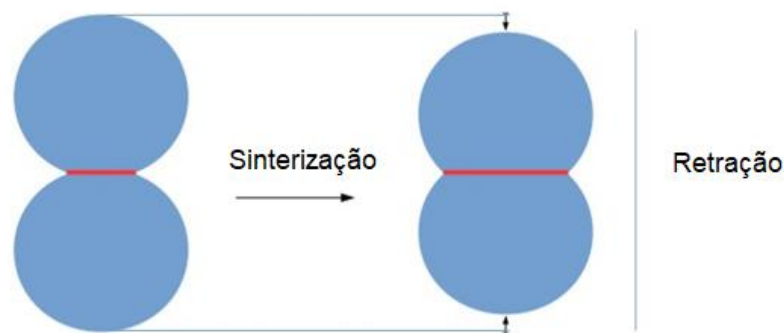
Figura 17 - Exemplos de defeitos de rede em materiais cristalinos.



Fonte: (Adaptado W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff (1964), Askeland et al. (2011) e Callister Rehtwisch (2016)).

Um dos resultados mais evidentes da ação destes mecanismos é a retração do material conforme podemos observar na Figura 18.

Figura 18 - Retração devido ao processo de sinterização.



Fonte: Adaptado de Barsoum (2003).

Em geral, conforme Rahaman (1995), existem três tipos de processos de sinterização, que são importantes para a produção de cerâmicas e serão expostas na sequência:

- 1) sinterização no estado sólido;
- 2) sinterização assistida por fase líquida;
- 3) sinterização por fluxo viscoso.

A sinterização por fluxo viscoso é o mecanismo que governa os revestimentos cerâmicos denominados porcelanatos e será, portanto, abordada com mais propriedade na sequência desta pesquisa.

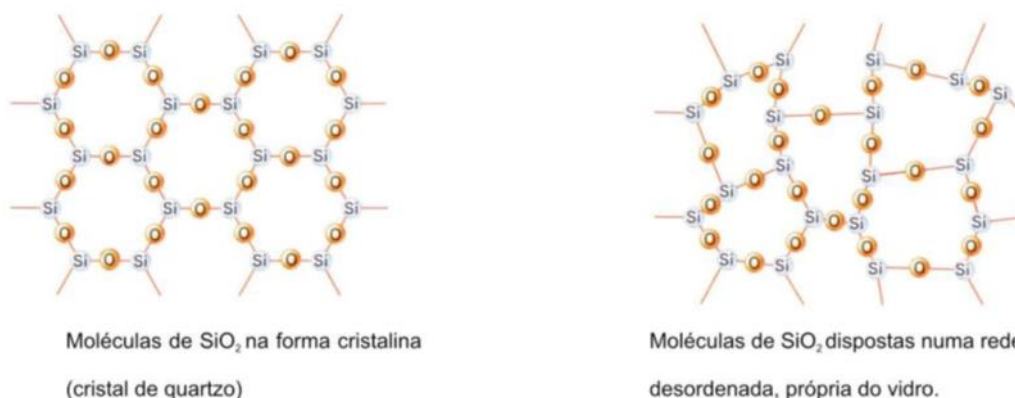
3.2.1 Sinterização por fluxo viscoso

O principal mecanismo na densificação de partículas vítreas durante o processo de sinterização é o mecanismo de fluxo viscoso, que ocorre com taxas apreciáveis em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea. A sinterização de vidros em pó pelo fluxo viscoso proposto por Frenkel (1945) foi estudada com sucesso por outros pesquisadores como: Kingery (1959), Scherer, (1977). Conforme Carty (2002) e Zanelli *et al.* (2011) nos porcelanatos, a sinterização também ocorre por vitrificação com consequente fluxo viscoso na presença de uma abundante fase líquida formada a elevadas temperaturas. Este processo ocorre em temperaturas inferiores às necessárias para sinterização de fases cristalinas de composição similar.

Portanto trata-se de uma sinterização que leva em consideração os aspectos básicos sobre concepção dos vidros.

Segundo Navarro (1991), vidros são substâncias termodinamicamente instáveis, estruturalmente desordenadas, quimicamente complexas e heterogêneas, e tecnologicamente com propriedades e aplicações muito diversas. Sua principal característica é a ausência de um ordenamento estrutural periódico de longo alcance, conforme (Kingery;Bowen;Uhlmann, 1976). Na Figura 19 podemos observar esta ocorrência.

Figura 19 - Moléculas de SiO_2 na forma cristalina e dispostas em rede desordenada (característica do vidro).



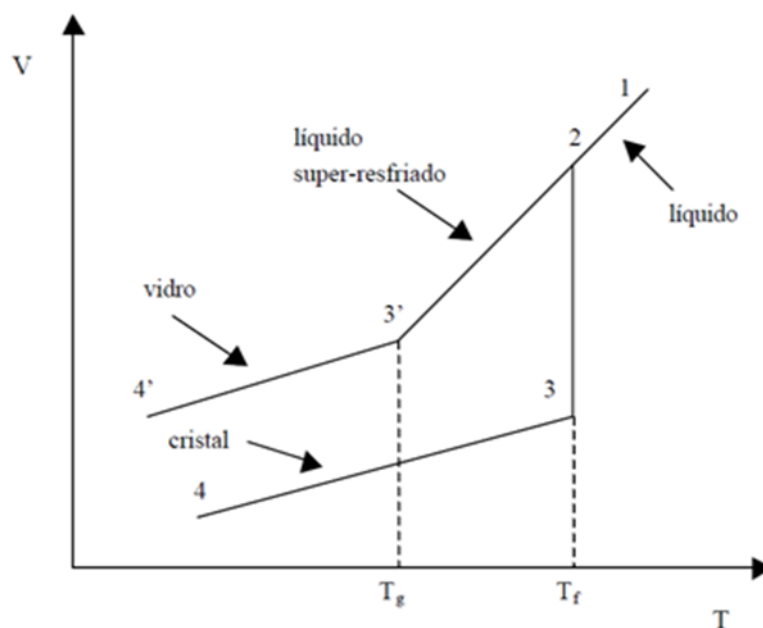
Fonte: Beveridge *et al.* (2004).

A existência de vazios neste tipo de reticulado permite a localização de átomos de tamanhos variados, originando vidros com diferentes composições e propriedades (Santana, 2010). Pode-se acrescentar a essa definição de Navarro (1991), à afirmação de que os vidros são sólidos não-cristalinos obtidos pelo resfriamento de líquidos super-resfriados com taxas de resfriamento, de tal maneira que seja evitada a cristalização (Paul, 1990;Massardo, 2011). Essa taxa, chamada de taxa crítica de resfriamento, deve ser da ordem de (10^{-6}) , e é a taxa que produz o menor grau de cristalização possível.

Apesar da validade destas e de outras definições para vidros, a forma mais difundida, e tecnologicamente utilizada, para caracterizar os materiais vítreos envolve o conceito da temperatura de transição vítrea. Os vidros diferem dos sólidos cristalinos pela inexistência de um ponto de fusão definido (ou temperatura de *liquidus*). O ponto de fusão, característico de sólidos cristalinos, representa a temperatura em que as

fases sólida e fundida coexistem em equilíbrio. No caso dos vidros, o que acontece é que os mesmos possuem um intervalo de fusão, entre uma temperatura em que o material é sólido e uma temperatura em que ele está em um estado fundido (Montedo, 2005). Para ilustrar este conceito, consideremos a variação do volume específico em função da temperatura (Figura 20).

Figura 20 - Variação do volume específico de um vidro e um cristal em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de Montedo (2005).

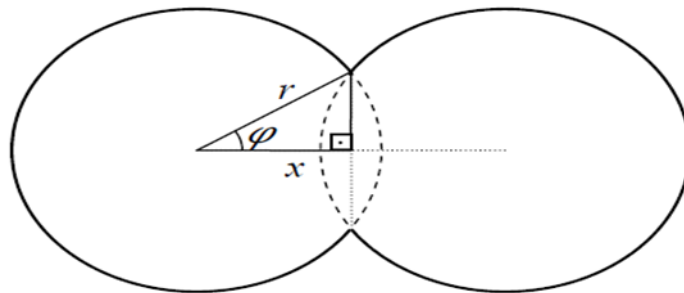
Durante o resfriamento lento e controlado de um material fundido ocorre uma contração volumétrica acentuada (trecho 1-2) até ser atingida a temperatura, definida como temperatura de fusão (T_f), na qual estão presentes no sistema, em equilíbrio, tanto líquido quanto sólido. Neste ponto, como a formação da fase sólida cristalina envolve a liberação de calor, a temperatura externa permanecerá constante em T_f até que todo o líquido seja convertido em sólido (trecho 2-3). Logo após esta transformação uma redução de temperatura controlada faz com que ocorra a conversão do líquido-sólido para o estado cristalino, sendo acompanhada de uma contração volumétrica significativa (trecho 3-4). Entretanto no resfriamento rápido não há tempo para ocorrer a cristalização, através da nucleação e crescimento de cristais. Assim, mesmo em temperaturas inferiores a T_f , existe um material com estrutura não ordenada, que pode ser denominado de líquido super-resfriado (trecho 2-3')

(Montedo,2005). Com a continuidade do resfriamento este líquido super-resfriado apresenta um aumento de viscosidade, com conseqüente redução da mobilidade atômica (Navarro, 1991), até atingir o ponto em que o material passa a ser considerado como um sólido não cristalino ou vidro (trecho 3'-4').

Desta forma, é definido o intervalo de transição vítrea, que pode ser representado pela temperatura de transição vítrea T_g . A temperatura de transição vítrea representa, portanto, o limite entre o estado líquido e o estado sólido de um corpo vítreo, independentemente de sua composição química. A partir da T_g , portanto, o material continua sendo deformável, abaixo dela não. Sendo assim, para definir se um material pode ser obtido na forma vítrea, é importante conhecer a velocidade crítica de resfriamento, determinada a partir da cinética para formação de vidros (Navarro, 1991).

Frenkel (1945), foi um dos precursores em relação ao estudo da sinterização dos vidros e descreveu o estágio inicial da sinterização dos mesmos através do modelo de duas partículas inicialmente esféricas, com o aumento do tamanho do pescoço entre elas e a aproximação de seus centros. Esta situação é representada na Figura 21.

Figura 21 - Representação da sinterização de duas partículas esféricas, conforme modelo de Frenkel.



Fonte: Frenkel (1945).

A Equação 2, obtida por Frenkel, descreve a evolução do ângulo em função do tempo de tratamento térmico.

$$\varphi^2(t) = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{2\eta(T) \cdot r} \cdot t \quad (2)$$

Onde φ é o ângulo relacionado ao pescoço formado por duas partículas esféricas em dado tempo de tratamento térmico t (Figura 20), γ é a tensão superficial vidro / ar e $\eta(T)$ é a viscosidade em função da temperatura.

É usual se utilizar o modelo de Frenkel para descrever o processo de sinterização de um compacto de partículas. Para isso, costuma-se considerar um empacotamento cúbico simples, onde cada partícula forma 6 pescoços com suas vizinhas, e que a retração ocorre de forma isotrópica, resultando na Equação 3 para a taxa de densificação de um compacto:

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{3 \cdot 3 \cdot \gamma \cdot \rho_0^{\frac{1}{3}} \cdot \rho(t)^{\frac{4}{3}}}{8 \cdot \eta(T) \cdot r} \quad (3)$$

que ao ser integrada resulta na Equação 4:

$$\rho(t) = \rho_0 \cdot \left(1 - \frac{3}{8} \frac{\gamma}{\eta(T) \cdot r}\right)^{-3} \quad (4)$$

Onde ρ_0 representa a densidade relativa do corpo a verde e $\rho(t)$ é a densidade do corpo em dado tempo de tratamento térmico t .

No entanto, um pó real não empacota com estrutura cúbica simples. Exner e Müller (2009) demonstraram que o comportamento de empacotamentos irregulares de partículas em duas dimensões não pode ser descrito diretamente pelo modelo de duas partículas isoladas e correlacionaram este resultado ao rearranjo de partículas e as tensões geradas localmente. Nos estágios iniciais da sinterização, o empacotamento irregular local gera forças que atuam sobre os pontos de contato entre duas partículas de diferentes maneiras, podendo fazer com que alguns destes pontos deixem de retrair ou até se separem. A abertura de contatos leva a formação de grandes espaços vazios que continuam crescendo durante a sinterização.

A situação oposta foi também observada, com a formação de novos pescoços devido a aproximação e rearranjos das partículas (Exner;Petzow, 1975). Inclusive Cutler e Henrichsen (1968) e Reis (2008), observaram que partículas não

esféricas, que são utilizadas na grande maioria dos estudos e processos industriais, sinterizam mais rapidamente que partículas esféricas.

Para se descrever a densificação de compactos formados por partículas não esféricas, foi sugerido o acréscimo de um fator empírico, k_S , conforme Müller *et al.* (2007) e Prado, Zanotto e Fredericci (2003), em relação à equação proposta por Frenkel, obtendo-se as Equação 5:

$$\frac{\Delta L(t)}{L_0} = \frac{3}{8} \frac{\gamma \cdot k_S}{\eta(T) \cdot r} \cdot t \quad (5)$$

que ao ser integrada resulta na equação 6:

$$\rho(t) = \rho_0 \cdot \left(1 - \frac{3}{8} \frac{\gamma \cdot k_S}{\eta(T) \cdot r} \cdot t \right)^{-3} \quad (6)$$

Onde L_0 representa o comprimento original da amostra, ΔL o encolhimento linear após um tempo de sinterização t , $\eta(T)$ a viscosidade de cisalhamento dependente da temperatura, γ a energia da superfície vidro-vapor, r o raio da partícula e ρ_0 é a densidade verde relativa, $\rho(T)$ é a densidade aparente do compacto, ρ_0 é a densidade verde relativa.

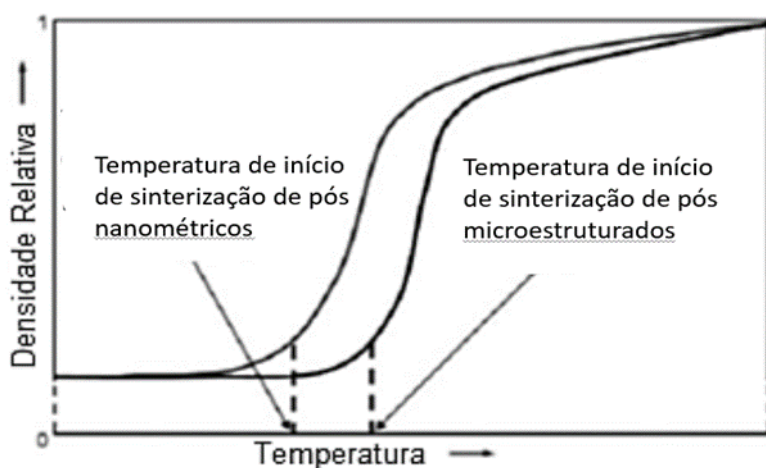
Por definição, temos, $k_S = 1$ para partículas esféricas e foram relatados na literatura valores como 1,8, 3,0 e 5,0 para diferentes pós irregulares (Prado; Fredericci; Zanotto, 2002). A simplicidade deste parâmetro o torna útil na descrição do processo não ideal, contudo, um parâmetro constante não deve ser capaz de capturar corretamente a influência da não esfericidade das partículas, pois além da aceleração da densificação, há também um desvio do comportamento linear da retração em função do tempo. Desta forma não há maneiras de determinar o valor de k_S *a priori*.

3.2.2 Sinterização de nanomateriais

Estudos pioneiros de Frenkel (1945) e Herring (1950), indicam que a taxa de densificação é inversamente proporcional ao tamanho de partícula. Baseado nisso, quando uma partícula decresce em tamanho da ordem de micrômetros para

nanômetros, pode-se esperar uma diminuição no tempo de sinterização, a uma determinada temperatura. Este fato está relacionado a maior sinterabilidade apresentada pelas nanopartículas, devido à sua maior área superficial, que faz com que a mobilidade atômica dos átomos nos contornos de grão, possa causar uma maior difusividade em comparação a materiais com tamanho de partículas micrométricas (Chaim *et al.*, 2013). A seguir podemos verificar através da Figura 22 uma representação gráfica ilustrando diferentes temperaturas de início de sinterização de pós nanométricos em relação a pós microestruturados.

Figura 22 - Representação gráfico ilustrando diferentes temperaturas de início de sinterização de pós nanométricos e de pós microestruturados.



Fonte: Adaptado de Fang e Wang (2008).

Com base no comportamento experimental verificado na Figura 22, a temperatura de partida pode ser definida como a temperatura à qual a fase de densificação rápida inicia. Em geral, a densidade relativa é deslocada para a esquerda quando pós nanométricos são usados em vez de pós micrométricos. Estudos sobre a sinterização de nano zircônia estabilizada com ítria, nano titânia e nano alumina têm mostrado que a temperatura de sinterização de pós nanoestruturados inicia a uma temperatura de 200°C menor do que os pós em escala micrométrica (Gu *et al.*, 2017).

Dessa maneira, partículas nanométricas podem oferecer vantagens consideráveis na fabricação de cerâmicas, especialmente porque as temperaturas e tempos de sinterização requeridos podem inibir um crescimento de grão indesejado, ou favorecer a formação de estruturas como a mulita em temperaturas mais baixas, o que é muito importante para melhorar as propriedades do material. Isso vem sendo comprovado de forma consistente ao longo dos anos, em trabalhos envolvendo

diversos sistemas cerâmicos (Zeng *et al.*, 1998; Prasad *et al.*, 2010; Chaim *et al.*, 2012; Ryu *et al.*, 2012).

Apesar da sinterização de materiais nanoestruturados partir dos mesmos princípios básicos da sinterização de partículas em escala micrométrica, uma série de questões e desafios são exclusivas para a sinterização de pós nanométricos. A utilização dos mesmos traz um conjunto de contribuições positivas para o processo de sinterização, mas também para o surgimento de diversos desafios em relação ao processamento (German, 1996; Kanters; Eisele; Rödel, 2000).

Além disso, a densificação das nanoestruturas é fortemente afetada pela aglomeração de partículas, poros e variáveis de processamento. Desta forma torna-se importante por exemplo a garantia de uma boa dispersão das nanopartículas no material a ser elaborado. Vale a pena salientar que muitos desses fatores também afetam a sinterização de partículas de tamanho micrométrico convencionais, porém com menos amplitude que os materiais nanométricos. Desta forma, a importância de considerar estas características para melhor adequação ao uso de materiais nanométricos devido principalmente a alta reatividade relacionada com a alta área superficial (Groza; Dowding, 1996; Chaim *et al.*, 2013).

3.2.3 Cinética de sinterização

Em condições operacionais, o comportamento de densificação durante a sinterização de pós-cerâmicos tem sido estudado a partir da termodinâmica e a cinética envolvida durante o aquecimento.

A dilatometria tem se tornado uma ferramenta extremamente importante e muito utilizada em amostras sinterizadas em dilatômetros convencionais para análise do estudo da cinética de sinterização (Togashi, 2017). Este ensaio permite o aquecimento das peças em taxas controladas e fornece informações sobre as variações dimensionais da peça.

A sinterização é associada com variações que ocorrem com o material durante a queima, incluindo variação de tamanho, morfologia do grão, e mudanças em relação ao tamanho e formato dos poros. Esses processos estão relacionados com mudanças de volume e retração. A sinterização nos dilatômetros permite o controle e monitoramento da retração da peça, além de permitir a determinação do

comportamento de sinterização dos compactos. As informações de retração linear da peça em função da temperatura possibilitam a construção de curvas de densificação, conforme apresentado na Equação 7.

$$\Delta L = L - L_0 \quad (7)$$

Onde L_0 é o comprimento inicial da amostra, L é comprimento instantâneo da amostra, determinado pelo dilatômetro na temperatura, ou tempo determinado.

O método de sinterização isotérmico convencional realizado através da técnica de dilatométrica; utiliza uma mesma curva de queima, mas com taxas de aquecimento diferentes para cada amostra a ser analisada (Woolfrey; Bannister, 1972). Isto determina a retração do material nas respectivas taxas de aquecimento. A partir da compilação destas informações é possível extrair a equação linear desta propriedade, tornando possível a determinação da energia de ativação para o material em estudo.

3.2.3.1 Energia de ativação

Define-se energia de ativação como sendo a energia necessária para que uma reação química ocorra, isto é a energia necessária para mover os reagentes através de uma “barreira energética” de forma que a reação possa iniciar. Svante Arrhenius (1889) estabeleceu que somente aquelas moléculas possuindo energia maior que uma certa quantidade de energia de ativação (E_a) irão reagir quimicamente (Kuo, 1986).

Além da energia de ativação, outros parâmetros cinéticos são normalmente utilizados para se prever o comportamento térmico de um sistema reacional tais como o fator pré-exponencial (A) que representa a frequência das colisões efetivas entre as moléculas e K , e a constante específica da taxa de reação a uma determinada temperatura. A energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) e a constante específica de taxa de reação (k) podem ser obtidos a partir de ensaios experimentais e a análise térmica apresenta-se como uma ferramenta útil possibilitando tais determinações. Para tal necessita-se definir modelos descritivos destes processos.

Na literatura, inúmeros trabalhos propuseram e ainda propõem modelos cinéticos (Brown, 1988).

Contudo, o atual estado do conhecimento em cinética de reações complexas ainda não produziu alternativa claramente melhor, e a expressão de *Arrhenius* mantém-se largamente utilizada e abordada no próximo capítulo.

3.2.3.2 Equação de Arrhenius

A cinética de reação estimulada termicamente é normalmente estudada sob condições de aquecimento isotérmico ou não-isotérmico (dinâmico). A equação de *Arrhenius*, utilizada em estudos cinéticos isotérmicos, por exemplo, foi desenvolvida empiricamente e depois fundamentada como teoria proveniente dos estudos em fase gasosa (teoria da colisão) e soluções (teoria do estado de transição). Esta última teoria foi utilizada para explicar a aplicação desta equação em reações no estado sólido (Galwey; Brown, 2002).

Quando a reação envolve variação de retração em função do aquecimento, o estudo cinético pode ser realizado pela técnica de dilatação térmica conforme mencionado anteriormente. Esta metodologia analítica é capaz de medir o consumo de um reagente ou a formação de um determinado composto pode ter suas medições convertidas em gráficos em função do tempo (t) ou temperatura (T) (Brown, 2001). O método convencional para o estudo isotérmico por dilatação térmica utiliza a equação de *Arrhenius* para a determinação de parâmetros cinéticos, conforme demonstrado na sequência. Equação 8 (Brown, 2001):

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (8)$$

Onde A é uma constante e considerado um fator de frequência que se relaciona com o número de colisões e com a fração das colisões que tem geometria correta. O fator $e^{-(E_a/RT)}$ é interpretado como a fração de moléculas que apresentam o mínimo de energia necessária para reagir. E_a é a energia de ativação da reação, R é a constante dos gases (igual a $8,3145 \times 10^{-3}$ kJ/K.mol) e T a temperatura.

Manipulando a equação, verifica-se a dependência do logaritmo neperiano da constante k com o recíproco da temperatura ($1/T$) é linear e decrescente. Equação 9:

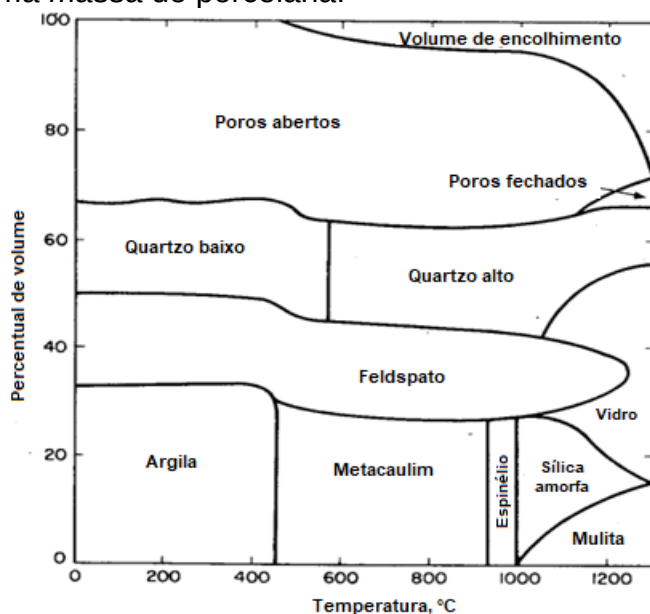
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (9)$$

Onde o coeficiente angular da reta é $-(E_a/R)$ e o coeficiente linear é $\ln A$.

3.2.4 Microestrutura de materiais porcelânicos

As principais propriedades que determinam o desempenho dos materiais porcelânicos dependem da microestrutura obtida após a sinterização por fluxo viscoso. Esta fase líquida (sua quantidade e ou características) é uma das principais responsáveis pela deformação pirolástica (Dondi, 2009). Desta forma o entendimento da evolução microestrutural é essencial para a compreensão dos mecanismos envolvidos. Um dos primeiros trabalhos realizados em materiais dessa natureza (Figura 23), visando identificar as transformações que ocorrem durante a queima e as fases presentes na microestrutura final foi apresentado por Norton (1983).

Figura 23 - Diagrama de evolução de fases em função da temperatura de queima de uma massa de porcelana.



Fonte: Norton (1983).

Através do diagrama, foi buscado demonstrar evolução de fases de uma massa de porcelana da temperatura ambiente até a temperatura máxima de sinterização, com a identificação dos volumes ocupados pelas mesmas. Algumas considerações relevantes:

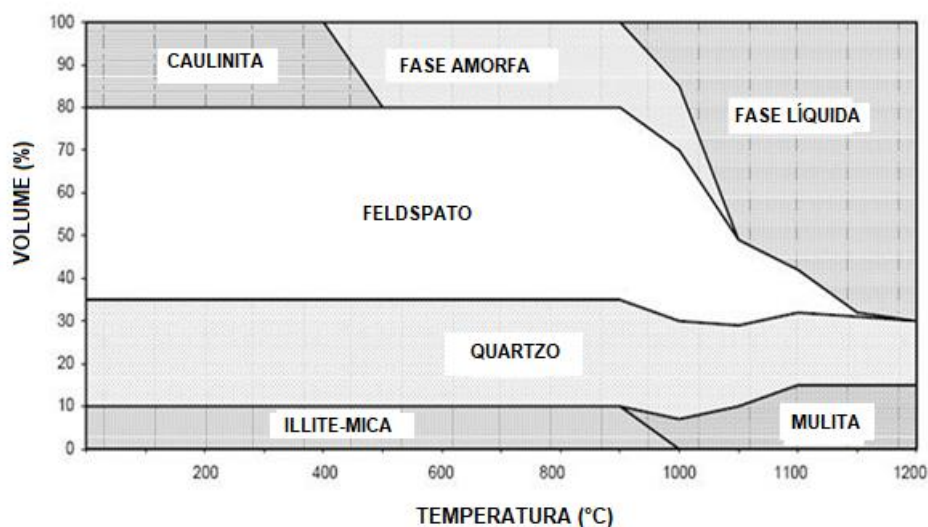
1) Foi possível verificar as transformações sofridas pela caulinita, gerando inicialmente a metacaulinita e posteriormente espinélio, mulita e sílica amorfa.

2) Verificou-se o processo de formação de fases líquidas a partir da fusão gradativa do feldspato presente na composição, bem como a subsequente dissolução parcial do quartzo presente na microestrutura. O diagrama ainda apresentou, como a sinterização afeta o volume de poros abertos do material, que começa a ser reduzido especialmente a partir de 1000°C, gerando retração de queima nas dimensões do corpo cerâmico e, em temperaturas mais altas, o surgimento de poros fechados.

3) Na temperatura máxima de queima da massa de porcelana avaliada, a microestrutura do material obtido deve conter elevado volume de fases vítreas, fases cristalinas e poros fechados. Dentre as fases cristalinas, estão presentes a mulita (formada a partir da caulinita) e quartzo. Este último permanece na microestrutura final, tendo em vista que somente uma porção do quartzo inicialmente presente na massa é dissolvido pela fase vítrea formada.

Entretanto, massas de porcelana tem ciclos mais lentos de queima quando comparados as massas de porcelanato. Porém, conforme Dondi, Raimondo e Zanelli (2003) as transformações sofridas durante a queima pelas massas de porcelanato fabricadas atualmente, não são consideravelmente distintas e que as microestruturas dos produtos obtidos também não diferem de maneira significativa em relação às porcelanas estudadas por Norton (1983). A Figura 24 apresenta as evoluções das fases para um porcelanato queimado com ciclo rápido.

Figura 24 - Diagrama de evolução de fases em função da temperatura de queima para massa de porcelanato queimada em ciclo rápido.



Fonte: Adaptado de Dondi, Raimondo e Zanelli (2003).

Conforme ilustrado pelo diagrama da Figura 24, ocorre a formação de uma grande quantidade de líquido em um curto intervalo de temperatura (1000-1100°C). Isto origina um fluxo viscoso controlado pela viscosidade e tensão superficial da fase líquida, que por sua vez é influenciada também pela solubilidade dos cristais no líquido. No estágio intermediário da sinterização, a densificação passa a ocorrer com velocidade crescente; decorrência do aumento da fração volumétrica ocupada pelas fases líquidas na microestrutura. No estágio final a taxa de sinterização reduz gradualmente, enquanto a máxima densidade possível é obtida. A viscosidade e solubilidade do gás no líquido controlam o crescimento dos poros, podendo ocorrer o fenômeno de inchamento (Cambier; Leriche, 1996; Zanelli; Raimondo *et al.*; 2003). Neste mesmo estágio a composição das fases fica composta da seguinte maneira: Fase vítrea 55-75%, quartzo 10-30%, mulita 5-10% e feldspatos <5%.

Vários autores têm estudado a microestrutura e composição das fases durante a queima de porcelanato (Sánchez *et al.*, 2001; Bernasconi *et al.*, 2011; Zanelli *et al.*, 2011) e das porcelanas vitrificadas (Porte *et al.*, 2004; Pagani *et al.*, 2010). A partir destes conhecimentos mais alguns fatos são demonstrados:

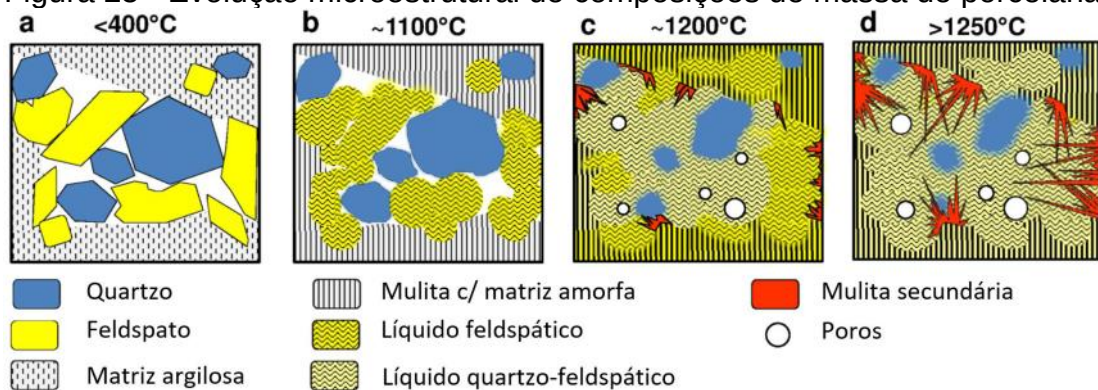
- a) Os argilominerais se decompõem e transformam-se em fases amorfas;
- b) Fusão de feldspatos, envolvendo os remanescentes amorfos das argilas e as fases de sílica;

c) Formação de novos compostos, principalmente mulita e fases transientes que podem estar presentes nos porcelanatos (espinélio de Al-Si, anortoclásio, sanidina);

d) Fases refratárias persistentes mesmo que parcialmente dissolvidas no líquido (quartzo, mulita, zirconita, rutilo).

Todas estas transformações de fase implicam em uma evolução microestrutural paralela ao aumento de temperatura. A partir da Figura 25 podemos verificar os principais acontecimentos:

Figura 25 - Evolução microestrutural de composições de massa de porcelanato.



Fonte: Zanelli *et al.* (2019).

Na temperatura abaixo de 400°C ocorre o início da junção dos grãos de feldspato e quartzo dispersos, que vão formar uma matriz de grãos finos que acomoda os argilominerais e a porosidade (Figura 25a). Entre 1000-1100°C a vitrificação causada pela sinterização por fluxo viscoso propicia a ocorrência das principais alterações microestruturais como a alta taxa de retração do material (Figura 25b). Na temperatura entre 1100-1200°C, o líquido formado molha os grãos cristalinos e sua permeabilidade propicia um resultado de alta densificação (Figura 25c). Entre 1100-1200°C, além da vitrificação promovida pelo fluxo viscoso ocorrem reações sólido-líquido, principalmente a fusão parcial do quartzo e dissolução/cristalização da mulita, com eventual crescimento de cristais alongados de mulita secundária sendo um grande mecanismo de reforço no controle da deformação piropiástica (Figura 25d). A microestrutura final consiste em uma fase vítrea com cristais embebidos (Leonelli *et al.*, 2001; Sánchez, *et al.*, 2006; Pérez; Romero, 2014). Todas estas características podem ser comparadas àquelas observadas em porcelanas (Pagani *et al.*, 2010).

Ainda que existam muitas semelhanças durante a sinterização de porcelanas de mesa em ciclos lentos e porcelanatos em queima rápida (Martín-Márquez *et al.*, 2009), os mesmos autores, em estudo de quantificação de fases cristalinas e amorfas utilizando o método de Rietveld, apontam para as diferenças nas quantidades e temperaturas em que ocorre a formação de mulita nos dois produtos. Em virtude das elevadas velocidades de aquecimento praticadas na fabricação de porcelanatos em ciclos de queima rápida, a quantidade de mulita formada até a máxima temperatura de densificação é inferior à metade da quantidade de mulita que potencialmente poderia ser formada, considerando as matérias-primas utilizadas. Além disso, nas massas de porcelanato queimadas em ciclos rápidos, a formação de mulita só aumenta expressivamente a partir de temperaturas superiores a 1100°C.

Resultados interessantes também são apresentados na literatura através do uso de composições de massas que diferem das massas mais tradicionais (Tucci *et al.*, 2007; Tulyaganov *et al.*, 2006). A utilização por exemplo de feldspatos sódicos com inserções de espodumênio que contém lítio, favorece a redução da viscosidade das fases vítreas formadas durante a queima e pode conduzir à formação de microestruturas mais homogêneas com ligações mais fortes entre as fases cristalinas de reforço e a matriz vítrea.

Além disso, dependendo da composição dos demais componentes da massa, podem ser obtidas reduções de até 100°C na temperatura de queima necessária para a obtenção da máxima densificação do produto, com materiais dessa natureza (Tulyaganov *et al.*, 2006).

Todavia o uso destes componentes enérgicos na formulação de massa remete à alguns cuidados principalmente em relação a sua dosagem; a fim de evitar que a quantidade de fase líquida e sua própria viscosidade não causem o desenvolvimento das deformações pirolásticas nos estágios finais da sinterização (BERNARDIN *et al.*, 2006).

3.3 DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA

As transformações térmicas podem resultar em deformações em alta temperatura, comumente chamadas de piroplasticidade (Buchtel;Carty; Noiro, 2004; Bresciani;Spinelli, 2012). Conforme visto nos capítulos anteriores a intensa formação

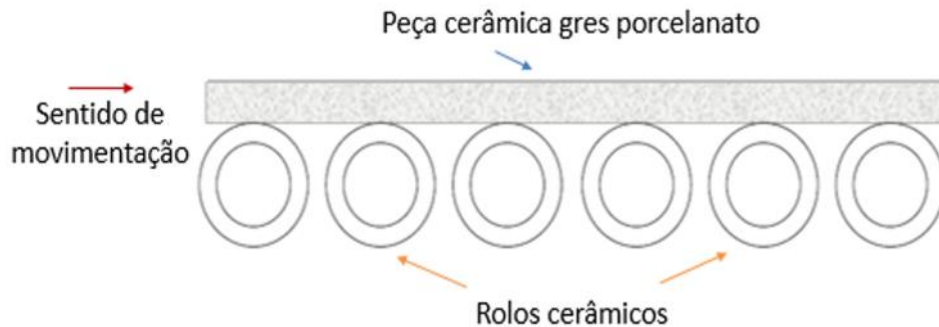
de fase líquida formada pela sinterização por fluxo viscoso durante o processo de queima do porcelanato faz com que a peça não se comporte como um sólido rígido, e se uma tensão mecânica for aplicada a ele é produzida uma deformação permanente chamada deformação piropiástica (Porte *et al.*, 2004; Zanelli *et al.*, 2011).

O grau de deformação depende da viscosidade aparente do sistema, e muitos autores concordam que está relacionado à quantidade de fase líquida e sua viscosidade (que muito depende de sua composição química), assim como com a tensão mecânica aplicada. E o comportamento da fase vítrea está atrelada à composição química do líquido formado (Zanelli *et al.*, 2011). Sob a ação de uma tensão mecânica, íons dos silicatos podem escorregar uns sobre os outros permitindo assim a deformação contínua do vidro formado. Acima da temperatura de transição vítrea as forças de ligação interatômicas resistem a deformação, mas são incapazes de impedir o escoamento viscoso do vidro se a tensão aplicada for suficientemente alta. À medida que a temperatura aumenta, a viscosidade da fase líquida diminui tornando o escoamento viscoso mais fácil (Carter; Norton, 2007).

Durante a queima em um típico forno a rolo industrial o revestimento cerâmico deve manter suas características dimensionais enquanto avança através do mesmo. No entanto, esta característica é cada vez mais difícil de ser obtida devido às recentes inovações na fabricação do porcelanato como: espessuras reduzidas, grandes formatos e ciclos de queima muito rápidos. Portanto, a composição e os parâmetros de processo devem ser cuidadosamente selecionados, a fim de obter-se uma baixa porosidade com ciclos de queima rápidos e sem deformação na peça cerâmica de porcelanato (Carty, 2002; Zanelli *et al.*, 2011).

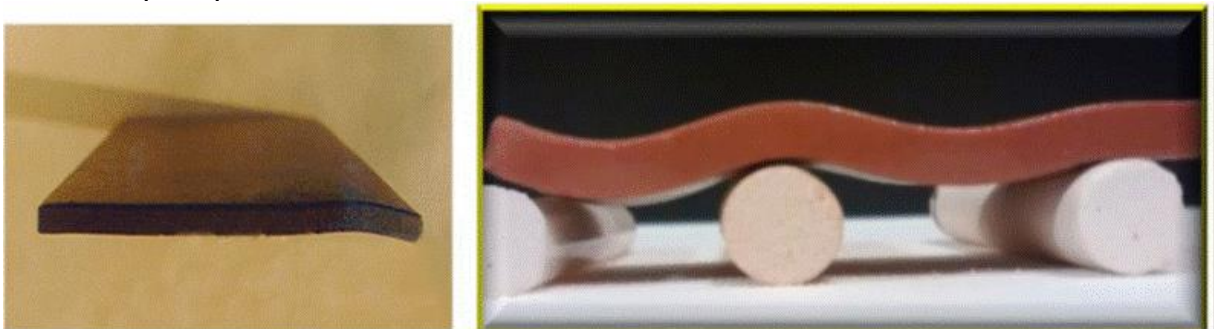
A Figura 26 faz a representação de uma peça de gres porcelanato no estágio inicial da queima em forno a rolo industrial e a Figura 27 demonstra como o efeito da deformação piropiástica pode afetar a planaridade do revestimento cerâmico pós queima.

Figura 26 - Representação de uma peça cerâmica de gres porcelanato sobre rolos cerâmicos no estágio inicial do processo de queima em forno industrial.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 27 - Efeito da deformação piropiástica na planaridade do revestimento cerâmico pós queima.



Fonte: Santos *et al.* (2019).

3.3.1 Fatores que influenciam a deformação piropiástica

É reconhecido que a viscosidade da fase líquida e o teor de sólidos (quantidade, tamanho e forma dos cristais) são de grande importância para o entendimento do comportamento da deformação piropiástica (Rambaldi *et al.*, 2007; Paganelli; Sighinolfi, 2009).

A viscosidade do líquido formado, quando muito elevada, não é desejável devido à baixa cinética de densificação, enquanto viscosidades baixas trazem problemas como aumento na porosidade fechada e/ou deformação piropiástica (Carter; Norton, 2007). As matérias-primas utilizadas na formulação de massa tem papel fundamental nestes mecanismos, Bresciani e Spinelli (2013), afirmam inclusive que algumas matérias-primas permitem a redução da deformação piropiástica. O autor sugere por exemplo que se aumentando a proporção dos argilominerais aumentaria o teor de alumina nas composições e assim a formação das fases minerais

estruturais do tipo mulita no produto acabado pode ser incrementada. O papel da mulita no desempenho técnico dos porcelanatos inclusive já foi bastante explorado (Gualtieri, 2007; Martín-Márquez; Rincón; Romero, 2008; Adamo *et al.*, 2013; Marinoni *et al.*, 2011).

Conforme Restrepo e Dinger (2003), os mesmos trazem mais detalhamento a respeito. Os autores explicam que as fases líquidas de alta viscosidade aumentam a nucleação e as taxas de crescimento dos cristais aciculares de mulita secundária, que reforçam a estrutura do sistema. A mulita tem uma estrutura ortorrômbica e energia de cristalização elevada (aproximadamente 300 Kcal/mol), e cresce preferencialmente ao longo de eixo c. Assim sendo, os cristais na forma de agulha crescem em todas as direções, se entrelaçando em uma rede tridimensional. Esta rede de agulhas entrelaçadas reforça a matriz vítrea, aumenta a resistência da porcelana e reduz a deformação pirolástica. Outros autores também reforçam esta condição (Sánchez *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2007; Martín-Márquez *et al.*, 2009; Pérez; Rícon; Romero, 2012).

A cinética de formação da mulita primária partindo do metacaulim também foi estudada pelos autores (Airey; Birtles, 1996; Romero; Martín-Márquez; Rincón, 2006; Adamo *et al.*, 2013; Marinoni *et al.*, 2011). Porém, está traz reforço quase nulo em relação a microestrutura dos porcelanatos, e desta forma não contribui para uma contenção efetiva da deformação pirolástica. Retornando aos estudos de Bresciani e Spinelli (2013), a respeito dos argilominerais, outros autores Chakravorty e Ghosh (1991), o complementa. Informa que uma alta dispersão destes materiais na composição de massa poderia maximizar a área exposta dos minerais que trazem alumina, contribuindo para o mecanismo de formação de mulita secundária anteriormente mencionado.

Segundo Bresciani e Spinelli (2013), quanto mais baixo a razão dos óxidos de K_2O/Na_2O presente no revestimento cerâmico proveniente principalmente dos feldspatos, mais reduzida será a temperatura na qual o primeiro líquido aparecerá durante a queima. Desta forma existe uma tendência de que uma maior quantidade de líquido presente no material durante a etapa de queima gere maior deformação.

Entretanto pela complexidade do tema é importante salientar que a deformação pirolástica não deve ser avaliada somente por esta característica e sim pelo conjunto de fatores que englobam as demais características da própria

formulação e condições de processamento (Conserva *et al.*, 2017). Outros autores também citam estas considerações em seus estudos sobre porcelanatos e porcelanas (Rambaldi *et al.*, 2007; Tucci *et al.*, 2007; Tunçel; Kara; Özel, 2011; Adamo *et al.*, 2013; Aydin; Kara, 2014; Magagnin *et al.*, 2014). Um desses fatores por exemplo vem de encontro a relação entre K_2O/Na_2O alterando a composição química líquido formado em altas temperaturas (Zanelli *et al.*, 2008; Zanelli *et al.*, 2011).

Ou seja, não somente a quantidade da fase líquida dever ser avaliada, já que estas mesmas fases com maior quantidade de K_2O em relação ao Na_2O pode acarretar menor deformação piropiástica ao revestimento cerâmico conforme o mesmo autor.

Em relação ao quartzo, um dos principais provedores de sílica para a composição de massa de porcelanatos, Restrepo e Dinger (2003) afirmam que quanto maior a proporção de quartzo na massa mais importante será o processo de difusão para dissolvê-lo, o que afetará de modo negativo a precipitação de mulita. Isto acontece pois ocorrerá a formação de mais líquido proveniente da fusão da sílica, acarretando em um patamar de mulitização menos proeminente. O resultado é que a deformação piropiástica será maior.

Conforme Chakravorty e Ghosh (1991), os mesmos afirmam que quanto maior o total de quartzo livre proveniente de todas as fontes de matérias-primas num corpo cerâmico, mais alta será a deformação piropiástica pelos mesmos motivos citados por Restrepo e Dinger (2003), e quanto mais fina a distribuição do tamanho da partícula do quartzo livre, mais alta será a deformação piropiástica. Isto acontece pois com área de superfície específica maior, aumenta-se a probabilidade de interface quartzo-feldspato.

Áreas de superfícies mais altas também melhoram a cinética da formação de fase líquida. Chakravorty e Ghosh (1991) evidenciam também em seus estudos, a relação do feldspato sódico e potássico em relação ao quartzo livre e a formação de fase líquida proveniente desta interação. Os autores comentam que quanto maior quantidade de feldspato sódico em relação ao feldspato potássico maior também é a possibilidade do quartzo se dissolver pela introdução precoce de fases vítreas. Isso induz a menor precipitação de mulita secundária no sistema e aumenta a ocorrência da deformação piropiástica no corpo cerâmico.

Entretanto, outro autor Renau (1994), traz controvérsia em relação a esta tese. O mesmo comenta que a presença de SiO_2 em uma fase líquida levaria a um aumento da viscosidade. E fases líquidas de maior viscosidade levam a uma redução da deformação piropiástica. O estudo, portanto, da nanosílica neste trabalho visando o entendimento de qual efeito este material pode trazer em relação a deformação piropiástica, torna mais interessante o debate. Inclusive a inserção de nanoboemita na forma individual ou combinada com nanosílica nas proporções a serem estudadas por esta tese, pode mostrar a viabilidade de um caminho para a maior formação de mulita secundária em massas cerâmicas de porcelanato, devido à alta reatividade das nanopartículas.

Esta teoria pode ser alimentada inclusive pelo trabalho de Belnou *et al.* (2004). O autor fez uso do gel de nanoboemita em porcelanas aluminosas e verificou que sua adição incrementou a mulitação entre 1150 °C a 1250 °C. Conforme Lu *et al.* (2019), também fez uso de boemita advinda de cinzas volantes de carvão para obtenção de cerâmicas e os resultados também demonstraram a mesma tendência.

Segundo Bresciani e Spinelli (2013), outro fato relevante em relação ao quartzo livre, é que uma quantidade excessiva do mesmo deve ser evitada a afim de prevenir quebras do material no resfriamento lento dos fornos industriais em decorrência da transformação alotrópica (quartzo β para quartzo α a 573 °C com alteração de volume da estrutura). Conforme o mesmo autor este problema ganha maior proporção quando o tamanho das placas aumenta. Recomenda também usar um ciclo de queima apropriado com relação à razão tamanho/espessura da placa a ser fabricada.

Outras matérias-primas e óxidos cerâmicos foram estudados em relação ao seu efeito nas composições de massa de gres porcelanato. Como não foram utilizadas neste trabalho, serão apenas citadas no sentido de demonstrar a importância e consideração que vários autores têm em relação a temática da deformação piropiástica; e o espectro de matérias-primas que podem ser utilizadas no contexto cerâmico para a fabricação de porcelanatos. Bernardin *et al.* (2006) por exemplo, já realizou estudos sobre a performance do talco (composição teórica - $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e o óxido de Fe_2O_3 contido nas matérias-primas sobre a deformação piropiástica. Menciona que a primeira não interfere de maneira incisiva

no índice de deformação piroplástica, porém em relação ao óxido de ferro o efeito já seria mais deletério.

Os autores Hernández-Sánchez *et al.* (2019), já proporcionaram uma avaliação do filito (rocha metamórfica composta de uma mistura natural em proporções variáveis de quartzo, caulinita, mica muscovita, ou sericita) em relação ao índice de deformação piroplástica de uma massa de gres porcelanato. Seus estudos demonstraram que o mesmo diminui o índice de deformação piroplástica devido ao atingimento de uma maior viscosidade da fase líquida em altas temperaturas (até 1240°C) quando comparado a um feldspato sódico.

Segundo Sánchez *et al.* (2018), estudaram o efeito das variáveis da composição de partida e de processo em porcelanatos, e mencionaram alguns efeitos indesejados da adição de calcita e dolomita. A primeira pode resultar na cristalização de fases indesejadas e que nada contribuem para a redução da deformação piroplástica, e a dolomita produz um estreitamento do intervalo de queima bem como um aumento do índice de piroplasticidade, o que faz com que estas matérias-primas se tornem menos atraentes para serem utilizadas a nível industrial.

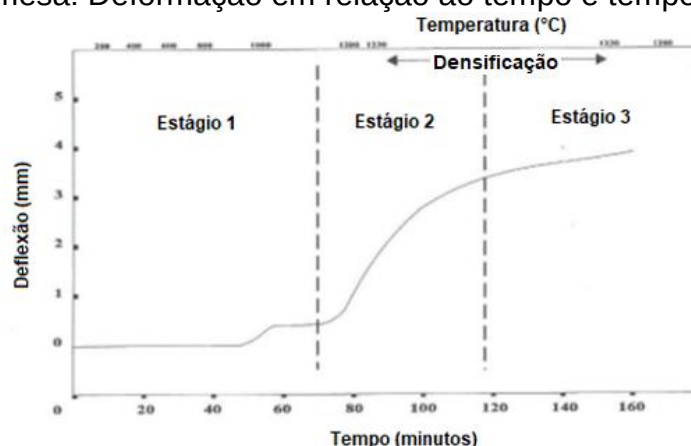
Além do papel individual de cada matéria-prima e suas interações para com a viscosidade, composição e o total das fases vítreas formadas durante a queima; importante analisar também os fatores do processamento cerâmico que podem influenciar nesta na deformação piroplástica dos porcelanatos. Conforme Escardino *et al.* (1989), a densidade do corpo cerâmico a cru, influencia os mecanismos de sinterização por fluxo viscoso em porcelanatos. Quanto maior a porosidade inicial do compacto antes da queima, maior sua retração. Esta situação irá requerer também uma maior quantidade de líquido necessário para densificação além de maior tempo e temperatura para atingimento desta condição o que pode intensificar a ocorrência da deformação piroplástica. Sánchez *et al.* (2018), em seus estudos sobre a densidade do corpo cerâmico a cru, menciona Escardino *et al.* (1989).

Entretanto outros autores Zanelli *et al.* (2019), citam que o efeito da densificação deve ser melhor estudado em relação ao comportamento piroplástico. Em seu artigo cita que a densificação inicial de porcelanatos menos densos pode ser recuperada durante a sinterização tornando este efeito menos prejudicial em relação a deformação piroplástica. Outro fator importante a ser considerado em termos de processamento é tempo e temperatura de queima do material cerâmico. Estes

parâmetros são cruciais para a formação de mulita secundária (Sánchez *et al.*, 2001; Martín-Márquez *et al.*, 2009). Os mesmos comentam que esta traz reforço para a estrutura e redução da deformação pirolástica em porcelanatos. Para que isto aconteça, necessita-se conforme exposto anteriormente que estejam respeitadas as condicionantes presentes nas matérias primas.

Ainda em relação a densificação inicial do corpo cerâmico Airey e Birtles (1996), aprofundaram o estudo sobre os efeitos do tempo e temperatura em relação a retração em uma série de porcelanas de mesa. A deformação pirolástica também foi mensurada, o que permitiu aos mesmos definir um padrão geral de comportamento representado por três estágios, conforme ilustrado pela Figura 28.

Figura 28 - Curva geral do comportamento da deformação pirolástica para porcelanas de mesa: Deformação em relação ao tempo e temperatura.



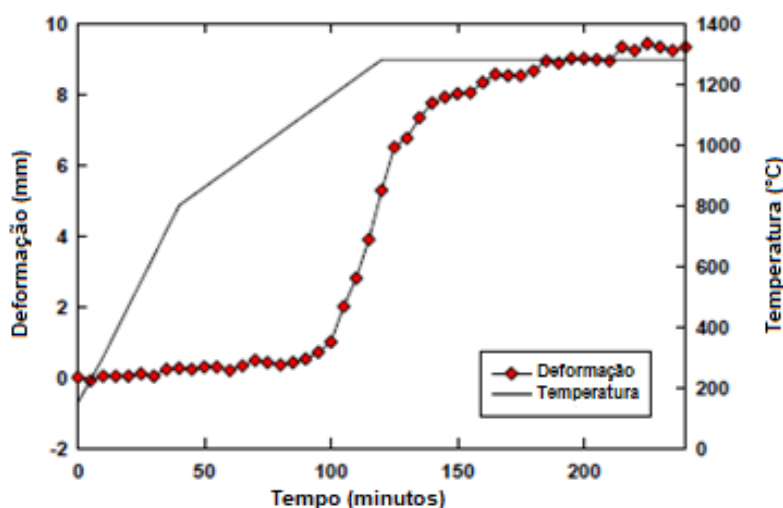
Fonte: Airey e Birtles (1996).

No primeiro estágio os autores afirmam que a quebra da estrutura do metacaulim vem acompanhada de uma ligeira deformação pirolástica. Foi averiguado que materiais que não continham esse mineral não apresentavam essa deformação inicial. No segundo estágio é onde ocorre a maior parte da deformação pirolástica, sendo acompanhada de uma maior retração do corpo cerâmico. Finalmente, no terceiro estágio, a densificação promovida pela sinterização por fluxo viscoso torna o material mais compacto e limita a deformação a uma taxa bastante lenta.

Segundo Buchtel, Carty e Noirot (2004) a deformação pirolástica em cerâmicas de mesa e concluiu em sua tese, que existem dois principais eventos distintos no qual ocorre a deformação pirolástica. O primeiro ocorrendo durante os

estágios iniciais da sinterização devido a baixa viscosidade da fase líquida e da dinâmica da evolução microestrutural do sistema que ocorre em regime não estacionário. Já o segundo na fase final do processamento em temperaturas acima da cristalização da mulita, porém a uma taxa menor devido à alta viscosidade do sistema. Cita inclusive que na primeira fase ocorre cerca de 2/3 deste fenômeno, indicando que este pode ser um dos principais pontos a serem trabalhados para a redução desta ocorrência. O escoamento viscoso é o mecanismo através do qual a deformação ocorre em ambos os casos, porém, a taxas bem diferentes, como mostra a Figura 29.

Figura 29 - Comportamento da deformação piropiástica para cerâmicas de mesa: deformação em relação ao tempo.



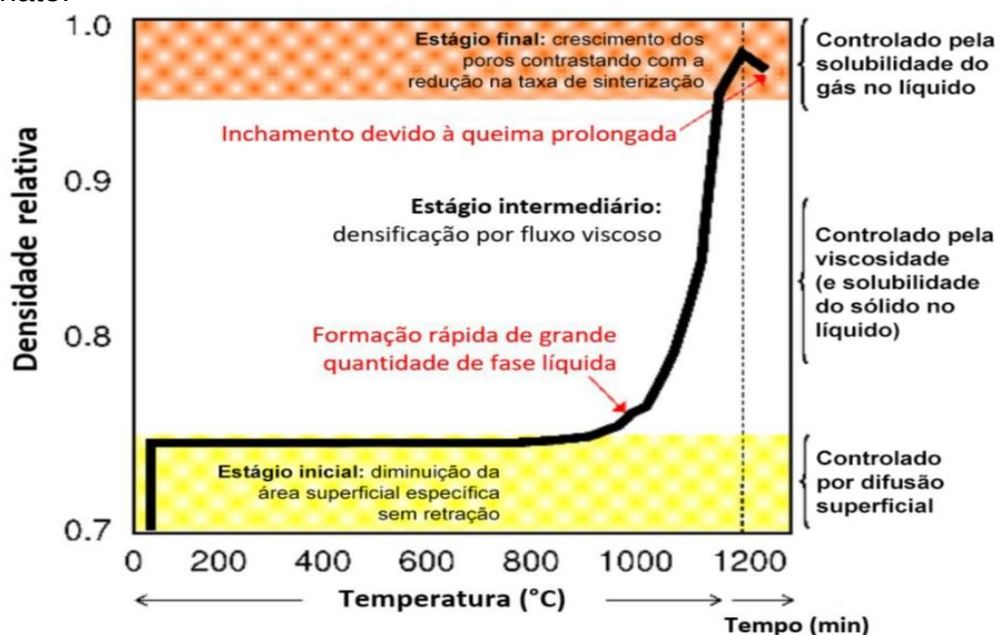
Fonte: Buchtel, Carty e Noirot (2004).

Importante salientar que as considerações do trabalho de Buchtel, Carty e Noirot (2004), Airey e Birtles (1996), trouxeram reflexão na condução desta tese já que a mesma demonstra que não devemos apenas nos preocupar com a formação de mulita em altas temperaturas para atuação na redução ou melhor controle da deformação piropiástica, porém também dar a devida importância para a etapa anterior pois é um grande indicativo de onde acontece boa parte que foi estudada neste trabalho. Embora estes estudos sejam referentes a porcelanas de mesa, no capítulo sobre sinterização por fluxo viscoso, verificamos conforme Zanelli *et al.* (2019), ocorrência de similaridades em relação ao comportamento da microestrutura do porcelanato em relação as porcelanas. Inclusive os mesmos autores, em seus

estudos apresentam gráfico similar quando comparado com Airey e Birtles (1996), e Buchtel, Carty e Noirot (2004), sobre os mecanismos e os estágios de sinterização em porcelanatos conforme demonstrado na Figura 30.

Obviamente com as adaptações de ciclos de queima e temperaturas para o porcelanato. Inclusive o estágio intermediário está mais proeminente a partir de 1000 °C aproximadamente. Mesmo caso para os ciclos de queima, enquanto que para porcelana temos ciclos lentos de queima conforme já exposto na bibliografia, os porcelanatos apresentam ciclos bem mais reduzidos e desta forma temos que se utilizar de matérias primas e composições mais enérgicas para atingir à baixa absorção característica dos porcelanatos e das próprias porcelanas.

Figura 30 - Estágios de sinterização e mecanismos ativos durante a queima de porcelanato.



Fonte: Zanelli *et al.* (2019).

Após o estágio inicial, onde a sinterização é essencialmente governada pela difusão superficial com redução progressiva da área superficial específica, ocorre a formação de uma grande quantidade de líquido em um curto intervalo de temperatura (1000-1100 °C). Isto dá origem a um fluxo viscoso controlado pela viscosidade e tensão superficial da fase líquida, que por sua vez é influenciada pela solubilidade dos cristais no líquido. Tal processo resulta em uma rápida densificação, o que caracteriza o estágio intermediário. A taxa de sinterização reduz gradualmente, enquanto a máxima densidade possível é obtida no estágio final, onde a viscosidade

e solubilidade do gás no líquido controlam o crescimento dos poros, podendo ocorrer o fenômeno de inchamento (Cambier;Leriche,1996;Salem;Salem, 2013). Desta forma, todas estas informações podem servir de base para orientações em ações à nível industrial de processamento, aportando assim um melhor controle da deformação piropoplástica.

Ainda em relação a processamento, outro componente muito importante é a granulometria da massa decorrente do processo de moagem. Conforme Sánchez *et al.* (2018), partículas grosseiras de material fundente ao atingirem a temperatura de fusão; irão formar bolsas de baixa viscosidade e de grande volume. O resultado é que o esqueleto da peça não irá se sustentar em sua própria estrutura; além do efeito deletério de diminuição da densificação da peça a queimado, pela falta de acomodação entre as partículas.

Segundo Melchiades (2011), também corrobora com esta informação e apresenta em seus estudos que quanto menor o grau de moagem de uma massa típica de porcelanato, maior o efeito de aumento da deformação piropoplástica. Esse resultado pode ser decorrente dos bolsões de baixa viscosidade já mencionados e também estar associado com a necessidade de temperaturas de queima mais elevadas para atingir os mesmos graus de densificação nas massas com menores graus de moagem. Conforme Darolt (2011), em seus estudos apresenta informações convergentes em relação aos dois últimos autores citados.

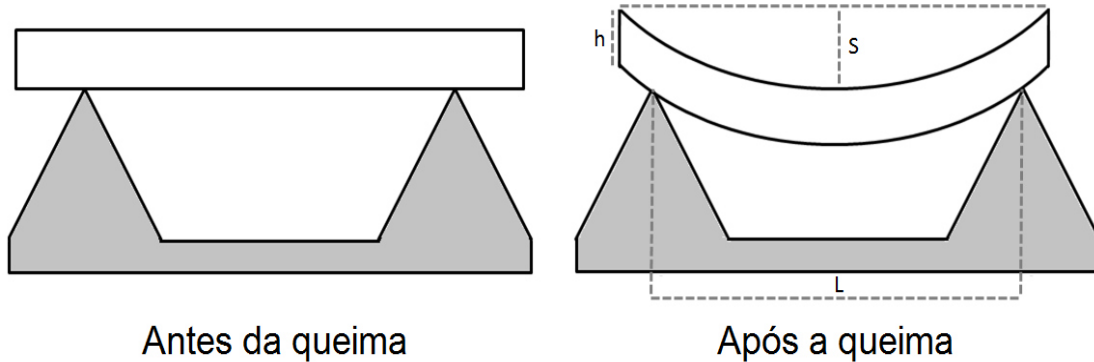
Desta forma fica evidente que a busca da melhor adequação das condições de processamento, aliada ao balanceamento correto das matérias-primas presentes na composição de massa de porcelanato são de extrema importância para que seja atingido o estado da arte no controle da deformação piropoplástica.

3.3.2 Método de medição da deformação piropoplástica

A magnitude da deformação piropoplástica é determinada pelo índice de piropoplasticidade (IP), que aponta a tendência a deformação de um dado material de dimensões definidas sujeitas as forças de gravidade durante a queima e sob condições específicas. O método tradicional e que foi usado neste trabalho para se determinar essa característica, consiste em posicionar um corpo de prova sobre dois apoios refratários e submeter o conjunto ao ciclo de queima típico, como ilustra a

Figura 31. Após a queima é medida a curvatura da peça e calculado o índice de pirolásticidade conforme Equação 10.

Figura 31 - Amostra antes e após a queima para ensaio de piroplasticidade.



Fonte: Santos *et al.* (2019).

Equação 10:

$$IP = \frac{4 \times h^2 \times S}{3 \times L^4} \quad (10)$$

Onde:

S = deformação máxima (cm);

h = espessura da peça (cm);

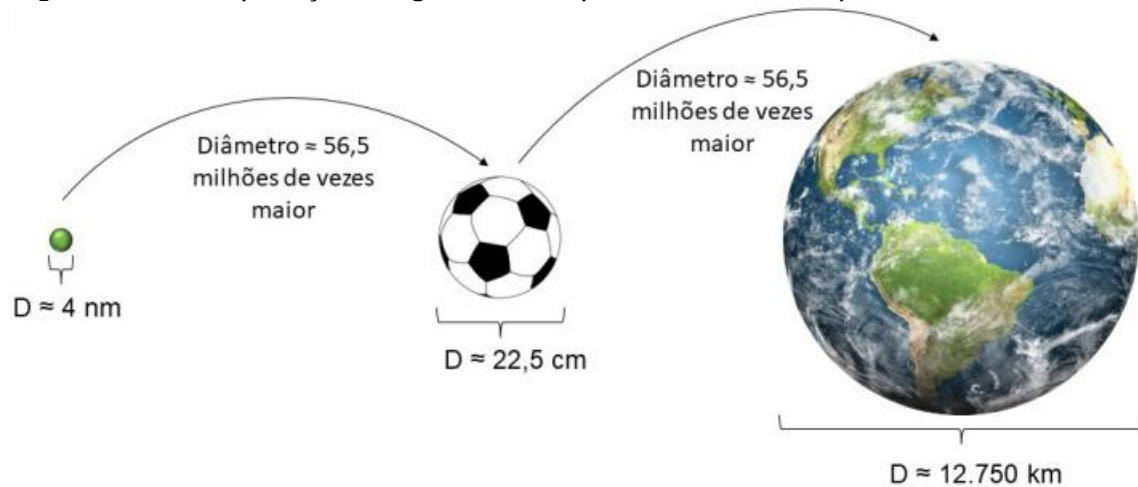
L = distância entre os suportes refratários (cm);

IP = índice pirolástico.

3.4 NANOCIÊNCIA, NANOTECNOLOGIA E NANOPARTÍCULAS

O prefixo nano, representa uma parte de um bilhão, dessa forma um nanômetro corresponde a um bilionésimo de um metro. Para efeito de comparação, uma partícula nano está para uma bola de futebol assim como a bola de futebol está para o planeta terra (Figura 32) (Hochela *et al.*, 2008).

Figura 32 - Comparação de grandeza representando uma parte de um bilhão.



Fonte: Sanfelice, Pavinatto e Corrêa (2022).

Conforme a Organização Mundial de Normalização (ISO) refere-se à um tamanho nano aquele material que varia de 1 a 100 nm em pelo menos uma das suas três dimensões. A seguir verificamos mais alguns exemplos a nível referencial para a nanoescala (Ratner;Ratner, 2003):

- um fio de cabelo humano tem cerca de 50.000 nanômetros;
- as menores coisas observáveis a olho nu têm cerca de 10.000 nm;
- a célula de uma bactéria tem cerca de algumas centenas de nanômetros;
- 10 átomos de hidrogênio, alinhados, perfazem 1 nanômetro.

Partindo destas definições e percepções de grandeza, podemos definir a nanociência em sua essência como a habilidade de se poder trabalhar em nível molecular/estrutural, átomo por átomo, para criar grandes estruturas organizadas. Por sua vez, a nanotecnologia descreve a caracterização, fabricação e manipulação destas estruturas, dispositivos ou materiais dentro das mesmas dimensões mencionadas (ISO/TS 80004-1:2010).

Esta área do conhecimento se estabeleceu como uma tecnologia essencial para uma ampla gama de aplicações, tornando-se assim uma prioridade para políticas de desenvolvimento científico e tecnológico que já se encontram em utilização em centenas de produtos no setor industrial, eletrônica, saúde, química, cosméticos, compósitos e energia. Em relação ao termo nanopartícula conforme (ISO/TS 27687:2008) considera que são partículas com características estruturais menores que 100 nm, podendo esta dimensão influenciar suas propriedades biológicas, físicas e químicas. Geralmente nessa escala de tamanho se manifestam algumas

propriedades diferenciadas como: tolerância à temperatura, variedade de cores, alterações da reatividade química e condutividade elétrica (Feldhein; Foss, 2002; Durán; Mattoso; Morais, 2006).

A maior diferença de materiais de uma mesma composição química, de nanomateriais e materiais cujas dimensões estão em escala micrométrica é o aumento da fração do número de átomos na superfície dos nanomateriais, bem como o aumento considerável da área superficial, podendo possibilitar inclusive a sinterização em menores temperaturas e consequentemente um custo menor de produção (Campbell; Parker; Starr, 2002).

O uso das nanopartículas obteve maior consideração nas últimas décadas principalmente pela visão introdutória do físico americano Richard Feynman em palestra proferida no Instituto de Tecnologia da Califórnia em 1959, onde afirmava que era possível a montagem das estruturas átomo a átomo. Embora fosse um conceito futurístico para época, um pouco mais tarde no ano de 1974, foi atribuído ao engenheiro japonês Norio Taniguchi à utilização da nanotecnologia pela primeira vez no controle de materiais e da engenharia em microescala. Encontram-se também na literatura referências a Eric Drexler primeiro cientista a doutorar-se em nanotecnologia, que no 1986 popularizava o conceito de nanotecnologia, através de seu livro “*Engines of Creation*” (Ferreira; Rangel, 2009).

Atualmente, em relação ao processo de produção de nanopartículas existem duas abordagens a serem consideradas:

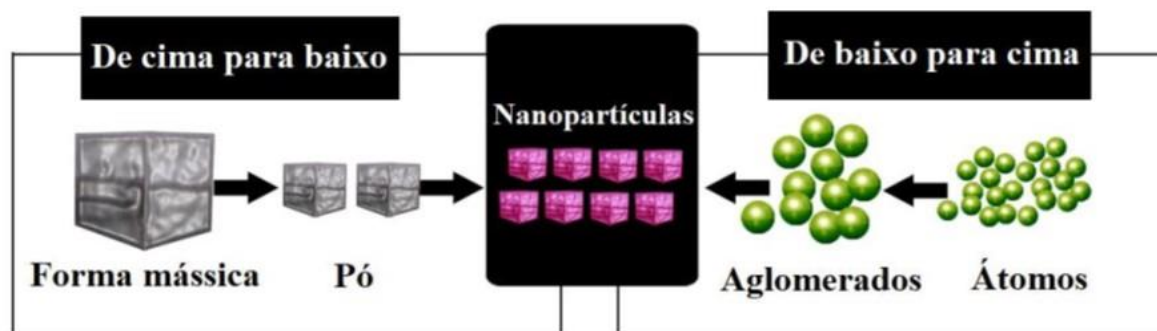
1) Pelo método conhecido como top-down (de cima para baixo), que se baseia na desconstrução de estruturas maiores, utilizando técnicas de fabricação para cortar, moer e moldar materiais até atingir a nanoescala;

2) Pelo método bottom-up (de baixo para cima), que explora as propriedades químicas de moléculas/átomos individuais como bloco de construção para fazer com que estes se organizem e formem uma estrutura em nanoescala (Feldhein; Foss, 2002; Tischer; Tischer-Faria, 2012).

Estratégias *bottom-up* são muitas vezes focadas em processos químicos ou metalúrgicos, enquanto que estratégias *top-down* são focadas em processos mecânicos ou mecano-químicos. Outra diferenciação é que o método *top-down* é geralmente realizado em sistemas secos, e o *bottom-up*, em meio aquoso ou com

solvente orgânico (Tischer; Tischer-Faria, 2012). Estes dois processos estão ilustrados de forma esquemática na Figura 33.

Figura 33 - Ilustração dos processos de obtenção de nanopartículas: top-down e bottom-up.



Fonte: Adaptado de Zabara (2018).

O tipo de aplicação destes materiais nanométricos irá definir qual processamento é o mais adequado, uma vez que diversas maneiras de produzir uma mesma nanopartícula pode conferir propriedades e características distintas ao material que se destina (Ferreira; Rangel, 2009).

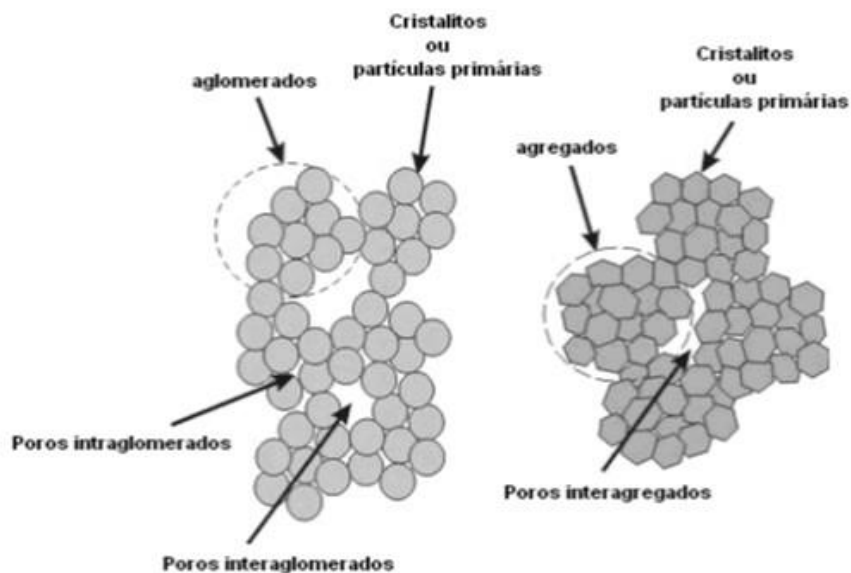
No entanto, as propriedades das nanopartículas são melhor aproveitadas se introduzidas ao processamento dos materiais de forma adequada. As partículas de tamanho nanométrico apresentam geralmente maior facilidade em agregar ou aglomerar. Esta situação ocorre a fim de diminuir a energia entre as interfaces, ou diminuir a superfície total do sistema a fim de atingir um melhor equilíbrio termodinâmico (Nalwa, 2002).

Basicamente três tipos de interação podem ocorrer entre as partículas nanométricas durante o processamento. Podem ser formados: os aglomerados fracos, aglomerados fortes e os agregados. Nos aglomerados fracos, as ligações são relativamente fracas e podem ser do tipo Van der Waals, eletrostática, magnética ou por capilaridade em presença de fase líquida (Groza; Dowding, 1996). Essas podem ser facilmente rompidas por ação mecânica e pela utilização de defloculantes. Já os aglomerados fortes, possuem alta resistência mecânica e são, como os aglomerados fracos, também unidos por ligações secundárias, porém, em virtude da elevada área superficial estas ligações estão presentes em grande densidade e para que ocorra a separação efetiva de suas partículas constituintes é necessária maior energia, como

por exemplo, a ação de um defloculante associada com moagem. Para os agregados, geralmente as ligações entre as partículas são ligações químicas primárias formadas por reação química ou sinterização. Em pós nanométricos, a formação de agregados pode ocorrer em consequência de tratamentos térmicos destes pós, mesmo que em baixas temperaturas.

A Figura 34 mostra esquematicamente as diferenças dos pós aglomerados e agregados, e a presença de poros intra, interaglomerados e interagregados.

Figura 34 - Representação esquemática de pós aglomerados e pós agregados.



Fonte: Groza e Downding (1996).

Além de dificultar a obtenção de uma distribuição homogênea das fases que formam os compósitos, já foi comprovado que a presença de aglomerados ou agregados que, ao não serem destruídos no processo de conformação, levam a uma densidade heterogênea do corpo a verde, o que provoca a formação de poros e defeitos no corpo cerâmico sinterizado. Esses compactos podem apresentar baixa resistência mecânica (Groza; Downding, 1996).

No ramo cerâmico estes conceitos também se aplicam, pois geralmente existe uma etapa em que o material encontra na forma de particulado, como por exemplo as suspensões cerâmicas (genericamente chamadas de barbotina em processos de moagem a úmido), e os pós atomizados utilizados na etapa de prensagem advindos justamente do processamento destas suspensões. Neste

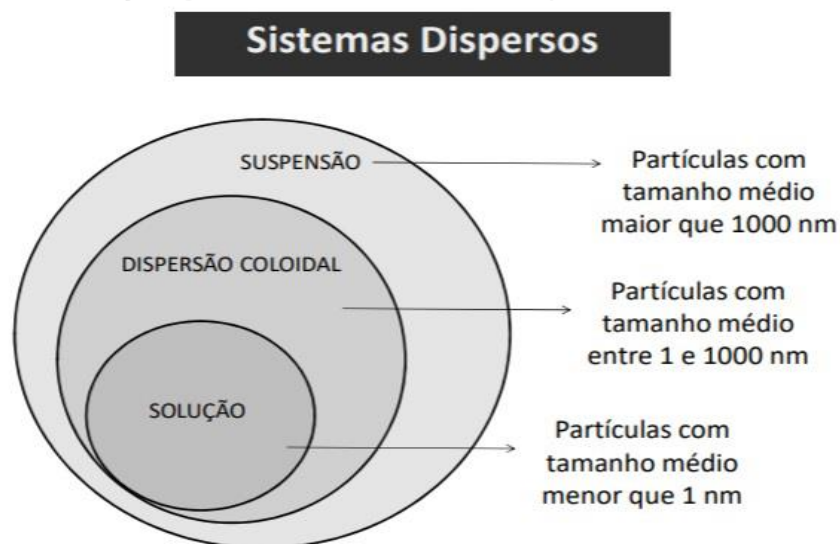
trabalho os materiais nanométricos utilizados (nanoboemita e nanosílica) estão em meio aquoso. Suas dispersões serão realizadas em formulações cerâmicas que passarão por moagem a úmido. Desta forma facilitar a dispersão destas nanopartículas através do suporte dos conhecimentos a respeito do processamento coloidal torna-se relevante (Nogi, 2004).

3.4.1 Processamento coloidal

Dispersões são sistemas formados a partir de misturas de duas ou mais substâncias, em que uma das fases, denominada dispersa, se encontra distribuída sobre a outra fase denominada dispersgente (Shaw, 1975).

São classificadas, genericamente, de acordo com o tamanho das partículas dispersas, sendo eles: soluções, coloides e suspensões conforme Figura 35. Este trabalho, portanto, estará buscando dispersar as nanopartículas (nanoboemita e nanosílica) que se enquadram como dispersões coloidais em uma suspensão cerâmica comumente chamada de barbotina.

Figura 35 - Classificação genérica dos sistemas dispersos.

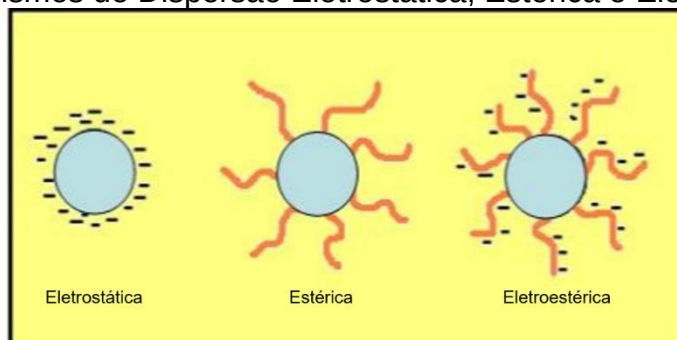


Fonte: Campos (2019).

Neste sentido existem três maneiras de se dispersar partículas nanométricas e submicrométricas suspensas em um meio líquido conforme demonstrado na Figura 36, apresenta a dispersão eletrostática, estérica e

eletroestérica (Cesarano; Aksay, 1988; Pandolfeli *et al.*, 2000; Pashley; Karaman, 2004).

Figura 36 - Mecanismos de Dispersão Eletrostática, Estérica e Eletroestérica.



Fonte: Reed (1995).

O mecanismo eletrostático (Napper, 1983) consiste em gerar uma carga comum na superfície das partículas, causando a repulsão destas. No mecanismo estérico, ocorre adsorção de aditivos poliméricos no material que formam uma camada de proteção em volta das partículas. A estabilização eletroestérica consiste na adsorção de um polieletrólito com formação de uma dupla camada de repulsão elétrica (Cesarano; Aksay, 1988).

Para estabelecer os melhores procedimentos na dispersão de materiais nanométricos, visando obter dispersões estáveis, se faz necessário certo conhecimento sobre a química coloidal. Diversos fatores influem na estabilidade de uma dispersão, e o domínio desses fatores é fundamental para a obtenção de bons resultados no produto final (Bhattacharjee; Singh; Besra, 2002).

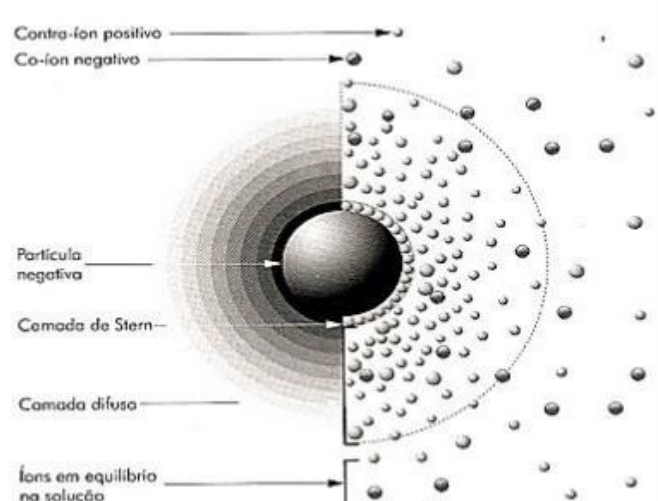
Esse campo envolve estudos sobre o potencial de superfície (potencial zeta) (Kessler, 2007) e reologia (Tari; Ferreira; Lyckfeldt, 1998; Zupancic *et al.*, 1998). O comportamento reológico dos sistemas coloidais depende dos seguintes fatores: viscosidade do meio dispersante, temperatura, concentração de partículas, tamanho e forma das partículas, interações partícula-partícula (Hunter, 1981; Bell; Schendel; Piech, 2005) e partícula-meio dispersante (Binner; Mcdermott, 2006), presença de agentes dispersantes e a quantidade (Kessler, 2007) e características destes agentes. Logo, o entendimento destes comportamentos é de grande importância, para dispersão dos nanomateriais.

Um destes conceitos fundamentais para avaliar a reologia das suspensões coloidais é o da dupla camada elétrica. Ao imergirmos partículas submicrométricas ou

nanométricas (fase dispersa) em um líquido (fase dispersante) (Shaw, 1992), uma dupla camada elétrica será formada (Cruz *et al.*, 2005).

Segundo Cruz *et al.* (2005) a dupla camada é formada para neutralizar a carga do colóide e acarreta o aparecimento de um potencial entre a superfície e solução. A partícula terá sua superfície carregada pelos íons determinantes do potencial de superfície. Logo, os contra-íons serão firmemente fixados na superfície formando a chamada Camada de Stern. Nas proximidades da partícula os co-íons, de mesma carga dos íons de superfície serão atraídos, formando uma camada difusa. As camadas formadas pelos contra-íons e co-íons são denominadas como Dupla Camada Elétrica representando a região tracejada da Figura 37 do arranjo espacial de íons que constituem a dupla camada elétrica.

Figura 37 - Arranjo espacial de íons que constituem a dupla camada elétrica.



Fonte: Ottewill (1966).

Uma forma simplificada na análise da dupla camada elétrica deve considerar (Ottewill, 1966):

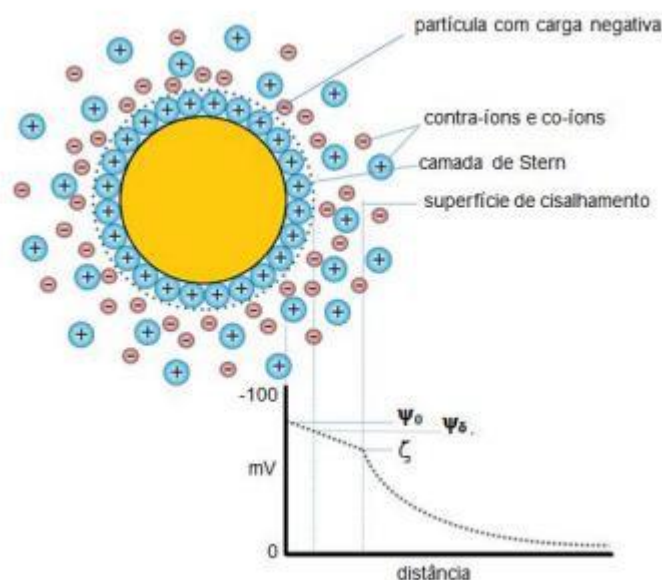
- Camadas são consideradas como sendo planas;
- Camadas com espessura menor que o raio de curvatura da superfície da partícula coloidal;
- Carga da superfície sólida distribuída uniformemente;
- A fase dispersa é considerada contínua e seu efeito sobre a dupla camada é determinado por sua constante dielétrica.

Conforme Mcfadyen e Fairhurst (1993), cada partícula coloidal apresenta a dupla camada e como estão todas no mesmo meio de dispersão, começa a acontecer

interação entre as duplas camadas elétricas. Irá ocorrer a sobreposição de camadas externas de mesmo sinal acarretando aumento da concentração de cargas sobre cada superfície aumentando também a energia de equilíbrio entre as camadas levando a uma força repulsiva entre as camadas.

A camada de Stern é considerada rigidamente fixada no colóide, o que não ocorre com a camada difusa. Dentro da camada difusa existe uma fronteira onde os íons e a partícula formam uma unidade estável. Isto é, quando uma partícula se movimenta na dispersão, íons dentro da fronteira também se movem, enquanto que, os íons além dessa fronteira não acompanham o movimento da partícula, esta fronteira é chamada de superfície hidrodinâmica ou plano de cisalhamento. Tudo que estiver dentro desse plano de cisalhamento move-se a mesma velocidade da partícula. O potencial existente neste plano de cisalhamento é denominado potencial zeta, o qual é função da carga da superfície da partícula e da natureza do meio circundante em que a partícula está dispersa (McFadyen; Fairhurst, 1993). Detalhamento gráfico pode ser verificado na Figura 38.

Figura 38 - Representação esquemática da dupla camada elétrica e dos potenciais elétricos na superfície das nanopartículas (Ψ_0), no plano de Stern (Ψ_δ) e na superfície de cisalhamento (ζ).



Fonte: McFadyen e Fairhurst (1993).

Segundo Moreno (2005), o potencial zeta não pode ser medido diretamente por isso usa-se algum tipo de medida indireta para se avaliar a estabilidade de

sistemas coloidais, pois ele é um indicativo muito bom da magnitude da interação dessas partículas. Portanto, é possível obter o potencial zeta por determinação da mobilidade eletroforética. Para realizar a medida, basta introduzir uma suspensão coloidal diluída em uma cubeta com dois eletrodos e submetê-la à ação de um campo elétrico. O potencial zeta é a velocidade da partícula sob atuação do campo elétrico.

Sendo assim, é possível mensurar o potencial zeta de sólidos dispersos em líquidos ou líquidos dispersos em líquidos (emulsão). Quanto maior o valor do potencial zeta, maior a estabilidade do sistema coloidal. Ou seja, a tendência à agregação diminui se as partículas em suspensão apresentarem um alto valor de potencial zeta, positivo ou negativo, indicando que há uma tendência destas partículas se repelirem, portanto, considera-se que suspensões de partículas com potenciais maiores que + 30 mV ou menores que – 30 mV são estáveis (Moreno, 2005).

3.4.3 Nanopartículas de sílica

As nanopartículas de sílica são materiais inorgânicos que possuem uma alta área superficial que muitas vezes dispõem de estruturas tridimensionais e com altas concentrações de grupos silanóis (Si-OH) que auxiliam na funcionalização e adsorção de espécies químicas. A reatividade das unidades silanóis permite a modificação química da superfície da sílica possibilitando diversas aplicações. Nanopartículas de sílica podem ser nanomateriais sólidos ou porosos. No primeiro caso não apresentam porosidade. Quando porosa são classificadas em três categorias segundo a IUPAC (Ciesla; Schüth, 1999):

- Microporosa: com poros menores do que 2nm;
- Mesoporosa: com poros de 2 a 50nm;
- Macroporosa: com poros maiores do que 50nm.

Diversos métodos são utilizados para a síntese de nanopartículas de sílica. Na sua grande maioria a via utilizada é a *bottom up*. Dentre estes destacam-se: o processo sol-gel, precipitação química, troca iônica, processamento de microemulsão, síntese de plasma, condensação de vapor, combustão em chama de difusão e carbonatação pressurizada. De maneira geral, a obtenção destas nanopartículas passa três macros etapas: a etapa de síntese, onde as partículas são criadas; a etapa

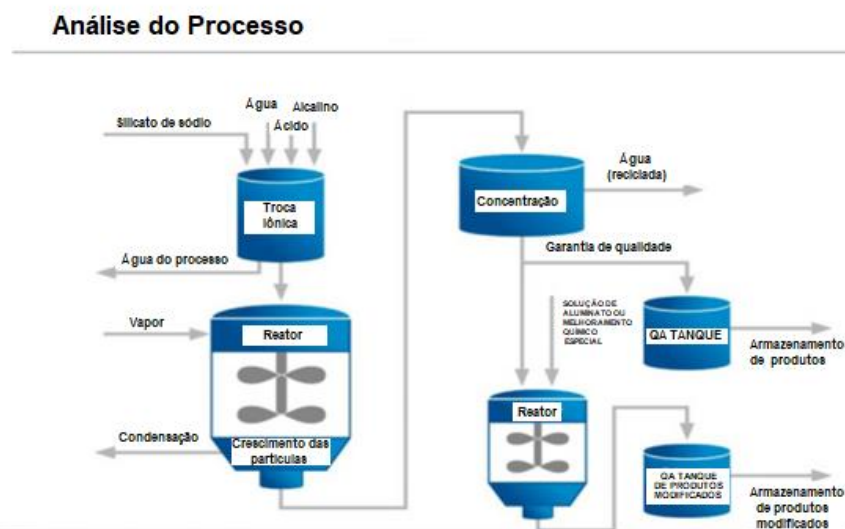
de separação, na qual são separadas as menores partículas de outras criadas no processo de anterior; e, por fim, a etapa de funcionalização, quando se deseja fazer alguma modificação superficial para a obtenção de alguma característica especial na partícula (Iler, 1979; Bertone *et al.*, 2003; Bagwe; Hilliard; Tan, 2006).

Esta última etapa é de vital importância quando as partículas são utilizadas em aplicações médicas, onde um medicamento ou aditivo é adicionado à camada exterior das partículas. Outras aplicações não demandam partículas ativadas, sendo que a terceira etapa nem sempre está presente na produção das nanopartículas de sílica.

Neste trabalho a nanosílica utilizada foi obtida através do método de troca iônica, denominada comercialmente de sílica coloidal. Conforme o fornecedor (QUMICER- Indústria Química) este material tem o tamanho (bidimensional) de 12 nm até 50 nm. Este método consiste no empacotamento de um reator com uma resina de troca iônica. Os sistemas de troca iônica para este fim são normalmente compostos de tanques minerais e, como são usados produtos químicos de base forte para regenerar a resina, são necessários tanques resistentes à corrosão. A primeira etapa é uma lavagem cáustica da resina com soda e água. Em seguida é feita uma regeneração ácida da resina com ácido sulfúrico para ativar os sítios ativos que removerão os íons de silicato de sódio. Estando pronta a resina para receber uma nova dosagem de silicato de sódio é realizado o carregamento no reator e seu pré-aquecimento.

A diluição do silicato tempo de dosagem, tempo de contato com a resina, temperatura, adição de produtos especiais dentre outros parâmetros irão definir as propriedades típicas para cada produto como estruturação e tamanho de partículas. Nesta mesma etapa o ácido de silício se forma e com adição de água formam-se os grupos silanóis. O reator é então drenado e as partículas de sílica são filtradas em membranas para a concentração desejada. As águas residuais são devidamente direcionadas para estações de tratamento de efluentes. A Figura 39 a seguir demonstra resumidamente o processo.

Figura 39 - Processo de produção de nanosílica por troca iônica.



Fonte: Quimicer (2022).

Este tipo de nanosílica está disponível comercialmente em forma líquida (sol). Estas apresentam estrutura não porosa, amorfa e, normalmente morfologia esférica. Uma dispersão estável de partículas coloidais sólidas num líquido é chamada sol. Estável, neste caso, significa que as partículas sólidas não se aglomeram a uma taxa significativa e, portanto, se mantêm dispersas no líquido por longo período de tempo (Bergna; Roberts, 2006).

3.4.4 Nanopartículas de boemita

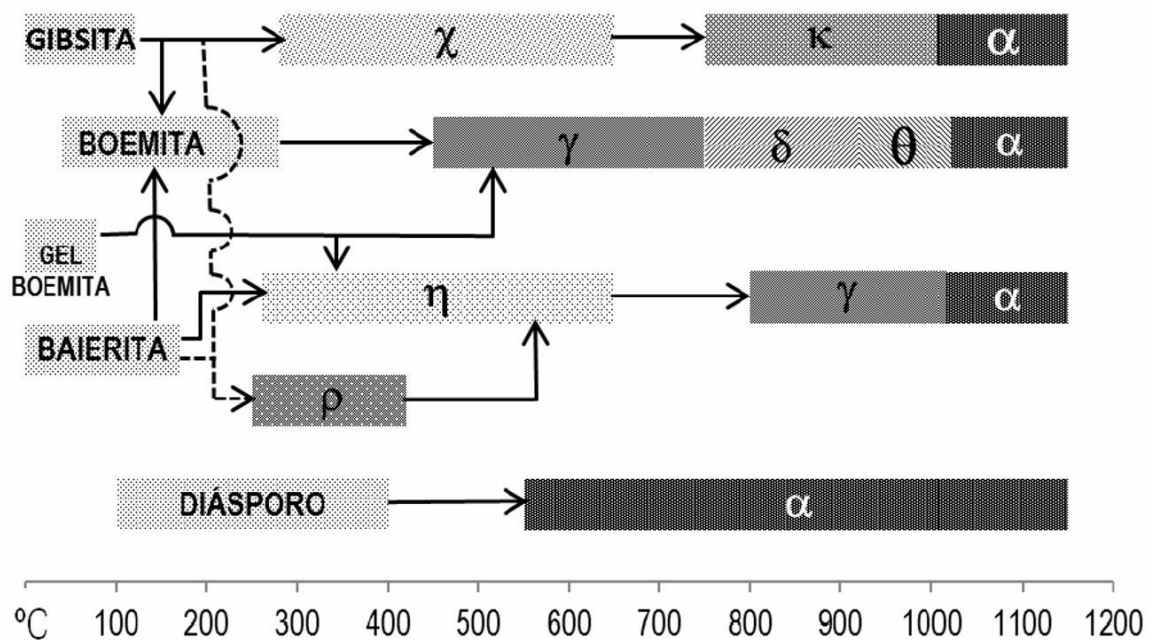
Alumina, ou óxido de alumínio, ocorre de forma abundante na natureza, principalmente na forma de hidróxidos, principais constituintes das bauxitas e lateritas (Kirk; Othmer, 1978). Seu excelente comportamento mecânico, inércia química, refratariedade e a grande disponibilidade de jazidas, fazem com que a alumina seja um dos materiais cerâmicos mais usados. Algumas das aplicações da alumina são em isolamentos elétricos, abrasivos, ferramentas de corte, instrumentos resistentes ao uso, cimentos, refratários, vidros, recobrimentos, entre outros (Lynch, 1989).

A alumina pode ser obtida a partir do hidróxido de alumínio, que pode apresentar-se nas seguintes formas cristalinas, que diferem basicamente na sequência de empacotamento das camadas de íons hidroxilas: gibsite ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), baierita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$), nordstrandita (Al(OH)_3) e doyleita (Al(OH)_3). Além disso também pode ser obtida dos óxido-hidróxidos, que compreendem: boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$) e

diásporo (α - AlOOH). Os hidróxidos e óxido-hidróxidos podem também apresentar formas amorfas e gelatinosas (Gallo, 2003).

O óxido de alumínio pode apresentar-se em diferentes formas cristalográficas. A fase mais estável é chamada α -alumina, e geralmente obtida por volta de 1200°C . A alumina pode passar por diferentes fases durante o aquecimento até atingir a fase α , sendo que o caminho depende do tipo e da granulometria dos precursores. As fases intermediárias anteriores à alumina alfa são denominadas aluminas de transição (Macêdo; Bertran; Osawa, 2007). A Figura 40 apresenta um esquema da transformação polimórfica da alumina em função da temperatura (Kirk; Othmer, 1978).

Figura 40 - Sequências de transição de fases da alumina.



Fonte: Adaptado de Kirk e Othmer (1978).

Dentre estas fases, a que apresenta maior estabilidade termodinâmica é a alfa alumina, α - Al_2O_3 , também usualmente chamada de coríndon e que ocorre na natureza (Alves, 2017). Essa fase cristalina apresenta cristais romboédricos com densidade $4,05 \text{ g/cm}^3$. Os átomos de oxigênio no cristal formam um empacotamento hexagonal em cujas vacâncias o átomo de alumínio se instala (Huckel, 1951). A Tabela 5 apresenta as principais propriedades dos diversos polimorfos de alumina.

Tabela 5 - Características das diferentes fases da alumina.

Tipo de Alumina	Arranjo Cristalino dos Átomos de Oxigênio	Características
Rho	Amorfa (Baixa Cristalinidade)	➤ Muito reativa ➤ Alta área superficial ➤ Alto grau de desordem no arranjo espacial dos átomos
Chi	Hexagonal Compacto	➤ Elevado grau de hidroxilação ➤ Grande semelhança com a gibsita
Kappa	Hexagonal Compacto	➤ Baixo teor de hidroxilas residuais ➤ Rede aniônica mais ordenada que a fase Chi
Eta	Cúbico de Face Centrada	➤ Estrutura do espinélio com interstícios tetraédricos e octaédricos parcialmente preenchidos
Gama	Cúbico de Face Centrada	➤ Estrutura do espinélio com rede deformada tetragonalmente ➤ Vacâncias somente em sítios tetraédricos
Delta	Cúbico de Face Centrada	➤ Deriva do aumento da ordem cristalográfica da γ-alumina
Theta	Cúbico de Face Centrada	➤ Deriva da γ-alumina pela reordenação dos cátions alumínio
Alfa	Hexagonal Compacto	➤ Única forma termodinamicamente estável ➤ Produto final da desidroxilação dos hidróxidos de alumínio

Fonte: Gallo (2003).

Em relação as nanopartículas, todas as características vantajosas da alumina de tamanho micro/macro, são mantidas inclusive com alguns aditivos: menor temperatura de sinterização, área superficial elevada e alta tenacidade. Desta forma seus usos podem ser incrementados para áreas como: agentes de sinterização cerâmicos, materiais biocompatíveis, nano compósitos para aplicações estruturais e elétrica avançada (Gan *et al.*, 2007; Sadiq *et al.*, 2009; Mirjalili *et al.*, 2011; El-Nadjar *et al.*, 2012).

Em relação aos métodos de obtenção de nanoboemita algumas formas de obtenção têm destaque: co-precipitação, micro emulsões, hidrotérmico, decomposição em altas temperaturas de precursores orgânicos, sonoquímica assistida, método sol-gel, pechini, entre outros (Salem *et al.*, 2012; Zhuravlev *et al.*,

2013; Eliassi;Ranjbar, 2014; Farahmandjou;Golabiyan, 2015). Dentre os métodos citados, a nanoboemita utilizada neste trabalho foi obtida pelo processo hidrotérmico.

Conforme o fornecedor (QUIMICER- Indústria Química) este material tem o tamanho (bidimensional) de 30 nm até 100 nm. A síntese hidrotérmica pode ser definida como um processo físico-químico, de formação e crescimento de cristais através de mudanças de solubilidade e reações químicas, ocorrendo em um sistema aquoso fechado, com temperatura e pressão acima do ambiente (Shi; Song; Zhang, 2013).

Segue o princípio de preparação de dissolução/precipitação, onde a força motriz para o processo é a diferença de solubilidade de pelo menos um reagente solúvel e o produto insolúvel. Em geral, as variáveis a serem controladas em um processo de síntese hidrotérmica são divididas em condições interiores de reação e condições ambientais exteriores. Nas condições interiores, podem ser citadas as variáveis de concentração, pH, tempo de reação e pressão. Já como condição exterior, podemos citar os modos de entrada de energia para o sistema, que podem ser, por exemplo, radiações ou condução de calor (Shi; Song; Zhang, 2013).

Como a síntese hidrotérmica, na maioria das vezes, requer um ambiente com pressão e temperatura acima do ambiente, essa síntese é feita em uma autoclave capaz de suportar a essas solicitações, normalmente feita de aço inoxidável.

O processo de obtenção da nanoboemita aconteceu através da autoclavagem na temperatura de 170°C, em meio aquoso alcalino, sendo que a quantidade de base adicionada (NaOH foi a base empregada) é um parâmetro que afeta de forma significativa a morfologia do produto obtido. O tempo de autoclavagem também é um fator importante (Yanagisawa *et al.*, 2007).

4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

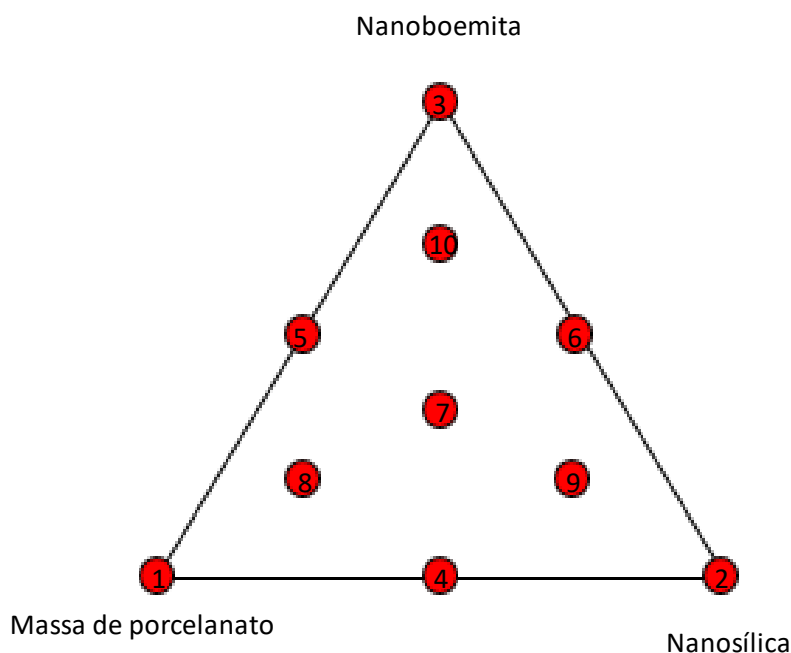
Utiliza-se um planejamento experimental de misturas para investigar uma resposta de interesse em função de algum fator de estudo. Neste trabalho utilizou-se como fatores de estudo os seguintes componentes: uma massa de porcelanato, nanosílica e nanoboemita. A resposta de interesse neste caso é a deformação piroplástica. Os fatores geralmente são variáveis possíveis de serem controladas, e as respostas são as variáveis de saída do sistema. Definir exatamente o objetivo pelo qual está se realizando o planejamento experimental é a etapa complementar (Neto; Scarmínio; Bruns, 2001).

Neste trabalho em específico será determinar qual é o efeito da adição das nanopartículas de sílica e boemita na deformação piroplástica de massa uma massa de gres porcelanato. Segundo Cornell (1990), são considerados experimentos com misturas aqueles em que as propriedades estudadas dependem da proporção relativa dos componentes da mistura. Assim, a quantidade de cada componente do sistema deve ser tratada como uma variável, ou seja, é dependente: mudando o nível de uma variável muda-se o nível de pelo menos uma das outras variáveis, pois a proporção entre elas é a característica de interesse e o total de componentes da mistura corresponde sempre a 100 %. Isso, em termos matemáticos, pode ser descrito na Equação 12 como:

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (12)$$

Onde q é o número de componentes da mistura e x é a proporção dos componentes na mistura. Quando há três componentes de mistura (q=3), o espaço simplex é um triângulo equilátero. O sistema de coordenadas usado para os valores de x_i , $i=1, 2, \dots, q$, é chamado sistema de coordenada simplex. Portanto, o método utilizado para preparação das formulações de massa será o planejamento de delineamento de misturas, utilizando um arranjo simplex-centroide, representadas em um diagrama ternário (Figura 41) e configurando um total de 10 composições, apresentadas na Tabela 6. Sendo que o vértice da massa de porcelanato corresponde ao valor mínimo de 95% e máximo de 100%. E os vértices das nanopartículas de sílica e boemita correspondem ao valor mínimo de 0 e máximo de 5%.

Figura 41 - Diagrama ternário dos componentes.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Tabela 6 - Composições de massa de porcelanato com adição de nanoboemita e nanosílica.

Nº de experimentos	Massa de porcelanato	Nanosílica	Nanoboemita
1	100	0	0
2	95,0	5,00	0,00
3	95,0	0,00	5,00
4	97,5	2,50	0,00
5	97,5	0,00	2,50
6	95,0	2,50	2,50
7	96,66	1,67	1,67
8	98,34	0,83	0,83
9	95,84	3,33	0,83
10	95,84	0,83	3,33

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A matriz conforme demonstrado na Figura 41 foi estruturada com três componentes, e com pontos centrais em relação ao ponto central e aos extremos. Os modelos previstos para estes planejamentos experimentais de misturas são o linear, o quadrático, o cúbico e cúbico especial (Neto; Scarmínio; Bruns, 2001).

A área de abrangência para a qual foi utilizado o planejamento experimental de misturas, segue modelo linear é dado por $E(y) = \sum \beta_i x_i$ (13), o modelo quadrático é representado por $E(y) = \sum \beta_i x_i + \sum \sum \beta_{ij} x_i x_j$ (14) e o modelo cúbico é

dado por $E(y) = \sum \beta_i x_i + \sum \sum x_i x_j \beta_{ij} + \sum \sum \sum x_i x_j x_k \beta_{ijk}$ (15), com a restrição de que $\sum x_i = 1$, onde β_i são os coeficientes lineares das equações 13, 14 e 15 (Neto; Scarmínio; Bruns, 2001).

Neste trabalho foi utilizado o modelo cúbico, onde temos um ponto no centro do triângulo e mais 3 nas suas adjacências. A análise estatística será realizada com o auxílio do *software statistica*, e consiste em um planejamento de misturas com os elementos de estudo para verificar a resposta principalmente em relação a deformação pirop lástica e características físicas auxiliares das formulações como: absorção de água, retração de queima, densidade aparente a seco e queimado.

A análise ANOVA gerada pelo *software statistica* para os experimentos terão as seguintes informações: Efeito de cada nanopartícula e suas interações na pirop lástica e características auxiliares da massa de porcelanato; analisando os valores de p e R², gráfico de pareto e sua significância estatística, gráficos de superfícies de resposta e a equação de regressão. Estas análises foram realizadas na fase 2 do presente trabalho quando foram comparadas todas as formulações entre si.

Os percentuais utilizados referentes a massa de porcelanato são de massa seca. A formulação 1 será considerada padrão. Desta forma todas as demais formulações serão comparadas com a mesma. A nanosílica utilizada estava em meio aquoso e com um percentual total de sólidos de 40%. A nanoboemita apenas mudou o percentual de sólidos (20%) apresentando-se no mesmo meio aquoso. A tábua de formulações de massa com adição de nanosílica e nanoboemita encontra-se discriminada na Tabela 7.

Tabela 7 - Tábua de formulações de massa com adição de nanosílica e nanoboemita.

Matérias-primas	Formulações									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Albita 1	20	19	19	19,5	19,5	19	19,33	19,67	19,17	19,17
Argila 1	20	19	19	19,5	19,5	19	19,33	19,67	19,17	19,17
Caulim 1	10	9,5	9,5	9,75	9,75	9,5	9,67	9,83	9,58	9,58
Argila 2	10	9,5	9,5	9,75	9,75	9,5	9,67	9,83	9,58	9,58
Albita 2	40	38	38	39	39	38	38,66	39,34	38,34	38,34
Nanosílica		5		2,5		2,5	1,67	0,83	3,33	0,83
Nanoboemita			5		2,5	2,5	1,67	0,83	0,83	3,33

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

4.1 Teste Tukey

Em uma análise de experimentos, quando os resultados do teste F da análise de variância levam à rejeição da hipótese nula, tem-se, então, evidências de que pelo menos uma das médias dos tratamentos diferem significativamente entre si.

O teste proposto por Tukey (1953), conhecido como teste de Tukey da diferença honestamente significativa (honestly significant difference – HSD), tem como objetivo realizar comparações de médias duas a duas. Com isso, esse procedimento testa as hipóteses para todas as combinações de i e j , com $i \neq j$. Assim, ao avaliar k médias de tratamentos, podem ser feitas $k(k - 1)/2$ comparações de médias. Sendo as hipóteses:

$$H_0: \mu_i = \mu_j$$

$$H_1: \mu_i \neq \mu_j$$

Conforme salienta Zorzatto (1985), para que esse teste seja exato, é necessário que algumas suposições sejam atendidas, dentre elas: normalidade e independência das observações, médias oriundas de amostras com o mesmo tamanho, além da homogeneidade de variância. Quando essas condições são satisfeitas, o nível de significância conjunto corresponde exatamente ao valor α fixado.

A estratégia do teste de Tukey consiste em definir a menor diferença significativa, também conhecida como diferença mínima significativa (DMS). Para isso, esse procedimento utiliza a distribuição da amplitude estudentizada. Assim, ao avaliar k amostras, todas com tamanho r , definindo $\bar{Y}_i$ como a média aritmética da

amostra i , supõe-se que as variáveis aleatórias $\bar{Y}_1, \bar{Y}_2, \dots, \bar{Y}_k$ são independentes e normalmente distribuídas com uma média geral μ e variância σ^2/r . Ao definir Q como a amplitude desse conjunto de k variáveis temos a Equação 16.

$$Q = \text{máximo}(\bar{Y}_i) - \text{mínimo}(\bar{Y}_i) \quad (16)$$

A partir disso tem-se que a distribuição da amplitude estudentizada é obtida pela Equação 17.

$$q_{(k,v)} = \frac{Q}{\hat{\sigma}} \quad (17)$$

Em que σ é estimador do desvio padrão (σ), determinado com ν graus de liberdade; de modo que Q e σ devem ser independentemente distribuídas. Dessa forma, o contraste entre duas médias de tratamentos $\bar{Y}_i$ e $\bar{Y}_j$, pode ser testado utilizando a DMS, definida pela Equação 16 como:

$$DMS = q_{(\alpha,k,v)} \sqrt{\frac{1}{2} V \hat{\sigma}^2 (\bar{Y}_i - \bar{Y}_j)} \quad (18)$$

Em que $q(\alpha, k, \nu)$ é o quantil da distribuição da amplitude estudentizada cuja área a sua direita é α , sendo esse último o nível de significância estabelecido para o teste.

De acordo com Pimentel-Gomes (2009), o teste de Tukey declara que duas médias, μ_i e μ_j são significativamente diferentes se a estimativa do valor absoluto de suas diferenças amostrais, ultrapassar o valor da DMS. Caso contrário, não se rejeita a hipótese de igualdade entre as médias avaliadas. Este teste, portanto, foi utilizado na fase 3 deste trabalho para verificar a diferenças entre as médias obtidas da formulação padrão e melhor formulação em relação a deformação piropilástica.

5 METODOLOGIA

Neste capítulo foram descritos os materiais e métodos utilizados nesta pesquisa. De forma majoritária os ensaios foram realizados, na Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), nos laboratórios de uma empresa cerâmica de Santa Catarina, dependências do SENAI (Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial) e Smalticeram (Colorifício Cerâmico). Todos localizados nas cidades de Criciúma e Içara, em SC.

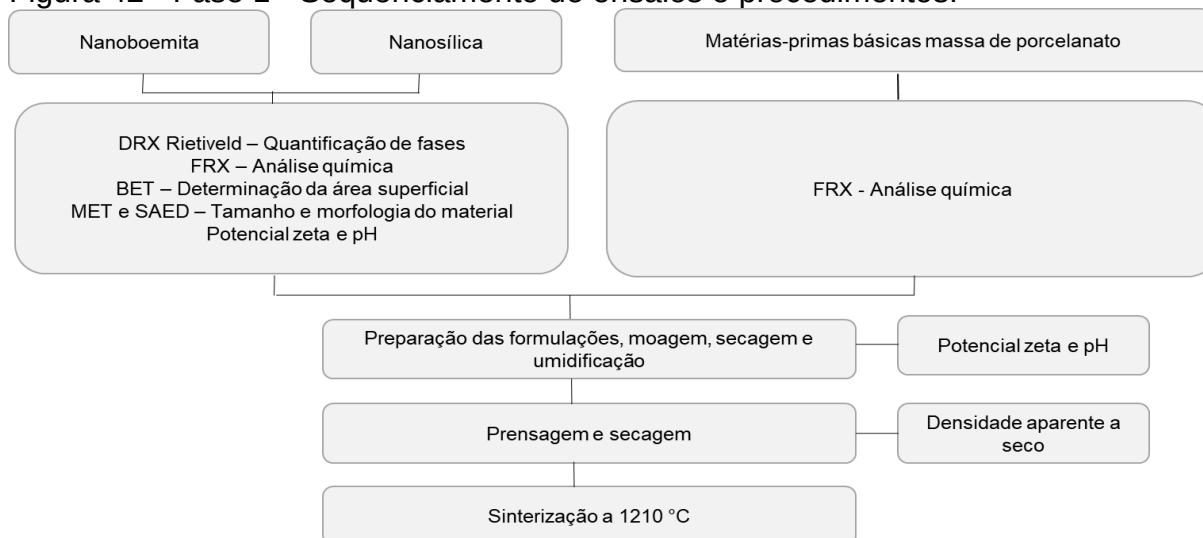
Na UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina) situada em Florianópolis, foram realizados os ensaios específicos de MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) e SAED (Difração de elétrons da área selecionada). A execução dos ensaios de DRX (Difração de Raios X) das fases 2 e 3 aconteceu no CRC (Centro de Revestimentos Cerâmicos) localizado na cidade de São Carlos, SP. O trabalho foi idealizado em três fases:

- Fase 1 – Realização dos seguintes ensaios e análises:

- a) Caracterização das nanopartículas e matérias primas do gres porcelanato;
- b) Preparação das formulações, moagem, potencial zeta, pH, secagem e umidificação;
- c) Compactação, secagem e ensaio de densidade aparente a seco;
- d) Sinterização.

A Figura 42 apresenta o sequenciamento de cada procedimento.

Figura 42 - Fase 1 - Sequenciamento de ensaios e procedimentos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A seleção das matérias-primas tanto da massa de porcelanato quanto dos materiais nanométricos foi realizada tendo como base o conhecimento adquirido dentro do programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais e da bagagem teórica e prática adquirida pelo pós-graduando no decorrer de sua carreira profissional.

Desta forma foram utilizadas as seguintes matérias-primas na composição de massa de porcelanato: argila 1 (ilítica), argila 2 (caulinítica), albita 1 e albita 2 e um caulim. Os materiais nanométricos (nanosilica e nanoboemita) foram fornecidos por empresa química da região de Siderópolis (Quimicer - Indústria Química).

Os ensaios de caracterização inicial das nanopartículas foram: determinação e quantificação das fases existentes (DRX Rietveld), análise química por fluorescência de raios – X (FRX), determinação da área superficial (BET), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de elétrons da área selecionada (SAED), potencial zeta e pH.

As misturas estabelecidas conforme Tabela 9, foram moídas a úmido em moinho periquito de 1 litro. A quantidade de material em peso das matérias primas adicionadas foi de 500 gramas. As matérias primas básicas da composição de porcelanato (argilas, albitas e caulim) foram adicionadas em peso seco. A nanosilica foi adicionada em forma líquida e apresentava 40% de sólidos e densidade de 1,30 g/cm³. A nanoboemita 20% de sólidos e densidade de 1,15 g/cm³. Foi adicionado 350 mL de água para a composição padrão. Para as formulações com adição líquida de

nanomateriais foi descontado a água contida em cada um deles do valor original utilizado na massa padrão. Todas as fórmulas foram pesadas com balança de precisão de 0,01 g.

As moagens aconteceram em 45 minutos, atingindo um resíduo entre 1,5% a 2,0% na malha # 325 μm . Após descarga, em recipiente metálico foram separadas amostras para o potencial zeta das formulações de massa. Em relação a formulação padrão, foram realizados os seguintes ensaios adicionais: análise química por fluorescência de raio – X (FRX), determinação da área superficial (BET) e distribuição granulométrica de partículas.

Posteriormente foram secas em estufa laboratorial na temperatura de 130°C, destorroadas em almofariz e pistilo e passantes em # 20 μm . Na sequência houve adição de 6% de umidade com nova passagem em # 20 μm para retirada de grumos. Ficaram em homogeneização por 12 h (embalagens plásticas) para posterior prensagem. Para determinar o comportamento pós prensagem e sinterização, foram conformadas amostras cilíndricas de 50 mm de diâmetro por 5 mm de espessura em prensa laboratorial da Marca Gabrielli modelo - LB. Também foram preparadas amostras de 80x10x6 mm para a determinação do índice de piroplasticidade. Ambas as condições foram conformadas por prensagem uniaxial com uma pressão de 400 kgf/cm². Uma vez prensadas foram secas em estufa laboratorial a temperatura de 130°C.

As amostras foram queimadas em um forno elétrico de laboratório marca Servitech modelo CT-094 com taxa de aquecimento de 27°C/min entre 25 °C, e a temperatura máxima de 1210°C. Este valor foi escolhido pelo fato de representar a temperatura de 1230°C do forno industrial da fábrica em estudo. Esta avaliação foi realizada através da queima do dispositivo anel de *buller* tanto em forno industrial quanto no forno de laboratório. A temperatura 1230°C representa a condição de temperatura mais empregada no forno industrial para a queima do porcelanato.

Para o ensaio de diagrama de greseificação no mesmo forno laboratorial a temperatura máxima utilizada foi também de 1220°C buscando expor o grau de expansão (conferida através da verificação da densidade aparente a queimado das formulações) após a temperatura máxima de densificação. O ciclo de queima empregado foi de 50 min para todas as composições e o tempo de patamar de queima

foi de 5 minutos na temperatura máxima. Desta forma conclui-se a fase 1 e adentra-se na fase 2 descrita na sequência.

- Fase 2 – Realização dos seguintes ensaios e análises:

a) Caracterização dos corpos de prova das formulações de massa na temperatura de 1210 °C em relação aos seguintes ensaios: absorção de água, densidade aparente a queimado, retração de queima. Em relação a piroplasticidade por flecha de deformação o ensaio foi realizado em 3 temperaturas (1190°C, 1200°C e 1210°C) para melhor evidenciar o comportamento térmico do material em relação a esta propriedade.

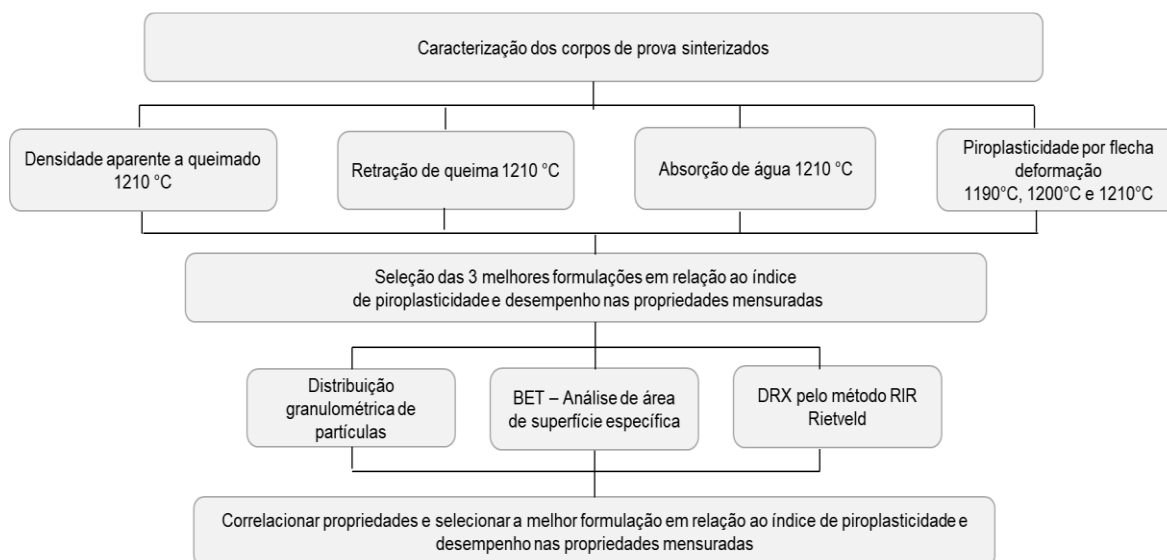
b) Seleção das 3 melhores formulações em relação ao padrão, utilizando como critério principal o índice de piroplasticidade. As demais características técnicas foram complementares para a decisão.

c) Com as 3 melhores formulações e a própria formulação padrão, realização dos seguintes ensaios: determinação da área superficial (BET), distribuição granulométrica de partículas, difração de raios – X pelo método RIR - Rietveld com quantificação de fases.

d) Estas últimas caracterizações serviram como complementos, portanto, para a escolha da melhor formulação em relação à deformação piropelástica.

A Figura 43 apresenta o sequenciamento dos procedimentos.

Figura 43 - Fase 2: Sequenciamento de ensaios e procedimentos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Foi escolhida, portanto, a melhor formulação em relação ao índice de piroplasticidade versus o padrão foi iniciada sequencialmente a fase 3.

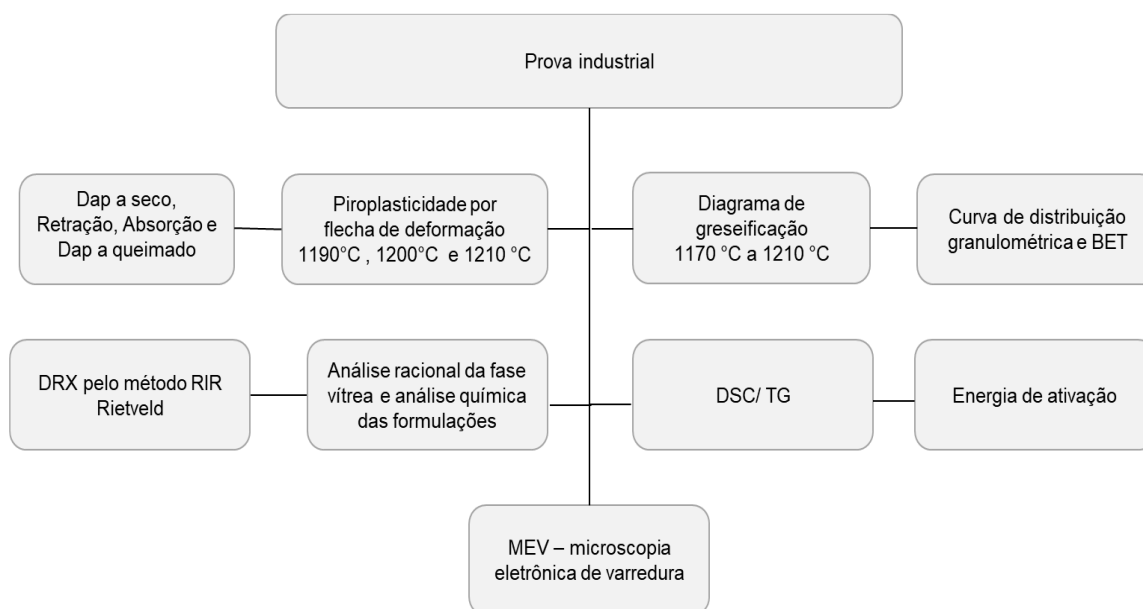
- Fase 3 – Realização dos seguintes ensaios e análises:

a) Prova a nível industrial em moinho de 26.000 litros com a formulação padrão e a melhor formulação escolhida. O peso seco utilizado das matérias-primas foi de 10.000 kg e representou 100% de toda a composição. Sendo que a nanoboemita presente na fórmula escolhida, foi adicionada como carga líquida assim como foi realizado na etapa laboratorial. Para que a densidade da barbotina não tivesse alterações devido a fração base água do nanomaterial foi descontado do percentual de água adicionado.

b) Ensaios realizados: retração, absorção, densidade aparente a queimado, piroplasticidade em 3 temperaturas (1190°C, 1200°C e 1210°C), difração de raios – X (Rietveld) com análise e quantificação de fases, análise racional da fase vítrea, análise química, curva de distribuição granulométrica, diagrama de greseificação nas temperaturas de 1170°C, 1180°C e 1190°C, 1200°C, 1210°C, microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TG), e determinação energia de ativação pela

análise da dilatação térmica com taxas de aquecimento de 5°C, 10°C e 15°C por minuto. A Figura 44 apresenta o sequenciamento dos procedimentos.

Figura 44 - Fase 3 - Sequenciamento de ensaios e procedimentos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

O descritivo dos procedimentos mencionados nas fases 1, 2 e 3 serão realizados na sequência.

5.1 PROCEDIMENTOS PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS

5.1.1 Potencial zeta

O valor de potencial zeta (mV) das matérias-primas nanométricas utilizadas, bem como das formulações de massa, foram determinados pela técnica de velocimetria laser doppler à temperatura de 25°C. As medidas foram realizadas diluindo 1 g de cada composição em 1000 mL de água destilada, usando como eletrólito KCl 10⁻² M e HCl e KOH (10⁻¹M) para alterar o pH. A partir da curva resultante do ensaio, foi possível definir o ponto de carga zero (PCZ), ou seja, o ponto onde as cargas superficiais se anulam e há floculação.

5.1.2 Análise de área superficial específica pelo método BET

Para a determinação da área superficial específica das partículas foi utilizada o método BET com o equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova 1200e a fim de determinar a área superficial dos materiais. O sistema baseia-se na adsorção física a baixas temperaturas de um gás inerte, neste caso o nitrogênio. Basicamente, as técnicas de adsorção envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície analisada e expressam as medidas em m^2/g .

5.1.3 Distribuição granulométrica de partículas

A difração a laser mede as distribuições do tamanho das partículas por meio da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas da amostra. Utilizou-se o equipamento CILAS 920, capaz de medir partículas entre $0,30\ \mu\text{m}$ e $400\ \mu\text{m}$.

5.1.4 Análise química por fluorescência de raio X

Para a determinação da composição química das matérias-primas, foi utilizada a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Equipamento espectrômetro de raios X marca Oxford Instruments, modelo X-Supreme 8000 por dispersão de comprimento de onda (WDXRF).

Segundo Cullity (1978), a análise de FRX por dispersão de comprimento de onda, primeiro ocorre a difração da radiação emitida pela amostra por meio dos planos reticulares de acordo com a lei de Bragg, sendo a intensidade desta radiação medida com um contador apropriado. Muitas vezes chamado simplesmente de dispersivo devido à radiação dos vários comprimentos de onda ser fisicamente dispersada em diferentes direções no espaço.

5.1.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TG)

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual mede-se a diferença de energia fornecida à substância a um material de referência, em função

da temperatura enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. De acordo com o método de medição utilizado, há duas modalidades: calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência e calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor (Giolito; Ionashiro, 1988). Neste trabalho foi utilizado o segundo caso.

Através das curvas DSC, as mudanças na temperatura da amostra podem trazer algumas informações como: decomposição, oxidação, fusão, sublimação, vaporização, modificação na estrutura cristalina, reações de desidratação e outras reações químicas (Wendlant, 1986). A curva registrada em calorimetria diferencial de varredura (DSC) é chamada de DSC, e o registro é expresso em termos de temperatura ou tempo nas ordenadas, e em mW/mg (miliwatts por miligramas) na abscissa. As diferenças de fluxo de calor devem ser colocadas nas abscissas, com as reações endotérmicas voltadas para cima e exotérmicas para baixo.

Em relação a termogravimetria trata-se de uma técnica termoanalítica que fornece informações a respeito do comportamento térmico de uma substância que pode ganhar ou perder massa em função da temperatura ou do tempo. O resultado da alteração de massa da substância fornecerá informações relativas à sua estabilidade térmica e também dos compostos formados durante o aquecimento e resíduo final, quando houver (Wendlant, 1986).

O registro obtido desta medida é chamado de curva termogravimétrica ou curva TG. A massa deve ser colocada em ordenadas, com valores decrescentes de cima para baixo e o tempo (t) ou temperatura (T) em abscissas, com valores decrescentes da direita para a esquerda (Ionashiro;Giolito,1980). No estudo deste trabalho foi utilizado o equipamento TA modelo Q600 na faixa de temperatura de 25-1300°C com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de ar sintético (N₂/O₂).

5.1.6 Difração de Raios X pelo método RIR Rietveld

Por meio da análise de difração de raios X é possível identificar as fases cristalinas e o grau de amorfismo, além de oferecer dados sobre a estrutura cristalográfica dos materiais avaliados. Esta técnica consiste na incidência de feixes de raios X monocromáticos sobre o material, e a quantificação é feita pela correlação de picos com a concentração padrão conhecida (Adams, 2017).

O equipamento utilizado foi o D8 Advance (Bruker), abrangendo a faixa entre 10 a 80° para 2 θ , com taxa de escaneamento de 0,02° e 16 segundos por etapa. As amostras das peças sinterizadas foram trituradas com almofariz e pistilo em malha 200 mesh e sequencialmente foram secas em estufa de laboratório a 120 °C por 24 horas. Posteriormente as amostras foram misturadas com 20% em peso de alumina como padrão interno para estimar a fase vítrea por diferença, ou seja, 100% menos a soma das fases cristalinas (Gualtieri, 2000; Zanelli, C. *et al.*, 2011; Gualtieri *et al.*, 2014).

A interpretação e refinamento dos picos foram realizados pelo método RIR-Rietveld utilizando o programa GSAS/EXPGUI. Sendo que as fases mais comuns nos revestimentos cerâmicos são alumina, quartzo, mulita, albita e ortoclásio, com os respectivos ângulos de difração 2 θ de 43,5, 26,5, 16,4, 28,1 e 27,5. A base de dados utilizada foi centrada no sistema JCPDS. No caso deste estudo, primeiro foi feita uma análise qualitativa, com o objetivo de identificar as fases e depois quantitativa através do refinamento de Rietveld, a fim de se obter as informações a serem pesquisadas nas formulações: Fases presentes e sua quantificação. Os ensaios foram realizados no Centro de Revestimentos Cerâmicos (CRC) – São Carlos SP.

5.1.7 Composição química da fase vítrea

A composição química estimada da fase vítrea foi obtida subtraindo a contribuição química de cada fase mineralógica (considerando sua fórmula estequiométrica) da análise química das formulações estudadas sem a perda ao fogo. Os valores da análise química da massa foram normalizados para 100% (Zanelli *et al.*, 2011).

5.1.8 Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) e Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED)

A microscopia eletrônica de transmissão apresenta-se como uma técnica de análise extremamente versátil e importante no campo da caracterização microestrutural de materiais. Uma das características importantes desta técnica reside na obtenção não só de uma imagem direta da área de análise no espaço real, mas

também uma observação no espaço recíproco, por intermédio da difração e nanodifração eletrônica.

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10^{-5} mmHg. Um microscópio moderno de transmissão possui cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Entre estes componentes, destacam-se os três seguintes pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo, e de suficiente intensidade, incidente na superfície da amostra.

Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importantíssimo da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica.

5.1.8.1 Preparação das amostras

As amostras foram dispersas adicionando-se aproximadamente 500 μ L da solução de nanopartículas em 10 mL de etanol (etanol PA) seguido de tratamento por ultrassom durante 10 minutos. Após os 10 minutos, usando uma micropipeta, a amostra foi gotejada (2 gotas) sobre uma grade de cobre recoberta com filme de carbono, especiais para microscopia. A secagem das amostras preparadas se deu ao ar, em temperatura ambiente, durante 5 horas.

5.1.8.2 Realização dos ensaios – MET e SAED

Para avaliar as características morfológicas e cristalinas das nanopartículas utilizadas no presente trabalho foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão (MET100) JEM 1011 JEOL, com voltagem de aceleração máxima 100 kV e faixa de

magnificação de 50x a 600.000x. A difração de elétrons (SAED) foi obtida no mesmo equipamento.

As amostras foram desagregadas em um graal de ágata e dispersadas em acetona extra seca com ultrassom. Uma gota dessa suspensão foi aplicada em grid (300 mesh) de cobre recoberto com filme de carbono. Os grids foram então secos ao ar e armazenados em dessecador a vácuo até o momento da análise. As partículas foram medidas nas imagens obtidas através do programa para computador IMAT (IMAT). As difrações de elétrons foram avaliadas com uso do programa para computador Digital Micrograph 3.6.1 (Meyer; Hauge, 1999). Os valores de d obtidos para as imagens de difração foram comparados com os encontrados nas cartas JCPDS (JCPDS, 2004) das fases estudadas.

5.1.9 Teste de densidade aparente a seco e a queimado

Este ensaio busca avaliar o quociente do peso do material pelo volume aparente. A densidade aparente foi medida com 5 corpos de cada formulação tanto a seco quanto a queimado. As peças foram pesadas em balança de precisão (0,01 g). Em seguida colocou-se em um recipiente uma quantidade de água para a realização do teste. A sequência dos ensaios seguiu o procedimento interno da empresa de revestimento cerâmico localizada em Santa Catarina. A densidade aparente a seco é calculada conforme Equação 18 (Vieira, 2016) a seguir:

$$Dap_{seco} = \frac{P_1}{P_1 - P_2} \times dH_2O \quad (18)$$

Onde:

Dap_{seco} = Densidade aparente a seco (g/cm³)

P_1 = Massa do corpo (g)

P_2 = Massa do corpo submerso (g)

dH_2O = densidade da água na temperatura da ensaio (g/cm³).

A densidade aparente a queimado é calculada conforme Equação 19 (Vieira, 2016) a seguir:

$$D_{ap_{\text{queimado}}} = \frac{P_1}{P_2 - P_3} \times H_2O \quad (19)$$

Onde:

$D_{ap_{\text{queimado}}}$ = Densidade aparente a queimado (g/cm³)

P1 = Massa da peça antes da absorção de água (g)

P2 = Massa da peça submersa (g)

P3 = Massa da peça após a absorção de água (g)

dH₂O = densidade da água na temperatura do ensaio.

5.1.10 Retração de queima

A retração foi determinada pela variação dimensional dos corpos de prova, antes e após a etapa de queima. Nesta fase do processo é onde ocorre a sinterização do material ocasionando a densificação e a própria retração. A Equação 20 demonstra como este resultado é obtido.

$$Retq = \frac{(C_i - C_f)}{C_f} \times 100 \quad (20)$$

Onde:

Retq= Percentual da retração de queima (%).

C_i = Comprimento inicial (mm).

C_f = Comprimento final (mm).

5.1.11 Absorção d'água

Os ensaios foram realizados e os resultados calculados conforme descrito na norma ABNT NBR ISO 10545:3:2020 pelo método a vácuo. Para cada formulação foram utilizados 5 corpos de prova e as peças foram secas em estufa laboratorial (110±5°C) até peso constante e deixadas resfriar até temperatura ambiente. Cada uma delas foi pesada em balança digital com resolução mínima de 0,001 g. As amostras foram colocadas dentro do porosímetro modelo CT-12174 da Servitech. A pressão interna foi evacuada em 91±5 kPa abaixo da pressão atmosférica normal de 101 kPa e mantida por 30 ± 2 min.

Enquanto foi mantido o vácuo, foi admitido lentamente água por 10 min $\pm$ 2 min para submergir completamente as amostras. Depois que as amostras foram totalmente submersas, foi liberado o vácuo, permitindo que o recipiente voltasse à pressão atmosférica, sendo mantidos por 15 $\pm$ 2 min. Em seguida, foi esgotada a água do reservatório, retiradas as amostras, retirado o excesso de água da superfície com pano de algodão umedecido, e pesadas cada peça. A Equação 21 abaixo demonstra a fórmula do cálculo:

$$AA = \frac{(P_u - P_s)}{P_s} \times 100 \quad (21)$$

Onde:

AA = absorção d'água (%)

Pu = Peso úmido da amostra (g)

Ps = Peso seco da amostra (g)

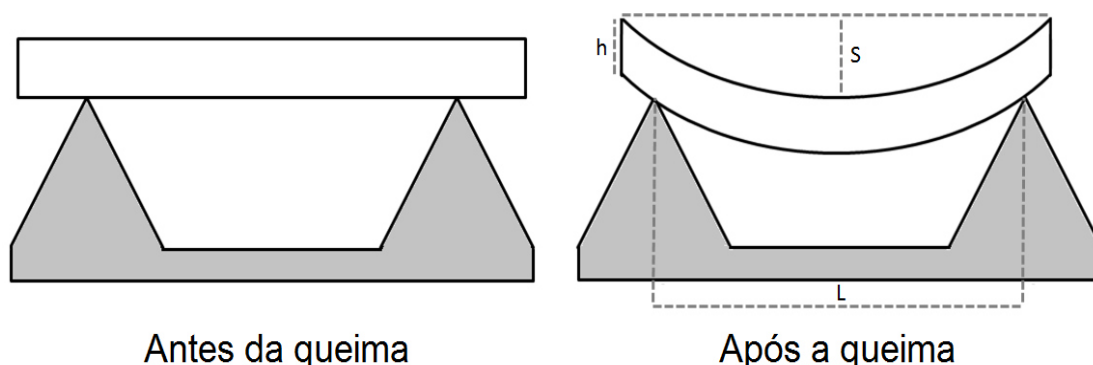
5.1.12 Piroplasticidade por flecha de deformação

A tendência à deformação piropelástica foi determinada queimando-se as amostras retangulares até a temperatura final desejada em um forno elétrico de laboratório marca Servitech modelo CT-094 com taxa de aquecimento de 27°C/min entre 25 °C, e as temperatura máxima de 1190 °C, 1200 °C e 1210 °C. Para este procedimento, as 5 amostras de cada formulação de massa foram apoiadas somente por seus dois lados extremos, de modo que pudessem deformar durante a queima (Figura 45). A tendência a deformar por piropelasticidade foi avaliada calculando-se o índice de piropelasticidade (IP) pela Equação 22:

$$IP = \frac{4 \times h^2 \times S}{3 \times L^4} \quad (22)$$

Onde, IP é o índice de piropelasticidade (cm⁻¹), h é a espessura do corpo (cm), S é a flecha de curvatura (cm), e L é a distância entre os apoios refratários (cm).

Figura 45 - Corpo de prova deformado após ensaio de deformação.



Fonte: Santos *et al.* (2019).

5.1.13 Diagrama de greseificação

As amostras foram queimadas em um forno elétrico de laboratório marca Servitech modelo CT-094 com velocidade de aquecimento de $27^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 25°C , e a temperatura máxima de 1220°C . O ciclo de queima empregado foi de 50 min para todas as composições com 5 minutos de patamar na temperatura máxima.

As propriedades tecnológicas das peças queimadas foram avaliadas, determinando-se, a densidade aparente a queimado juntamente com a absorção de água nas temperaturas de 1170°C , 1180°C , 1190°C , 1200°C , 1210°C e 1220°C dos corpos de prova cilíndricos (diâmetro de 50 mm e espessura de 5 mm) buscando encontrar a temperatura máxima de densificação e posterior expansão de volume. Para este ensaio foram utilizadas para cada temperatura 5 peças de cada uma das formulações.

5.1.14 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o uso de um microscópio eletrônico de varredura é possível observar a microestrutura dos materiais e as características morfológicas das amostras.

Para analisar os resultados de imagem das formulações foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de bancada (MEV) da marca Zeiss, modelo EVO MA 10. O aumento utilizado foi de até 20000 X. As superfícies verificadas foram de seções polidas pós polimento industrial, para permitir o estudo das estruturas formadas (formulação padrão x formulação com a adição de nanomaterial).

As amostras foram atacadas com ácido fluorídrico com concentração de 1% por 30 s. Após ataque, as amostras foram recobertas com ouro. Na preparação, as amostras passam por um processo de metalização a vácuo onde são recobertas com ouro pelo processo de pulverização no equipamento da marca Quorum, modelo QR 150ES.

5.1.15 Dilatometria

A dilatometria é uma técnica bastante adequada para avaliar mudanças microestruturais, pois permite acompanhar, em tempo real, a evolução das transformações em termos das variações dimensionais que ocorrem em uma amostra submetida a um ciclo térmico. O dilatômetro é preciso para a medição da variação das dimensões de uma amostra, sendo usualmente utilizado o comprimento (Santos; Andrade, 2008).

A dilatometria é uma ferramenta muito importante no estudo das reações e fenômenos físicos que ocorrem durante a queima de uma composição cerâmica, como sinterizações, temperatura de início de formação da fase líquida, transformação de fases, tempo de isoterma, entre outras (Ribeiro; Strecker; Vernilli, 2000).

A análise dilatométrica das matérias-primas foi realizada com um dilatômetro de contato Netzsch modelo DIL 402. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5 °C, 10 °C e 15 °C por minuto, a partir da temperatura ambiente, até o ponto de amolecimento da amostra. Os resultados serviram de base para o cálculo da energia de ativação pelo método isoconversional, exposto no sequenciamento dos ensaios. O ensaio foi realizado na instituição SENAI de Criciúma.

5.1.16 Determinação da energia de ativação

Este ensaio foi realizado com a formulação padrão e a composição escolhida para a realização da prova industrial. A execução consiste em realizar a dilatação térmica das amostras variando a taxa de aquecimento em 5 °C/min, 10 °C/min e 15 °C/min. Observando o gráfico gerado pelas curvas de dilatação térmica, determinou-se em qual retração (dL/Lo) ocorre a decomposição que se deseja calcular a energia de ativação. Neste caso a faixa de temperatura estudada foi de 1100 °C,

1110 °C, 1120 °C, 1130 °C, 1140 °C, 1150 °C, 1160 °C, 1170 °C, 1180 °C, 1190 °C e 1200 °C. Esta faixa de temperatura remete ao início da sinterização dos feldspatos e e sua posterior finalização.

Na sequência foi coletada a temperatura destes 3 pontos de retração para as respectivas taxas de aquecimento. Desta forma foi gerado uma equação de regressão linear para cada faixa de temperatura. Para a determinação da energia de ativação (E_a) das amostras, o método utilizado foi o isoconversional, construindo relações $\ln K$ versus $1/T$ (K). Plotando-se o gráfico de desta mesma relação, obtêm-se o fator pré exponencial pelo coeficiente linear da reta ($\ln A$) e a energia de ativação aparente (E_a) pelo coeficiente angular da reta ($-E_a/R$) (Conceição *et al.*, 2005).

6 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos em relação as nanopartículas de sílica e alumina e das formulações de massa utilizadas na pesquisa.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS E MATÉRIAS-PRIMAS DA MASSA DE PORCELANATO

Na sequência os resultados em relação a caracterização dos nanomateriais utilizados nesta pesquisa.

6.1.1 Análise química por fluorescência de raios X - nanopartículas

Os resultados são demonstrados na sequência na Tabela 8 e apresentam os óxidos presentes na nanosílica e nanoboemita.

Tabela 8 - Análise química nanosílica e nanoboemita.

Óxidos	Nanosílica	Nanoboemita
SiO ₂	98,01	3,95
Al ₂ O ₃	1,09	95,62
MgO	-	0,43
Na ₂ O	0,90	-
Total	100,00	100,00

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A nanosílica apresenta óxido de silício (sílica) como material predominante na amostra. Este representa 98,01% em relação ao total. Óxidos de magnésio e sódio estão de forma complementar. Enquanto que a nanoboemita contém 95,62% do óxido de alumínio (alumina). Seus óxidos complementares são o próprio óxido de silício e o óxido de magnésio. Desta forma valida-se o procedimento experimental inicialmente proposto por esta pesquisa. Ou seja, aditivar uma massa de porcelanato com dois materiais nanométricos com predominância de sílica e alumina (esta advinda da nanoboemita) e verificar seu comportamento pirolástico.

6.1.2 Análise química por fluorescência de raios X – Matérias-primas da massa de porcelanato

As matérias-primas utilizadas neste estudo são regularmente utilizadas pelos fabricantes de porcelanato não esmaltado e foram fornecidas por diferentes mineradoras que atuam nesse setor. As formulações de massa foram baseadas nas proporções entre essas matérias primas e já foram demonstradas no planejamento experimental deste trabalho. Representam, portanto, uma mistura de argilas, albitas e caulim juntamente com a adição de nanopartículas. Por convenção foram chamadas de matérias primas básicas e suas análises químicas constam na Tabela 9 demonstrada abaixo.

Tabela 9 - Análise química das matérias-primas da massa de porcelanato não esmaltado.

Óxidos	Argila 1	Argila 2	Albita 1	Albita 2	Caulim
SiO ₂	56,59	72,01	77,16	76,99	72,91
Al ₂ O ₃	27,62	19,08	9,12	14,31	18,75
TiO ₂	0,09	0,16	0,07	0,04	0,12
Fe ₂ O ₃	1,15	0,95	0,23	0,21	0,64
CaO	2,42	0,05	2,85	0,17	0,05
MgO	1,05	0,33	1,71	0,02	0,17
K ₂ O	2,37	1,07	2,34	1,52	1,40
Na ₂ O	2,13	0,01	2,66	5,91	0,05
P.F.	6,58	6,34	3,86	0,84	5,91

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Assim como foi exposto no capítulo introdutório desta pesquisa científica, buscou-se produzir um porcelanato não esmaltado com o mínimo possível de matérias-primas: albitas (feldspatos sódicos), argila íltica, argila caulinítica e um caulim. Desta forma o objetivo foi obter um maior controle e previsibilidade sobre certas propriedades das misturas, como por exemplo, a própria deformação pirolástica, e condições operacionais de processamento como: retração, absorção e densidade aparente a queimado. Neste ponto salienta-se a busca para tornar o trabalho operacional a nível industrial, a fim de que o processamento industrial possa ser aprimorado. Em relação as caracterizações químicas à argila 1 representa a condição íltica, argila 2 a caulinítica. O caulim já está autodenominado na Tabela 9.

Algumas inserções em relação aos óxidos são mais clássicas em relação a estas mesmas matérias primas. Como exemplo para argilas ilíticas temos um percentual considerável K_2O e MgO (Reed, 1995). Também conforme Klein *et al.* (1993), apresentam menor substituição de Al por Si, maior conteúdo de água e o K pode ser parcialmente substituído pelo Ca e Mg. Do ponto de vista tecnológico para massas de porcelanato, as argilas ilíticas apresentam a presença de cátions alcalinos (K^+), que podem reduzir o ponto de fusão possibilitando uma rápida formação de fase líquida com a elevação de temperatura, e num pequeno intervalo de queima.

Ao comparar esta mesma matéria-prima (argilas ilítica) com a argila caulinitica e o próprio caulim, o perfil químico é diferente. Nestes a predominância é muito característica dos óxidos de SiO_2 e Al_2O_3 proveniente da caulinita (Santos, 1989). A caulinita é o principal mineral constituinte dos caulins e argilas cauliniticas; trata-se de material secundário formado pelo intemperismo ou alteração hidrotermal dos silicatos de alumínio, particularmente dos feldspatos (Klein *et al.*, 1993).

A nível de processamento industrial para pavimento gresificados como é o caso do porcelanato, pode trazer certa plasticidade na fase de conformação, maior alvura e estabilidade de queima. Já em relação aos feldspatos para o mesmo uso, os mais frequentemente utilizados normalmente são os sódicos ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) denominados a nível industrial como albitas, e potássicos ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) por apresentarem os óxidos mais eficientes para promover a formação de fase líquida e consequente sinterização por fluxo viscoso nas massas de porcelanato. Enquanto o K_2O forma eutéticos em temperaturas mais baixas, o Na_2O é o responsável por valores de viscosidade menores (Riella; Franjndlich; Durazzo, 2002).

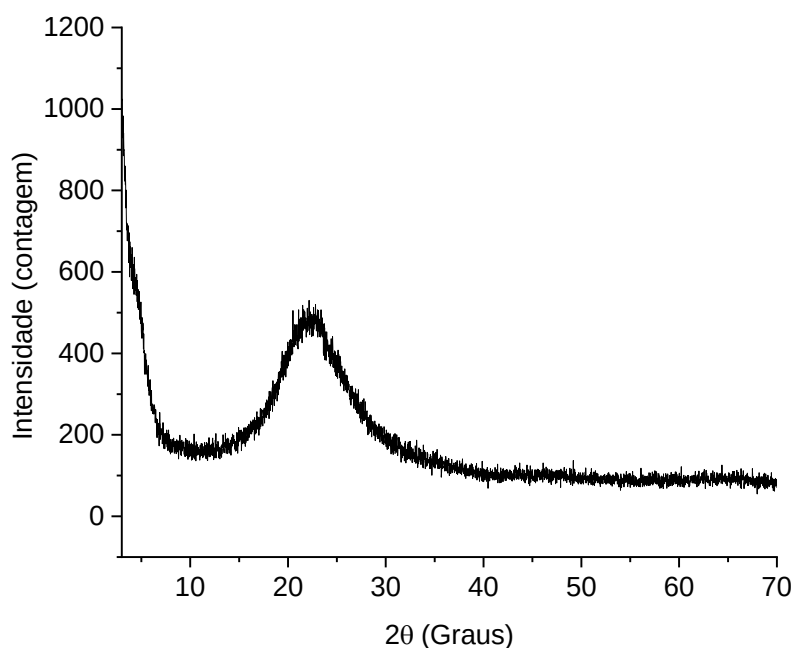
Outro detalhe a reportar, é que a prevelância de um destes dois óxidos nas matérias-primas feldspáticas, é que vai definir se estamos operando com um feldspato sódico ou potássico. No caso específico desta pesquisa científica, estamos utilizando, portanto, a primeira denominação.

6.1.3 Difração de Raios X com quantificação de fases pelo método Rietveld

Neste ensaio, pode ser verificado a existência de alguma fase cristalina ou amorfa nos nanomateriais estudados e sua quantificação. No gráfico da Figura 46,

podemos verificar a análise da nanosílica. O resultado demonstra um material 100% amorfo sem a identificação de nenhuma fase cristalina específica.

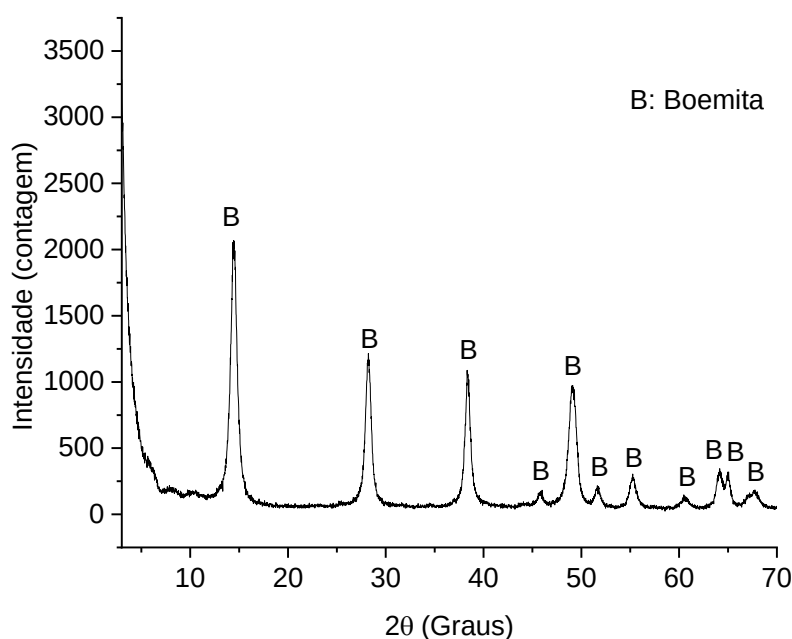
Figura 46 - Difração de raios X – Nanosílica.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Isto não acontece, entretanto, no gráfico da Figura 47. Neste verificamos a identificação da fase cristalina chamada boemita quando avaliado o nanomaterial a base de alumina. Caracterizou-se, portanto como uma nanoboemita. Pela quantificação através do método Rietveld também foi possível informar que esta fase cristalina representa 100 % da amostra. Foi utilizado para identificação dos índices de Miller da boemita a carta de difratograma padrão de número JCPDS: 21-1307.

Figura 47 - Difração de raios X – Nano-boemita.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

6.1.4 Análise da área superficial específica pelo método BET

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos com o ensaio da área superficial específica pelo método BET.

Tabela 10 - Análise da área superficial específica.

Amostras	Área superficial específica (m ² /g)
Nanosílica	130,8
Nano-boemita	170,6

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

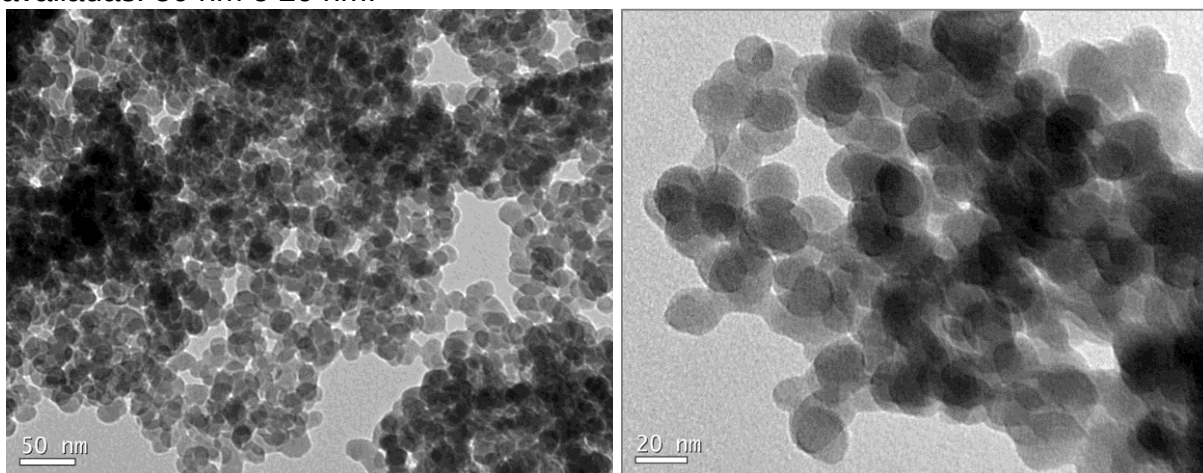
Os resultados demonstram uma alta área superficial específica, característica de materiais nanométricos. Na sequência dos experimentos foram realizados os ensaios no microscópio eletrônico de transmissão (MET) e difração de elétrons de área selecionada (SAED) para verificação da condição de tamanho das nanopartículas utilizadas neste trabalho.

6.1.5 Análise pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) e Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED)

Conforme descrito no procedimento experimental a microscopia eletrônica de transmissão e a difração de elétrons de área seleccionada são importantes técnicas de caracterização microestrutural dos materiais. Sendo assim, com as análises realizadas, foi possível constatar o tamanho nanométrico das partículas utilizadas nesta pesquisa.

Na Figura 48, podemos verificar com maior propriedade as dimensões das nanopartículas de sílica obtidas com o microscópio eletrônico de transmissão (MET). Através da interpretação da escala é possível evidenciar que existem partículas abaixo de 50 nm e até aproximadamente 20 nm. O fornecedor do material indicava inicialmente que o material se apresentava bidimensionalmente na faixa de 12 nm até 50 nm.

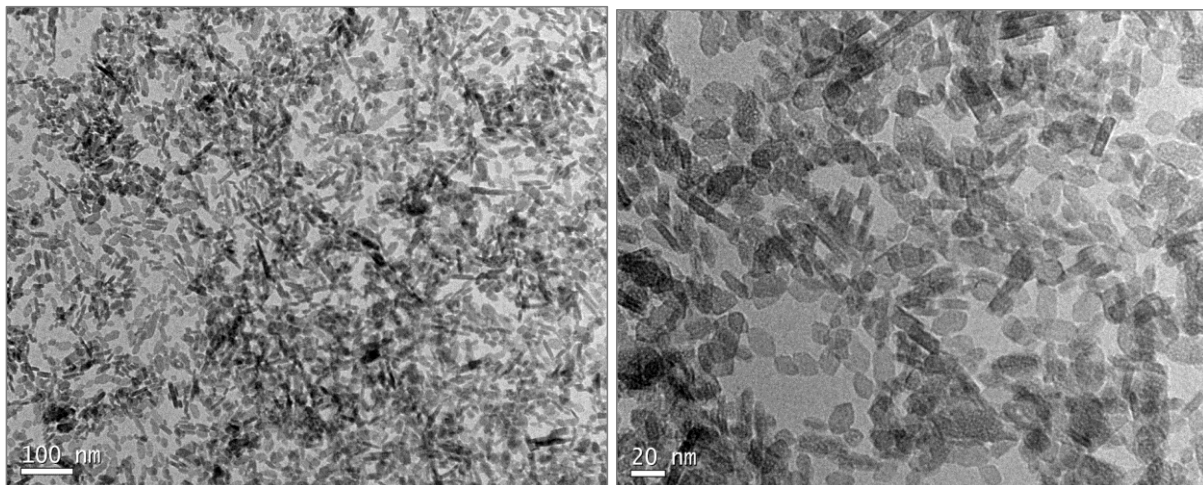
Figura 48 - Microscopia eletrônica de transmissão da nanosílica. Dimensões de escala avaliadas: 50 nm e 20 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Ao realizarmos o mesmo ensaio com a nanoboemita observa-se na Figura 49, as dimensões do respectivo material.

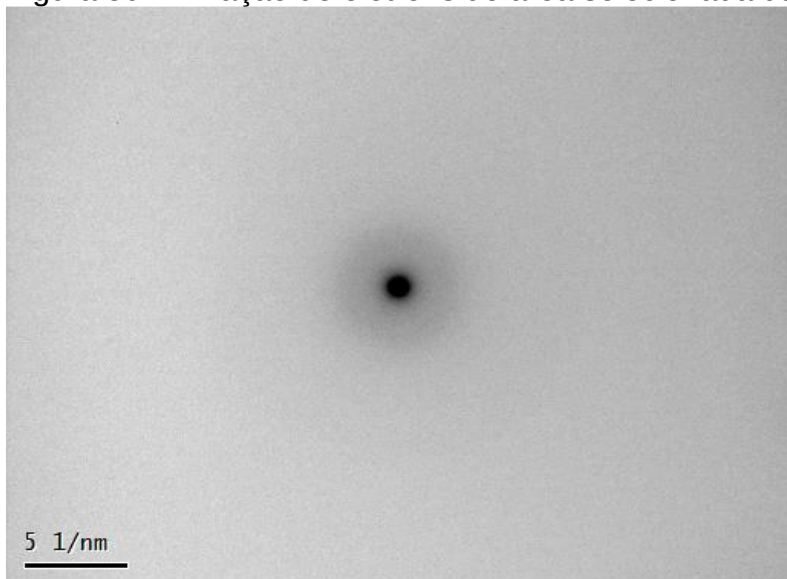
Figura 49 - Microscopia eletrônica de transmissão da nanoboemita. Dimensões de escala avaliadas: 100 nm e 20 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

O resultado demonstrou que as partículas de nanoboemita apresentam dimensões abaixo de 100 nm e até aproximadamente 20 nm. Na fase inicial do trabalho o fornecedor mencionava a faixa granulométrica (bidimensional) de 30 nm a 100 nm. Portanto, ambas as partículas apresentam enquadramento na condição de tamanho nanométrico. Conforme a Organização Mundial de Normalização (ISO/TS 27687:2008) um tamanho nano refere-se a aquele material que varia de 1 a 100 nm em pelo menos uma das suas três dimensões. Na sequência são também expostos os resultados do ensaio de difração de elétrons de área selecionada (SAED) das nanopartículas. A Figura 50, representa a análise da nanosílica.

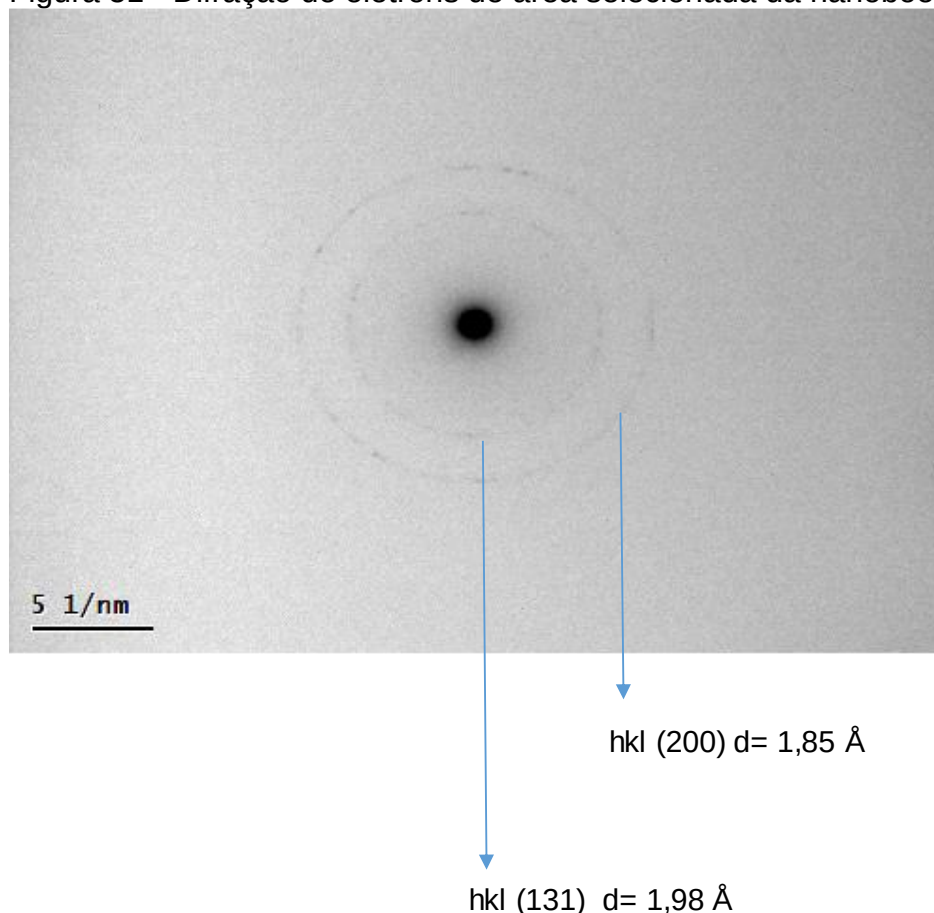
Figura 50 - Difração de elétrons de área selecionada da nanosílica.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Observou-se que não existiram ocorrências dos anéis de difração e o halo central (ao redor do halo) o brilho é difuso. Isso significa dizer que o feixe de elétrons não está atravessando uma estrutura ordenada cristalográficamente, mas sim, desordenada. Nessa situação temos um indicativo típico de amorfização, ou seja, a nanosílica utilizada na pesquisa é um material amorfo. Informação que consolida o resultado do ensaio de difração de raios-x pelo método rietveld executado anteriormente. A Figura 51 demonstra o resultado obtido em relação a partícula de nanoboemita.

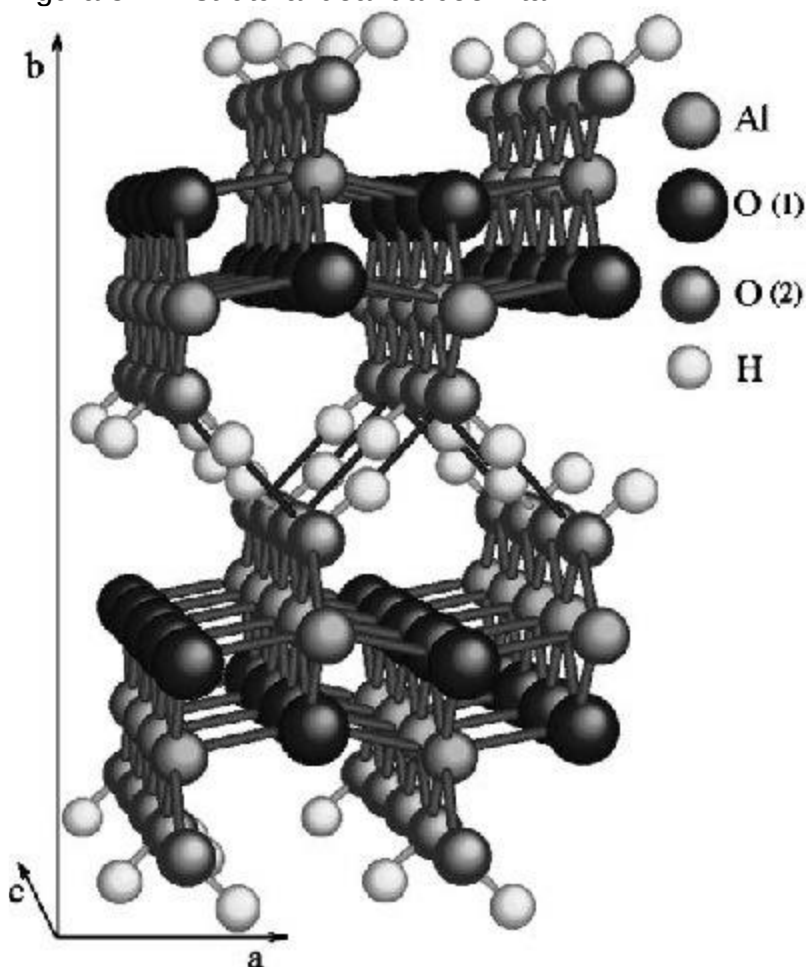
Figura 51 - Difração de elétrons de área selecionada da nanoboemita.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Foi utilizado para identificação dos índices de Miller da boemita a carta de difratograma padrão de número JCPDS: 21-1307. Especificamente em relação a boemita trata-se de um material que possui estrutura lamelar, na qual cada camada é composta de um arranjo de cadeias paralelas de octaedros AlO_6 , formando camadas de composição AlOOH , com grupos hidroxila direcionados para uma espécie de “galeria” interna. Esses grupos hidroxila nas superfícies das camadas, que se empilham ao longo do eixo c, interagem entre si formando pontes de hidrogênio, que são ligações fortes o suficiente para manter coeso o empilhamento das camadas, gerando uma estrutura lamelar ordenada (Christoph *et al.*, 1979). Sua estrutura é ortorrômbica e seus parâmetros de rede são: $a=3,694 \text{ Å}$, $b=12,214 \text{ Å}$, $c=2,868 \text{ Å}$. A Figura 52 apresenta a estrutura ideal de uma boemita.

Figura 52 - Estrutura ideal da boemita.



Fonte: Adaptado de Santos (1989).

A boemita é um dos oxi-hidróxidos de alumínio (AlOOH) mais estáveis em altas temperaturas em comparação com os tri-hidróxidos $\text{Al}(\text{OH})_3$. Acima de 1000°C , transforma-se na alumina- α , que tem a estrutura cristalina do mineral corindon (Santos, 1989).

São encontrados diferentes caminhos, fases e propriedades no processo de obtenção de alumina-alfa. As aluminas que apresentam formas de transição até a cristalização da alumina- α , recebem o nome de aluminas de transição e são designadas pelas letras gregas: gama (γ), delta (δ), teta (θ), chi (χ) e kapa (κ). Estão associadas principalmente à temperatura de calcinação, atmosfera presente durante a calcinação, tipo e granulometria do hidróxido de partida (Gallo, 2003). O corindon, faz referência ao óxido de alumínio puro, termodinamicamente estável e muitas vezes citado como simplesmente alumina ou alumina-alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Destaca-se pelas

elevadas resistências ao calor e corrosão combinada com elevada resistência mecânica, características muito desejáveis em aplicações estruturais. Além disto, os pós de alumina com tamanhos de partículas na escala nanométrica têm despertado interesse dentro da Engenharia de Materiais, pois além destas características podemos ter alguns acréscimos de processamento e propriedades como: menor temperatura de sinterização, área superficial elevada e alta tenacidade. Desta forma, seus usos podem incluir os seguintes aspectos: agentes de sinterização cerâmicos, materiais biocompatíveis, nano compósitos para aplicações estruturais e elétrica avançada (Gan *et al.*, 2007; Sadiq *et al.*, 2009; Mirjalili *et al.*, 2011; El-Nadjar *et al.*, 2012).

Outros autores como Chakravort e Ghosh (1991), informam que uma alta dispersão de materiais ricos em alumina na composição de massa, podem contribuir para o mecanismo de formação de mulita secundária que reforça microestrutura do material na redução da deformação piropiástica. As considerações destes autores foram, portanto, avaliadas especificamente para as massas cerâmicas de porcelanato e os resultados são expostos nas fases 2 e 3 deste trabalho.

6.1.6 Análise potencial zeta

A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos com o ensaio de potencial zeta realizado com as nanopartículas em suspensão aquosa.

Tabela 11 - Análise do potencial zeta e pH das nanopartículas sílica e alumina.

Amostras	Potencial zeta (mV)	pH
Nanosílica	-32,6	10,4
Nanoboemita	40,0	3,0

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Quanto maior o valor do potencial zeta, maior a estabilidade do sistema coloidal. Ou seja, a tendência à agregação diminui se as partículas em suspensão apresentarem um alto valor de potencial zeta, positivo ou negativo, indicando que há uma tendência destas partículas se repelirem, portanto, considera-se que suspensões de partículas com potenciais maiores que + 30 mV ou menores que – 30 mV são estáveis (Moreno, 2005). Os valores apresentados estão inclusive acima dos valores mencionados pelo autor.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

Neste capítulo foram demonstrados alguns ensaios realizados com as formulações de massa nas fases 1 e 2 da pesquisa. Inclusive com o ensaio de piroplasticidade servindo de critério principal para escolha da melhor formulação em relação a este indicador. Todas as composições tiveram como referencial comparativo a massa padrão – formulação 1 apresentada na Tabela 6.

6.2.1 Potencial Zeta e pH

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos com o ensaio de potencial zeta e pH realizado com as formulações de massa.

Tabela 12 - Análise do potencial zeta das formulações.

Amostras	Potencial zeta (mV)	pH
Padrão - Formulação 1	-22,5	8,1
Formulação 2	-22,5	8,3
Formulação 3	-24,5	7,9
Formulação 4	-24,0	8,2
Formulação 5	-18,4	8,0
Formulação 6	-24,2	8,1
Formulação 7	-23,7	8,1
Formulação 8	-21,8	8,2
Formulação 9	-25,1	8,0
Formulação 10	-21,4	8,1

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Os resultados demonstram-se um pouco abaixo do citado como ideal (Moreno, 2005). De forma a melhor evidenciar a influência das misturas das nanopartículas na massa, as formulações em laboratório foram moídas somente com água. Para este indicador ser aprimorado a nível industrial pode ser interessante a adição de polimetacrilato de sódio ou poliacrilato de amônia para aumentar a tendência de repelência e facilitar a processamento cerâmico (Soares, 2009).

Estes artifícios são utilizados na fábrica de revestimento cerâmico onde foi possível esta pesquisa, no sentido de otimizar a densidade da barbotina e assim diminuir o consumo de gás natural utilizado no atomizador com a redução dos custos

envolvidos em processamento. Em relação à adição das nanopartículas na composição cerâmica não observamos nesta etapa claras evidências de prejuízo ou benefício significativo em relação ao potencial zeta. As amplitudes observadas em relação a formulação padrão foram de: 2,6 mV acima e 4,6 mV abaixo. Valores que não trouxeram o potencial zeta próximo ao ponto isoelétrico, o que caracterizaria uma forte aglomeração (Moreno, 2005).

Entretanto em relação ao pH observou-se uma leve tendência de aumento ao adicionarmos a nanosílica na formulação 2 e 4 em relação ao padrão. Os resultados de pH foram de 8,3 e 8,2, respectivamente. Enquanto que na formulação padrão o pH foi de 8,1. Situação que pode ser correlacionada ao próprio pH individual da nanosílica que apresenta o valor de 10,4. Já em relação a nanoboemita o efeito em relação ao pH foi ao contrário quando comparado a nanosílica. Ao confrontarmos formulação padrão em relação a formulação 3, o pH se alterou de 8,1 para 7,9, respectivamente. Os resultados foram promissores, e até incentivaram a continuidade do trabalho para a posterior fase industrial (fase 3), pois as nanopartículas apresentaram comportamento similar do potencial zeta em relação a massa padrão.

Vale ressaltar ainda, que apesar das partículas de tamanho nanométrico apresentarem uma maior tendência de agregação ou aglomeração a fim de atingir um melhor equilíbrio termodinâmico (Nalwa, 2002), os baixos percentuais de adição na composição cerâmica não comprometeram o processamento referente a defloculação.

Segundo Belnou (2004), o mesmo realizou adições semelhantes de materiais nanoparticulados a base de boemita em porcelanas, e também não obteve dificuldades de processamento em relação a defloculação. Conforme Horszczaruck *et al.* (2014), comentam que até 10% de adição de nanosílica ao cimento para melhoria das propriedades de durabilidade, não compromete o bom desempenho em relação a dispersão.

Outro ponto importante conforme Groza e Dowding (1996), é que a própria adição de defloculantes a composição, associada à força de uma moagem fornece melhores condições de dispersão para materiais nanométricos.

6.2.2 Análise das características físicas das formulações

A Tabela 13 apresenta os resultados para densidade aparente após prensagem e secagem (Dap a seco g/cm³), densidade após a queima (Dap a queimado g/cm³), retração de queima (%), absorção de água (%), e índice de piroplasticidade nas temperaturas de 1190 °C, 1200 °C e 1210 °C (cm⁻¹) para o planejamento experimental de misturas tipo simplex centroide com ponto central. Os resultados obtidos no planejamento experimental de misturas, foram analisados estatisticamente e são demonstrados na sequência do trabalho.

Tabela 13 - Planejamento experimental de misturas e resultados para densidade aparente após prensagem e após secagem (Dap a seco g/cm³) e após a queima (Dap a queimado g/cm³), retração de queima (%), absorção de água (%), e índice de piroplasticidade nas temperaturas de 1190°C, 1200 °C e 1210 °C (cm⁻¹).

FM	MPO	NanoS	NanoB	Ds (g/cm ³)	Dq (g/cm ³)	Rq (%)	Aa (%)	IP 1190 °C (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)	IP 1200 °C (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)	IP 1210 °C (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)
1	100	0	0	1,80	2,321	8,63	0,02	0,95	1,11	1,36
2	95,0	5	0	1,78	2,329	8,76	0,09	1,02	1,24	1,54
3	95,0	0	5	1,78	2,340	8,96	0,05	0,87	1,00	1,17
4	97,5	2,5	0	1,79	2,330	8,67	0,02	1,01	1,24	1,49
5	97,5	0	2,5	1,79	2,330	8,65	0,02	0,92	1,08	1,32
6	95,0	2,5	2,5	1,77	2,339	9,07	0,02	0,95	1,09	1,32
7	96,66	1,67	1,67	1,77	2,339	8,78	0,09	0,92	1,16	1,37
8	98,34	0,83	0,83	1,78	2,340	8,71	0,05	0,93	1,20	1,36
9	95,84	3,33	0,83	1,79	2,330	8,69	0,02	1,04	1,20	1,48
10	95,84	0,83	3,33	1,78	2,339	8,92	0,02	0,93	1,04	1,23

Sendo: FM = formulações. MPO = Massa de porcelanato. NanoS = Nanosílica. NanoB = Nanoboemita. Ds= Densidade aparente a seco. Dq = Densidade aparente a queimado. Rq = Retração de queima. Aa = Absorção de água. IP = Índice de piroplasticidade.

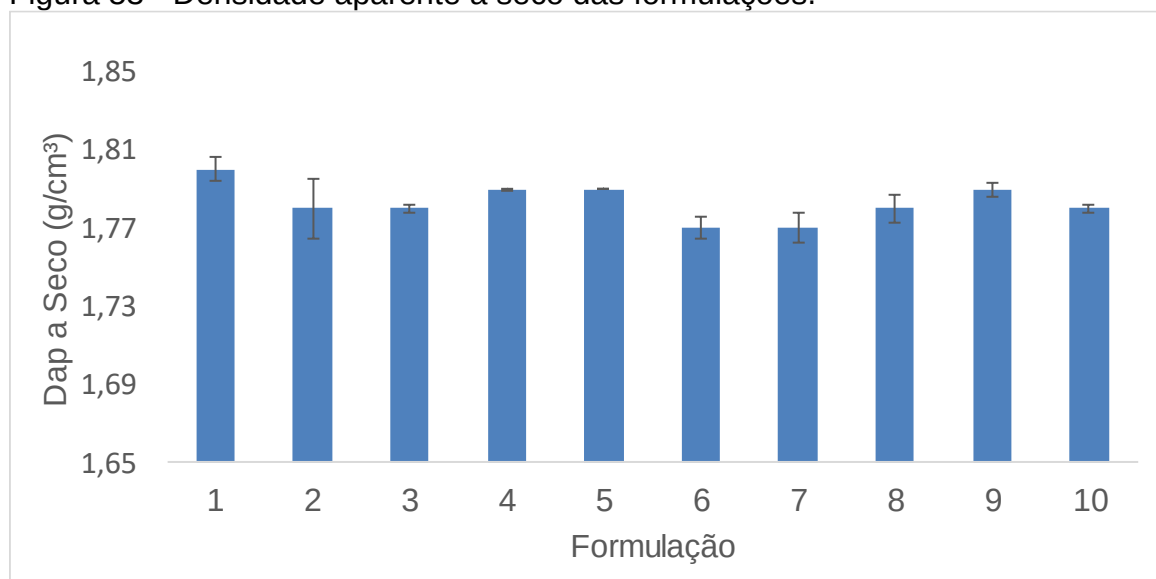
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A 1ª coluna mostra as 10 formulações que são obtidas a partir do planejamento experimental de misturas (*DoE by mixture design*) com as três variáveis independentes: massa de porcelanato, nanosílica e nanoboemita com centroides laterais e centroide geral.

6.2.3 Densidade aparente a seco

Os resultados de densidade aparente após a prensagem do material (Dap a seco), são apresentados na Figura 53, e demonstram os valores de densidade para todas as composições. Sendo que cada valor de média foi obtido através da medida da densidade aparente de 5 corpos de prova ensaiados para cada formulação.

Figura 53 - Densidade aparente a seco das formulações.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

As propriedades de densidade aparente a seco, densidade aparente a queimado, retração de queima, absorção de água, e piroplasticidade nas temperaturas de 1190°C, 1200 °C e 1210 °C foram analisadas por análise de variância (ANOVA), e gerados gráficos de curvas de níveis para facilitar a interpretação dos mesmos. Para todas as propriedades, a não ser quando indicado o contrário, a confiabilidade considerada foi de 95%. Em alguns casos, devido à variação inerente apresentada pelos materiais cerâmicos processados por prensagem e queima, a confiabilidade dos resultados é menor. Para cada propriedade, a confiabilidade (α) foi calculada em função do parâmetro p (p-valor) da Equação 23 (Neto; Scarmínio; Bruns, 2001) sendo:

$$\alpha = (1 - p) \times 100 \quad (23)$$

Pela análise de variância para a densidade aparente após prensagem (Dap a seco), na Tabela 14, percebe-se maior significância para a função cúbica (maior

valor de F), com confiabilidade dos resultados obtidos de 99,98%, considerado excelente para esta propriedade.

Tabela 14 - Análise de variância para a densidade aparente após prensagem (g/cm^3).

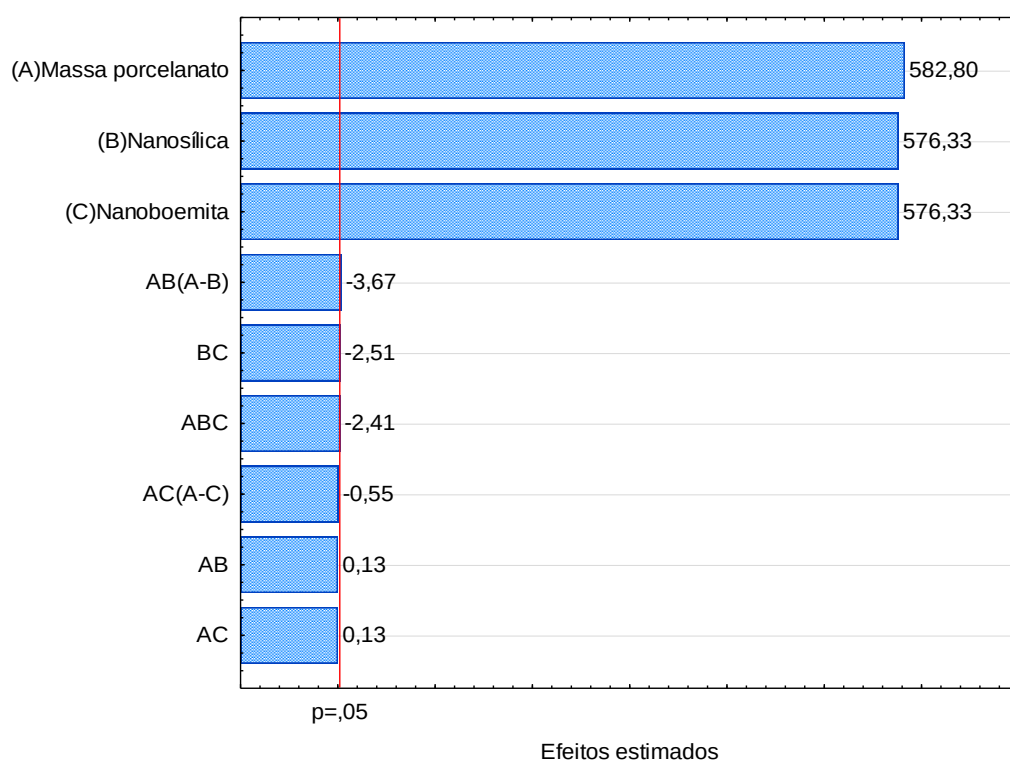
	SQ	v	MQ	SQ	v	MQ	F	p	R ²
	Efeitos			Erro					
L	0,0018	2	0,00088	0,00393	47	0,00008	10,49	0,00017	0,30861
Q	0,0007	3	0,00022	0,00325	44	0,00007	3,03	0,03937	0,42689
C.E	0,0003	1	0,00028	0,00297	43	0,00007	4,04	0,05075	0,47610
C	0,0010	2	0,00050	0,00197	41	0,00005	10,50	0,00021	0,65365
T.A	0,00568	49	0,00012						

Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor; R² é o ajuste. L, Q, CE e C referem-se aos modelos linear, quadrático cúbico especial e cúbico, respectivamente.

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A Figura 54 apresenta o diagrama de Pareto para a densidade aparente a seco. O diagrama de Pareto é um recurso gráfico que ordena a frequência com que ocorrem os eventos. O benefício do gráfico está em identificar quais parâmetros e interações têm influências significativas sobre cada variável resposta considerada.

Figura 54 - Diagrama de Pareto para a densidade aparente a seco (g/cm^3).

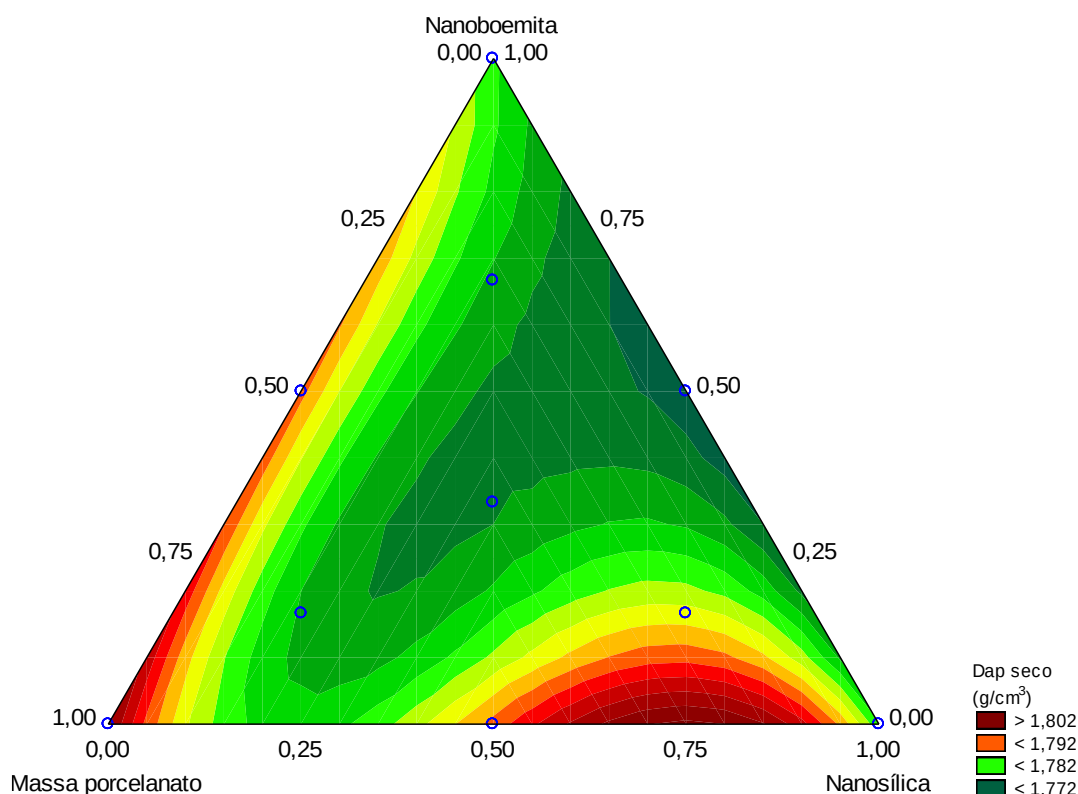


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Pode-se verificar que os fatores individuais, ou variáveis independentes, neste caso representadas pela massa de porcelanato, nanosílica e nanoboemita, apresentaram significância estatística sobre a densidade aparente após prensagem ao nível de 95%. A própria massa de porcelanato, seguida em igualdade pela nanosílica e nanoboemita tiveram maior efeito sobre esta propriedade. As interações apresentaram efeito ao nível de 99%.

A partir dos dados da ANOVA (análise de variância), os resultados para a densidade aparente a seco foram representados graficamente através da curva de nível da Figura 55. Trata-se de uma ferramenta estatística muito útil no estudo de formulações de massa onde existem influências de vários fatores. Pelo gráfico percebe-se que a massa de porcelanato já apresenta uma boa compactação pós-prensagem com um valor de densidade de $1,800 \text{ g/cm}^3$. Isso é verificado ao compararmos as médias de cada uma das formulações considerando também o desvio padrão. Nenhuma formulação de forma individual superou a formulação 1 (padrão). Entretanto as interações propiciadas pela formulação 4 (2,5% de nanosílica), 5 (2,5% de nanoboemita) e a formulação 9 (3,33% de nanosílica para 0,83% de nanoboemita) apresentaram a densidade aparente pós-prensagem de $1,790 \text{ g/cm}^3$. Valores próximos ao padrão. Ao observarmos também o gráfico de curva de nível, verifica-se que as interações próximas a estas formulações projetam valores acima de $1,80 \text{ g/cm}^3$.

Figura 55 - Curva de nível para a densidade aparente a seco (g/cm^3).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Conforme Escardino *et al.* (1989) a densidade do corpo cerâmico a crú, influencia os mecanismos de sinterização por fluxo viscoso em porcelanatos. Quanto maior a porosidade inicial do compacto antes da queima, maior sua retração. Esta situação irá requerer também uma maior quantidade de líquido necessário para densificação além de maior tempo e temperatura para atingimento desta condição o que pode intensificar a ocorrência da deformação piropiástica. Entretanto conforme exposto no capítulo sobre os fatores que influenciam na deformação piropiástica, demais autores comentam que existem outras situações a serem consideradas para que esta análise seja ratificada ou não.

Segundo Porte *et al.* (2004) e Zanelli *et al.* (2011) o grau de deformação também é dependente da fase líquida e sua composição, assim como com a tensão mecânica aplicada na peça de porcelanato pela atuação da força da gravidade. É importante, portanto, que seja ponderado o conjunto de fatores que leva a maior ou menor deformação piropiástica de porcelanatos, a fim de que a análise de uma única característica não torne o entendimento parcial e limitado somente a uma única ação de nível técnico e de processamento em nível industrial. Sendo assim avaliações

sobre densidade aparente a queimado, retração de queima e absorção de água são expostas na sequência desta pesquisa.

Deve ser considerado também que o ajuste dos resultados observados ao modelo cúbico estudado, dado pelo fator R^2 . No caso da densidade aparente a seco para este experimento o fator R^2 é igual a 0,65. O ajuste perfeito dos resultados ao modelo estudado seria dado pelo valor de $R^2=1,00$.

A equação de ajuste para o modelo cúbico para a densidade aparente a seco (Equação 24) (STATSOFT, 2014), em função do teor dos componentes, mostra que todos os componentes individuais aumentam a densidade aparente após a prensagem e secagem (coeficientes com valores positivos), e em significância marginal tivemos as interações da massa de porcelanato com nanosílica e massa de porcelanato com nanoboemita.

$$Dap S = +1,8 * MP + 1,78 * Ns + 1,78 * Nb + 0,002 * MP * Ns + 0,002 * MP * Nb - 0,038 * Ns * Nb - 0,24 * MP * Ns * Nb - 0,18 * MP * Ns * (MP - Ns) - 0,028 * MP * Nb * (MP - Nb) \quad (24)$$

Onde:

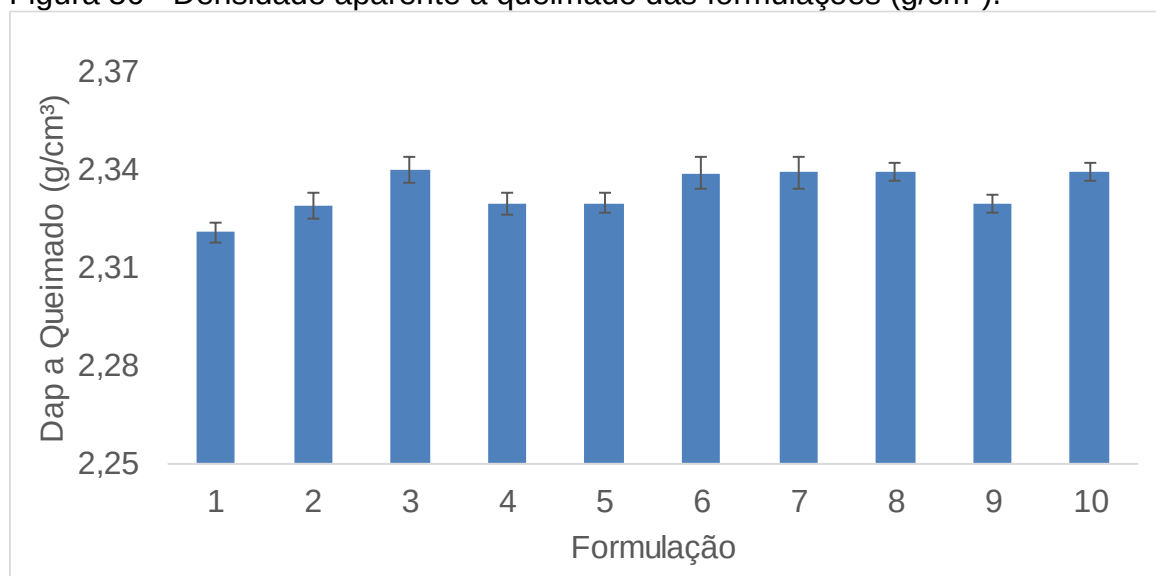
MP = Massa de Porcelanato;

Ns= Nanosílica;

Nb = Nanoboemita.

6.2.4 Densidade aparente a queimado

Os resultados da densidade aparente a queimado (Dap a queimado), apresentados na Figura 56, demonstram os valores de densidade para todas as composições. Sendo que cada valor de média foi obtido através da medida da densidade aparente de 5 corpos de prova ensaiados para cada formulação.

Figura 56 - Densidade aparente a queimado das formulações (g/cm³).

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Pela análise de variância para a densidade aparente a queimado (Dap a queimado) na Tabela 15, percebe-se maior significância para a função cúbica (maior valor de F), com confiabilidade dos resultados de 99,99%. Resultado excelente para esta propriedade.

Tabela 15 - Análise de variância para a densidade aparente a queimado (g/cm³).

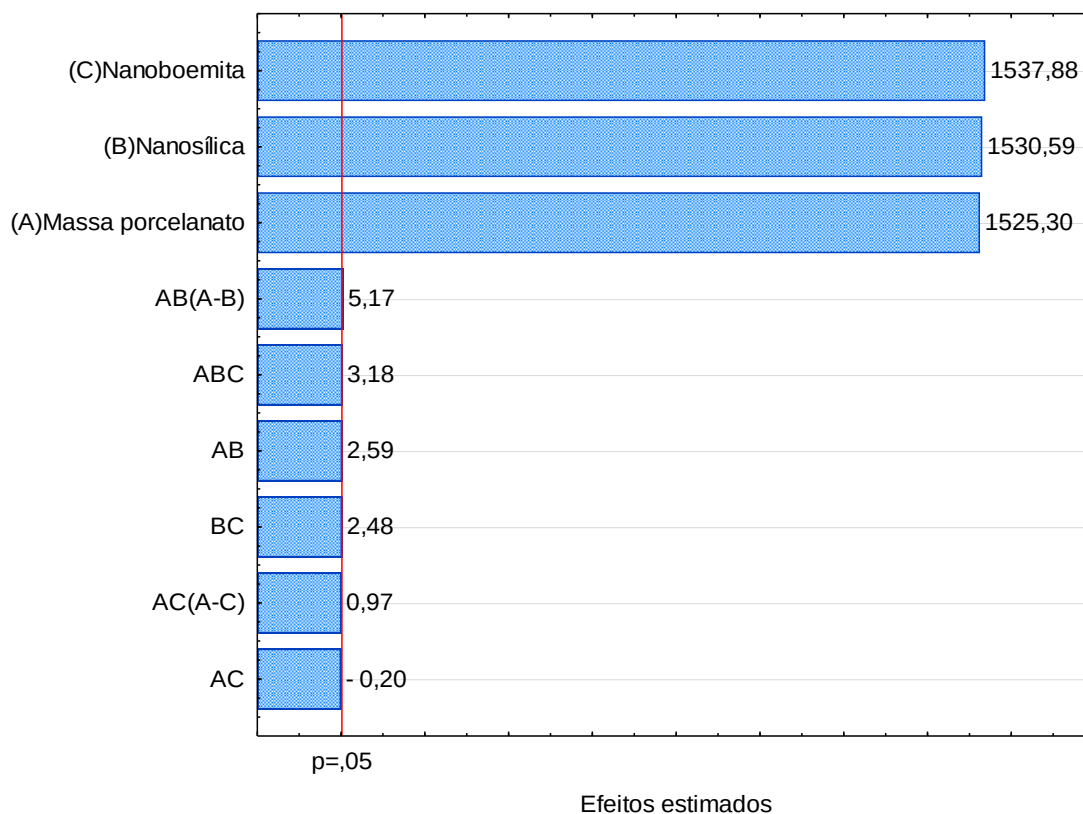
	SQ	v	MQ	SQ	v	MQ	F	p	R ²
Efeitos				Erro					
L	0,0010	2	0,00049	0,00150	47	0,00003	15,27	0,00001	0,39392
Q	0,0004	3	0,00013	0,00110	44	0,00003	5,26	0,00337	0,55400
C.E	0,0001	1	0,00012	0,00098	43	0,00002	5,14	0,02841	0,60165
C	0,0005	2	0,00025	0,00048	41	0,00001	21,79	0,00000	0,80692
T.A	0,0025	49	0,00005						

Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor; R² é o ajuste. L, Q, CE e C referem-se aos modelos linear, quadrático cúbico especial e cúbico, respectivamente.

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A Figura 57 apresenta o diagrama de Pareto para a densidade aparente a queimado. Os fatores individuais: nanoboemita, nanosílica e massa de porcelanato apresentaram nesta ordem, maior significância estatística sobre a densidade aparente a queimado ao nível de 95%. As interações entre massa de porcelanato e nanosílica tiveram significância marginal.

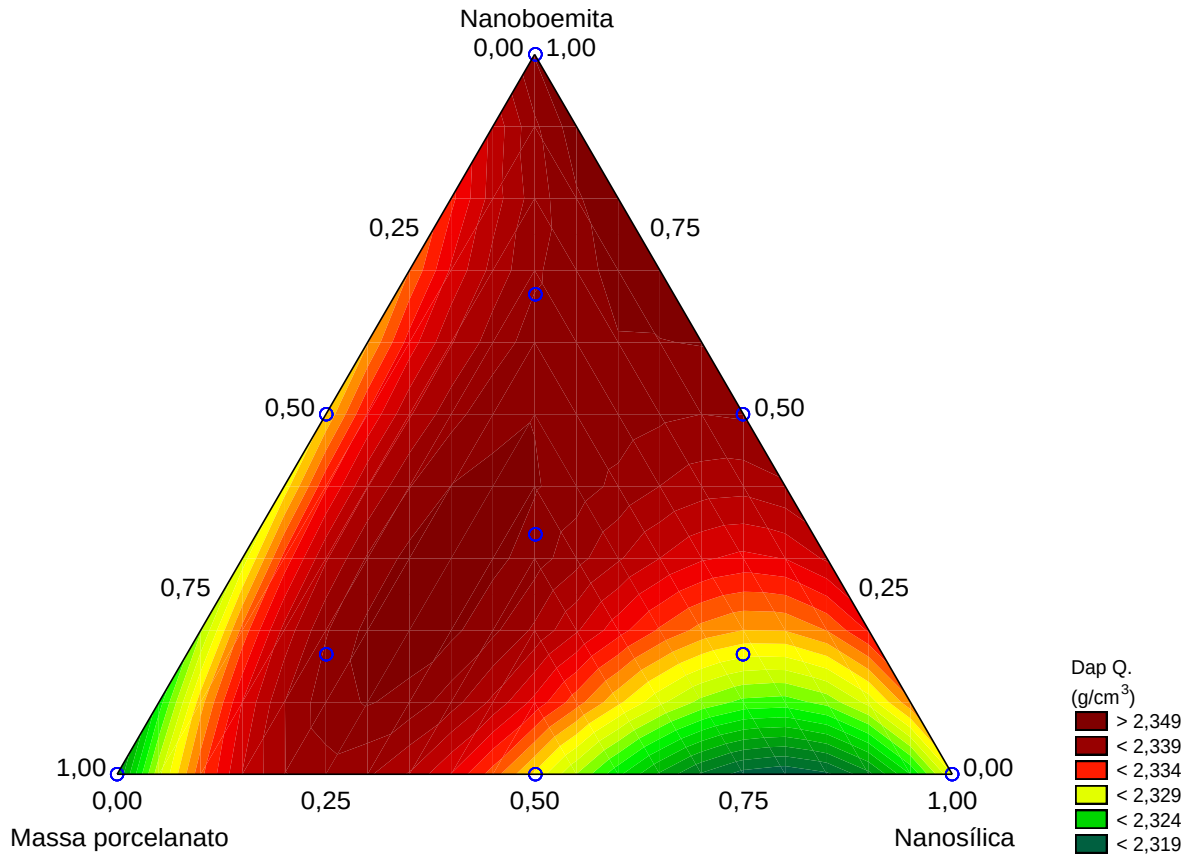
Figura 57 - Diagrama de Pareto para a densidade aparente a queimado (g/cm^3).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A partir dos dados da ANOVA (análise de variância), os resultados para a densidade aparente a queimado foram representados graficamente através da curva de nível da Figura 58. Pelo gráfico percebe-se que densidade aparente a queimado demonstrou um acréscimo quando comparada a formulação 1 (padrão) em todas as formulações analisadas. Os maiores destaques ficaram com as formulações 3, 6, 7, 8 e 10. O gráfico também tornou mais evidente que maiores interações com a nanoboemita intensificaram o processo de densificação.

Figura 58 - Curva de nível para a densidade aparente a queimado (g/cm³).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

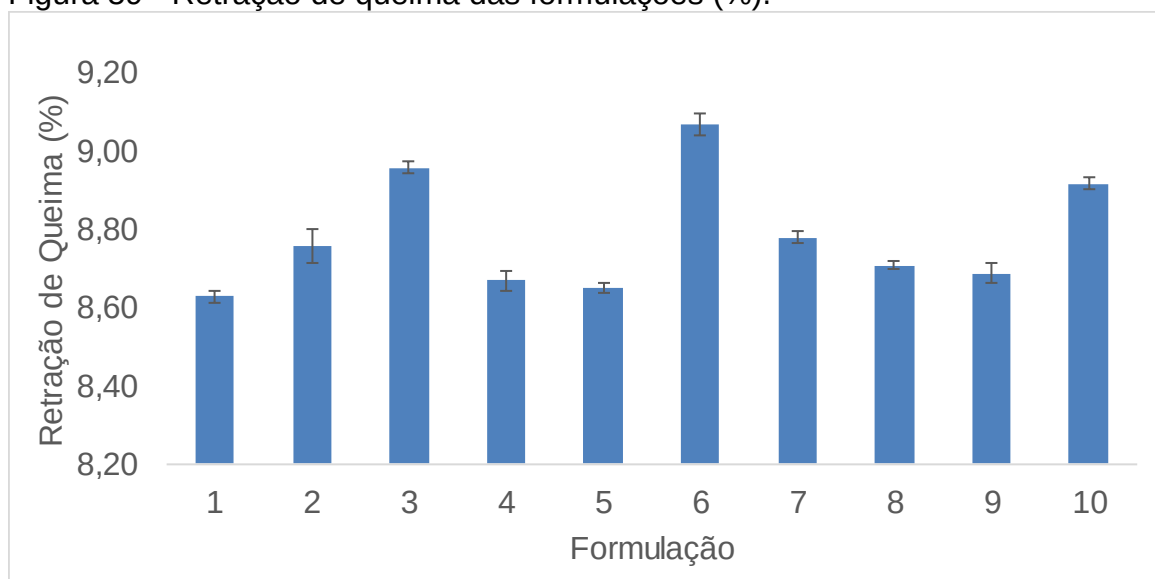
O ajuste dos resultados observados ao modelo cúbico estudado, dado pelo fator R^2 , é $R^2=0,80$. A equação de ajuste para o modelo cúbico para a densidade aparente a queimado (Equação 25) (STATSOFT, 2014), demonstra que a nanoemita, seguida da nanosilica e massa de porcelanato são as mais incrementam a densidade aparente a queimado (coeficientes com valores positivos). As demais interações têm significância estatística marginal.

$$\begin{aligned}
 Dap\ Q(\%) = & +2,32 * MP + 2,33 * Ns + 2,34 * Nb + 0,019 * MP * Ns - 0,0015 * MP * \\
 & Nb + 0,018 * Ns * Nb + 0,16 * MP * Ns * Nb + 0,13 * MP * Ns * (MP - Ns) + 0,024 * \\
 & MP * Nb * (MP - Nb)
 \end{aligned}
 \quad (25)$$

6.2.5 Retração de queima

Os resultados de retração de queima são apresentados na Figura 59, e demonstram os valores desta propriedade para todas as composições. Sendo que cada valor de média foi obtido através da medida da densidade aparente de 5 corpos de prova ensaiados para cada formulação.

Figura 59 - Retração de queima das formulações (%).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Os resultados para a retração de queima foram analisados por análise de variância (ANOVA) na Tabela 16, sendo grafados posteriormente como superfície de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos. Pela análise de variância para a retração de queima percebe-se uma excelente confiabilidade dos resultados para a função cúbica ($p=0,00000$), indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 99,99%.

Tabela 16 - Análise de variância para a retração de queima (%).

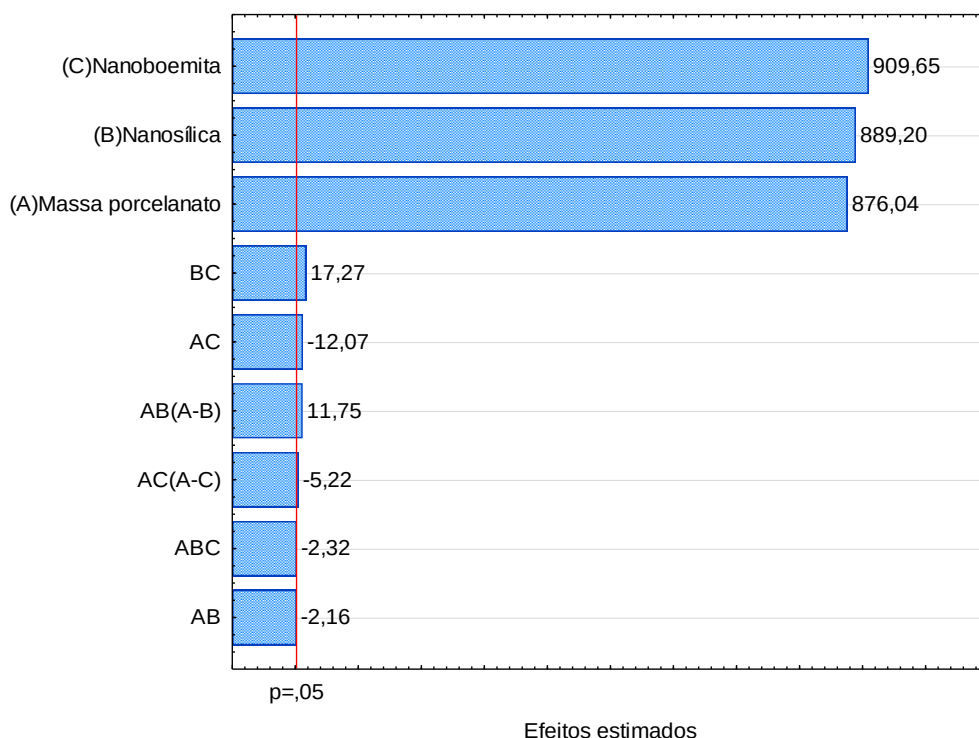
	SQ	v	MQ	SQ	v	MQ	F	p	R ²
Efeitos				Erro					
L	0,6993	2	0,34964	0,32686	47	0,00695	50,28	0,00000	0,68147
Q	0,2367	3	0,07891	0,09014	44	0,00205	38,52	0,00000	0,91216
C.E	0,0026	1	0,00261	0,08752	43	0,00204	1,28	0,26349	0,91471
C	0,0675	2	0,03377	0,01999	41	0,00049	69,28	0,00000	0,98052
T.A	1,02614	49	0,02094						

Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor; R² é o ajuste. L, Q, CE e C referem-se aos modelos linear, quadrático cúbico especial e cúbico, respectivamente.

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A Figura 60 apresenta o diagrama de Pareto para a retração de queima. Pode-se perceber que os fatores principais apresentaram significância estatística sobre a retração de queima ao nível de 95%. A nanoboemita seguida pela são nanosílica é destaque neste sentido e compõem a tese de que as nanopartículas tornaram mais densa a composição cerâmica. Demais interações tiveram efeitos positivos e negativos marginais.

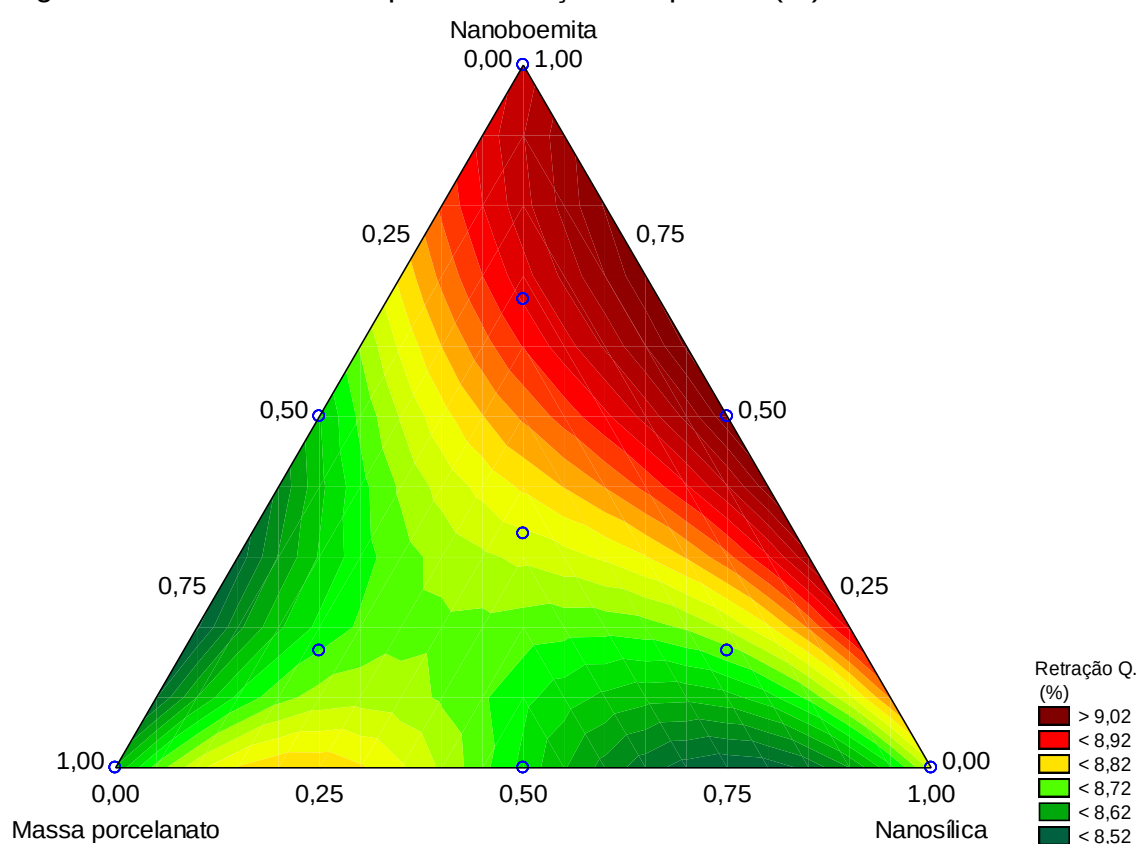
Figura 60 - Diagrama de Pareto para retração de queima (%).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A partir dos dados da ANOVA (análise de variância), os resultados para a retração de queima foram representados graficamente através da curva de nível da Figura 61. Pelo gráfico percebe-se que retração de queima demonstrou um acréscimo quando comparada a formulação 1 (padrão) em todas as formulações analisadas. Os maiores destaques ficaram com as formulações 3, 6, 7, 8 e 10. O gráfico também tornou mais evidente que maiores interações com a nanoboemita intensificaram o processo de densificação.

Figura 61 - Curva de nível para a retração de queima (%).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

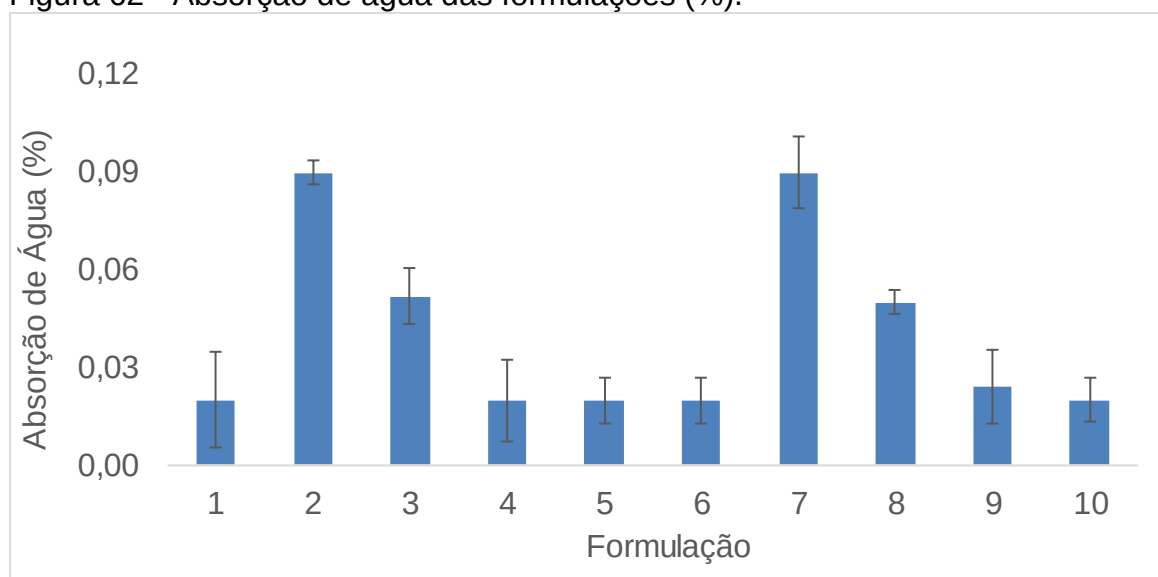
O ajuste dos resultados observados ao modelo cúbico estudado, dado pelo fator R^2 , é $R^2=0,98$. Considerado excelente para esta propriedade cerâmica. A equação de ajuste para o modelo cúbico para a densidade aparente a queimado (Equação 26) (STATSOFT, 2014), demonstra que a nanoboemita, seguida da nanosílica e massa de porcelanato são as que mais incrementam a retração de queima (coeficientes com valores positivos). As demais interações entre os fatores têm significância estatística marginal.

$$RQ (\%) = +8,36 * MP + 8,76 * Ns + 8,96 * Nb - 0,10 * MP * Ns - 0,58 * MP * Nb + 0,83 * Ns * Nb - 0,73 * MP * Ns * Nb + 1,88 * MP * Ns * (MP - Ns) - 0,84 * MP * Nb * (MP - Ns) \quad (26)$$

6.2.6 Absorção de água

A Figura 62 apresenta os resultados de absorção de água para todas as formulações de massa avaliadas e descritas no procedimento experimental. Os valores de média foram obtidos através da medida da absorção de água de 5 corpos de prova ensaiados para cada formulação.

Figura 62 - Absorção de água das formulações (%).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Verifica-se que todas as formulações de massa apresentaram valores médios de absorção de água menores que 0,1% e estão de acordo com as especificações da norma ABNT NBR ISO 13006:2020. Esta determina o valor máximo de 0,5% para os porcelanatos. Entretanto, são destacadas algumas situações. As formulações de massa 4, 5, 6, 9 e 10 foram as que obtiveram valores médios de absorção de 0,02 % (resultado idêntico a formulação 1 – padrão da Tabela 6).

Já as formulações 3 e 8 apresentaram 0,05 % de absorção de água. Enquanto que na formulação 2 o resultado foi de 0,09%. É possível afirmar, portanto, que com adição na massa de porcelanato dos nanomateriais utilizados nesta

pesquisa, os resultados de absorção de água estão dentro dos padrões estabelecidos pela normatização.

Pela análise de variância para a absorção de água (Tabela 17), percebe-se maior significância para a função cúbica com o melhor valor de p (0,00064) representando uma confiabilidade de 99,99%.

Tabela 17 - Análise de variância para a absorção de água (%).

	SQ	v	MQ	SQ	v	MQ	F	p	R ²
	Efeitos			Erro					
L	0,0057	2	0,0029	0,0378	47	0,0008	3,58	0,0354	0,13245
Q	0,0046	3	0,0015	0,0331	44	0,0007	2,07	0,1167	0,24016
C.E	0,0146	1	0,0145	0,0185	43	0,0004	33,89	0,0000	0,57508
C	0,0056	2	0,0027	0,0129	41	0,0003	8,85	0,0006	0,70326
T.A	0,0000	49	0,0000						

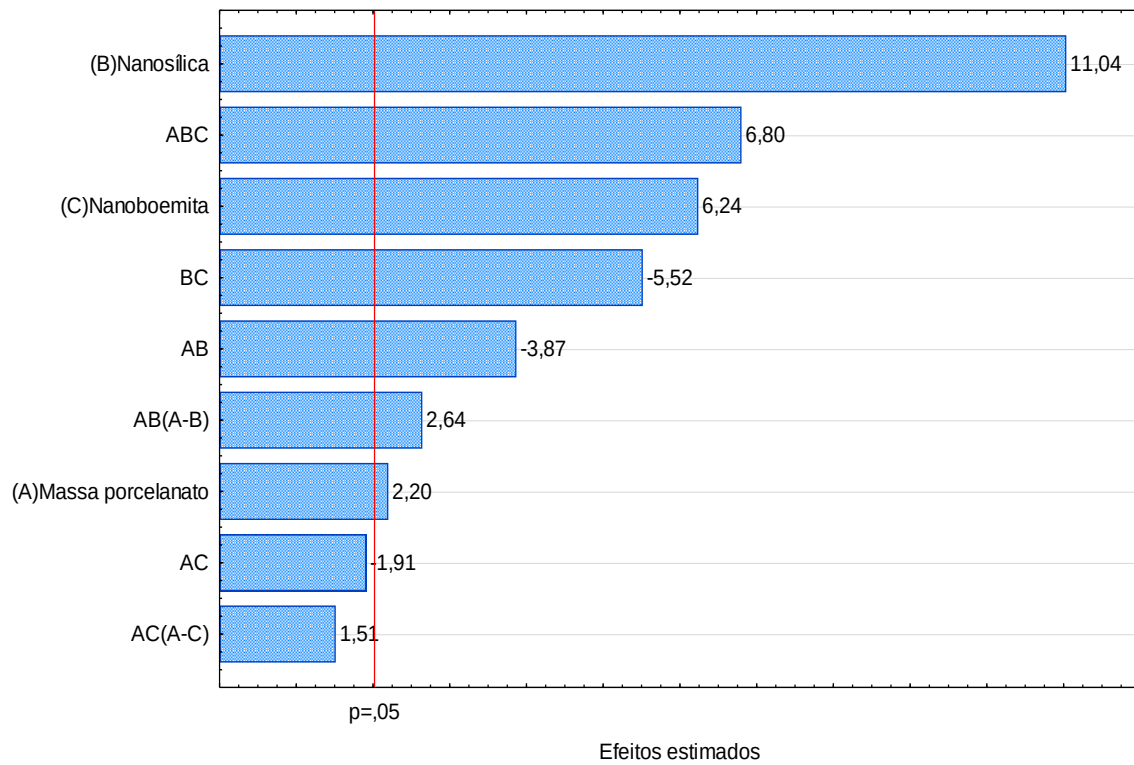
Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor; R² é o ajuste. L, Q, CE e C referem-se aos modelos linear, quadrático cúbico especial e cúbico, respectivamente.

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A Figura 63 apresenta o diagrama de Pareto para a absorção de água. Torna-se mais evidente perceber que as maiores significâncias estatística ao nível mínimo de 95% estão na nanosílica, a interação entre os fatores principais massa de porcelanato, nanosílica e a naboemita respectivamente nesta ordem. Estes fatores são positivos e aumentam à absorção de água.

Já outras interações entre: nanosílica e nanoboemita, além da massa de porcelanato e nanosílica tem efeitos negativos na representação gráfica e indicam efeito de diminuição na absorção de água. Demais interações tiveram efeitos positivos marginais ou não apresentaram significância estatística ao nível de 95%.

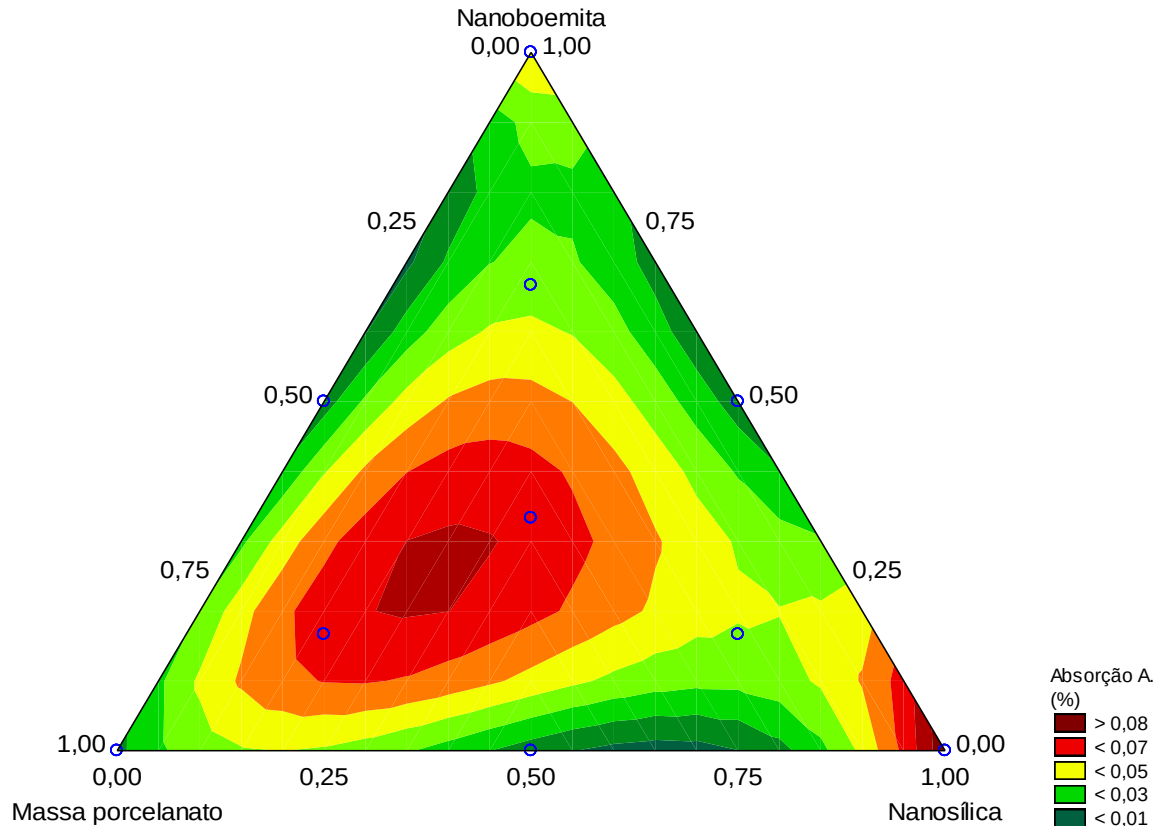
Figura 63 - Diagrama de Pareto para a absorção de água (%).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A partir dos dados da ANOVA (análise de variância), os resultados para a absorção de água foram representados graficamente através da curva de nível da Figura 64.

Figura 64 - Curva de nível para a absorção de água (%).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

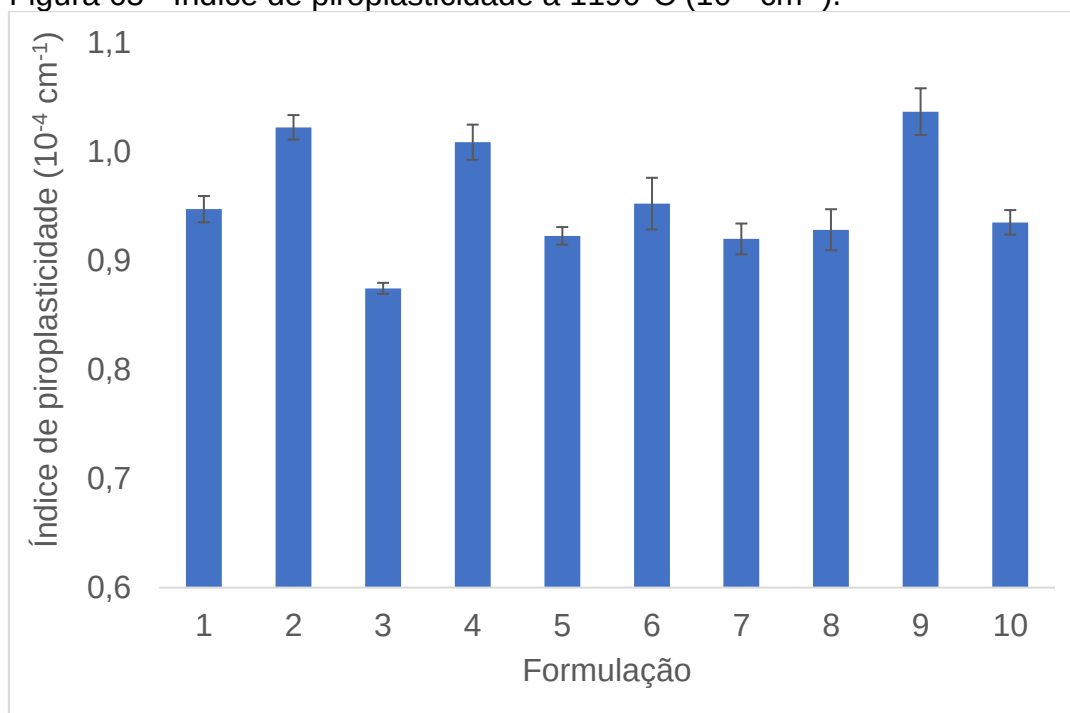
O ajuste dos resultados observados ao modelo cúbico estudado, dado pelo fator R^2 , é $R^2=0,70$. Considerado satisfatório para esta propriedade cerâmica. A equação de ajuste para o modelo cúbico para a absorção de água (Equação 27) (STATSOFT, 2014), demonstra que as interações e não os fatores individuais, são as que mais incrementaram à absorção de água (coeficientes com valores positivos). A combinação entre massa de porcelanato, nanosílica e nanoboemita foi uma das mais significativas neste sentido. Os coeficientes com valores negativos projetam reduzir a propriedade analisada.

$$\begin{aligned}
 \text{Absorção } A(\%) = & +0,017 * MP + 0,087 * Ns + 0,049 * Nb - 0,15 * MP * Ns - 0,074 * \\
 & MP * Nb - 0,21 * Ns * Nb + 1,73 * MP * Ns * Nb + 0,34 * MP * Ns * (MP - Ns) + \\
 & 0,19 * MP * Nb * (MP - Nb)
 \end{aligned} \quad (27)$$

6.2.7 Índice de piroplasticidade a 1190°C

A Figura 65 apresenta os resultados do índice de piroplasticidade a 1190°C para as composições estudadas. Os valores de média foram obtidos através da medida da absorção de água de 5 corpos de prova ensaiados para cada formulação.

Figura 65 - Índice de piroplasticidade a 1190°C (10^{-4} cm^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Observa-se que os melhores índices de deformação piroplástica em relação ao padrão (formulação 1) encontram-se pelos valores de média nas formulações 3 (5% nanoboemita), 7 (1,67% nanoboemita + 1,67% de nanosílica), 5 (2,5% de nanoboemita), 8 (0,83% nanoboemita + 0,83% de nanosílica) e 10 (3,33% nanoboemita + 0,83% de nanosílica) nesta ordem. Todas estas composições têm em particular, maior participação da nanoboemita ou ao menos equidade na participação com a nanosílica. Em particular todas as formulações com predominância desta mesma nanosílica demonstrou um efeito deletério no índice de piroplasticidade para esta temperatura de análise.

Pela análise de variância para a absorção de água (Tabela 18), percebe-se maior significância para a função cúbica com o melhor valor de p (0,00001) representando uma confiabilidade de 99,99%.

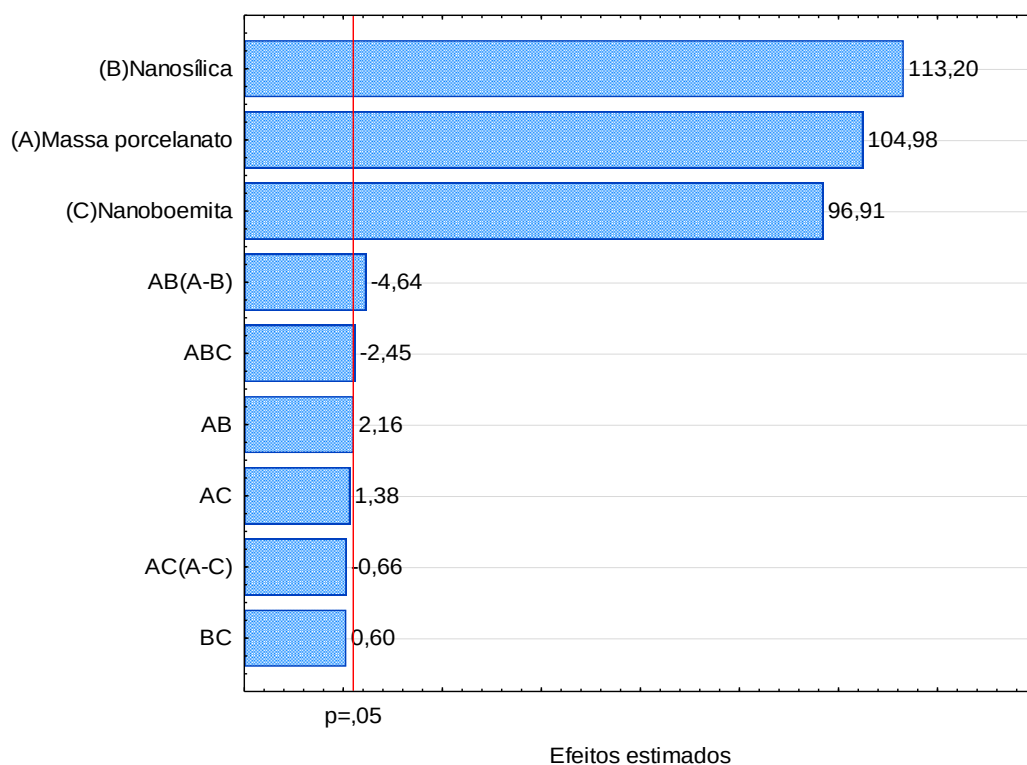
Tabela 18 - Análise de variância para índice de piroplasticidade a 1190°C (10^{-4} cm^{-1}).

	SQ	v	MQ	SQ	v	MQ	F	p	R ²
	Efeitos			Erro					
L	0,0000	2	0,0000	0,0000	47	0,0000	69,77	0,00000	0,74804
Q	0,0000	3	0,0000	0,0000	44	0,0000	0,28	0,84302	0,75268
C.E	0,0000	1	0,0000	0,0000	43	0,0000	3,46	0,06966	0,77111
C	0,0000	2	0,0000	0,0000	41	0,0000	16,67	0,00001	0,87376
T.A	0,0000	49	0,00000						

Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor; R² é o ajuste. L, Q, CE e C referem-se aos modelos linear, quadrático cúbico especial e cúbico, respectivamente.

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A Figura 66 apresenta o diagrama de Pareto para índice de piroplasticidade a 1190°C. Pode-se perceber que os fatores principais apresentaram significância estatística sobre o índice de piroplasticidade a 1190 °C ao nível de 95% foram os fatores individuais: nanosílica, massa de porcelanato e nanoboemita.

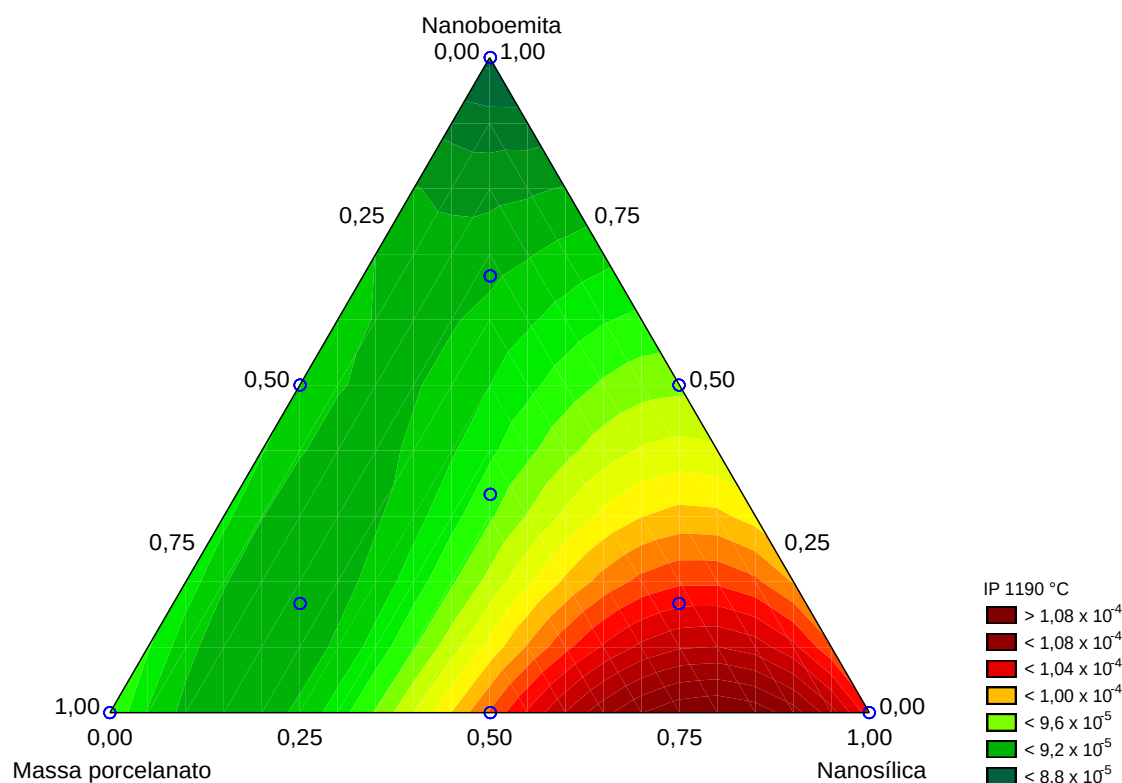
Figura 66 - Diagrama de Pareto para índice de piroplasticidade a 1190°C (10^{-4} cm^{-1}).

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

As interações entre massa de porcelanato e nanosílica, além da massa de porcelanato, nanosílica e nanoboemita tiveram significância marginal.

A Figura 67 representa o gráfico de curva de nível para os resultados de o índice de piroplasticidade a 1190°C.

Figura 67 - Curva de nível para índice de piroplasticidade a 1190°C (10^{-4} cm^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

O ajuste dos resultados observados ao modelo cúbico estudado, dado pelo fator R^2 , é $R^2=0,87$. Considerado adequado para esta propriedade cerâmica. A equação de ajuste para o modelo cúbico para a piroplasticidade (Equação 28) (STATSOFT, 2014), demonstra os fatores individuais que mais incrementaram o índice de piroplasticidade (coeficientes com valores positivos).

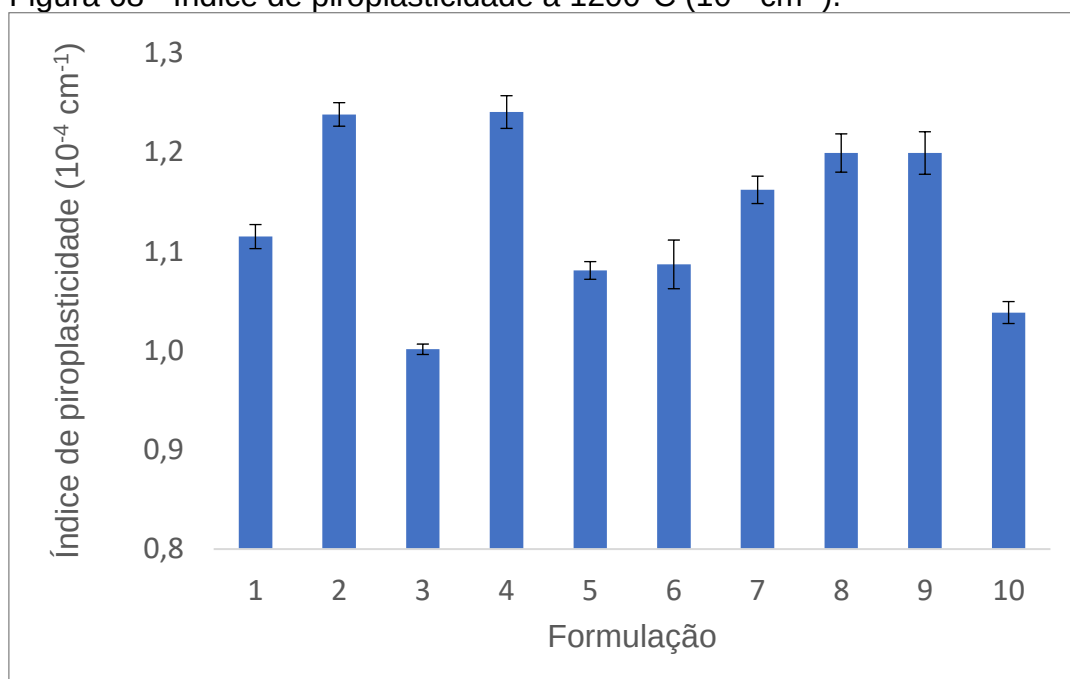
Sendo que a nanoboemita é que menos contribui para este efeito. Demais interações positivas tem significância marginal. Os coeficientes com valores negativos projetam reduzir a propriedade analisada com destaque para a interação massa de porcelanato, nanosílica e nanoboemita.

$$\begin{aligned}
 IP \text{ } 1190^{\circ}\text{C} = & +0,000095 * MP + 0,0001 * Ns + 0,000088 * Nb + 0,0000096 * MP * Ns \\
 & + 0,0000061 * MP * Nb + 0,0000027 * Ns * Nb - 0,000071 * MP * Ns * Nb - 0,000068 \\
 & * MP * Ns * (MP + Ns) - 0,0000097 * MP * Nb * (MP - Nb)
 \end{aligned}
 \quad (28)$$

6.2.8 Índice de piroplasticidade a 1200°C

A Figura 68 apresenta os resultados do índice de piroplasticidade a 1200°C para as composições analisadas neste planejamento experimental. Os valores de média foram obtidos através da medida da absorção de água de 5 corpos de prova ensaiados para cada formulação.

Figura 68 - Índice de piroplasticidade a 1200°C (10^{-4} cm^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Observa-se que os melhores índices de deformação pirolástica em relação ao padrão (formulação 1) encontram-se pelos valores de média nas formulações 3 (5% nanoboemita), 10 (3,33% nanoboemita + 0,83% de nanosílica), 5 (2,5% de nanoboemita) e 6 (2,5% nanoboemita + 2,5% de nanosílica) da Tabela 6. Todas estas composições têm em particular maior participação da nanoboemita ou ao menos equidade na participação com a nanosílica. Na temperatura de 1200°C

continuou o efeito nocivo da nanosílica em relação a deformação piropelástica onde a mesma apresenta superioridade na formulação de massa.

Pela análise de variância para a absorção de água (Tabela 19), percebe-se maior significância para a função cúbica com o melhor valor de p (0,00000) representando uma confiabilidade de 99,99%.

Tabela 19 - Análise de variância para índice de piropelastividade a 1200°C (10^{-4} cm^{-1}).

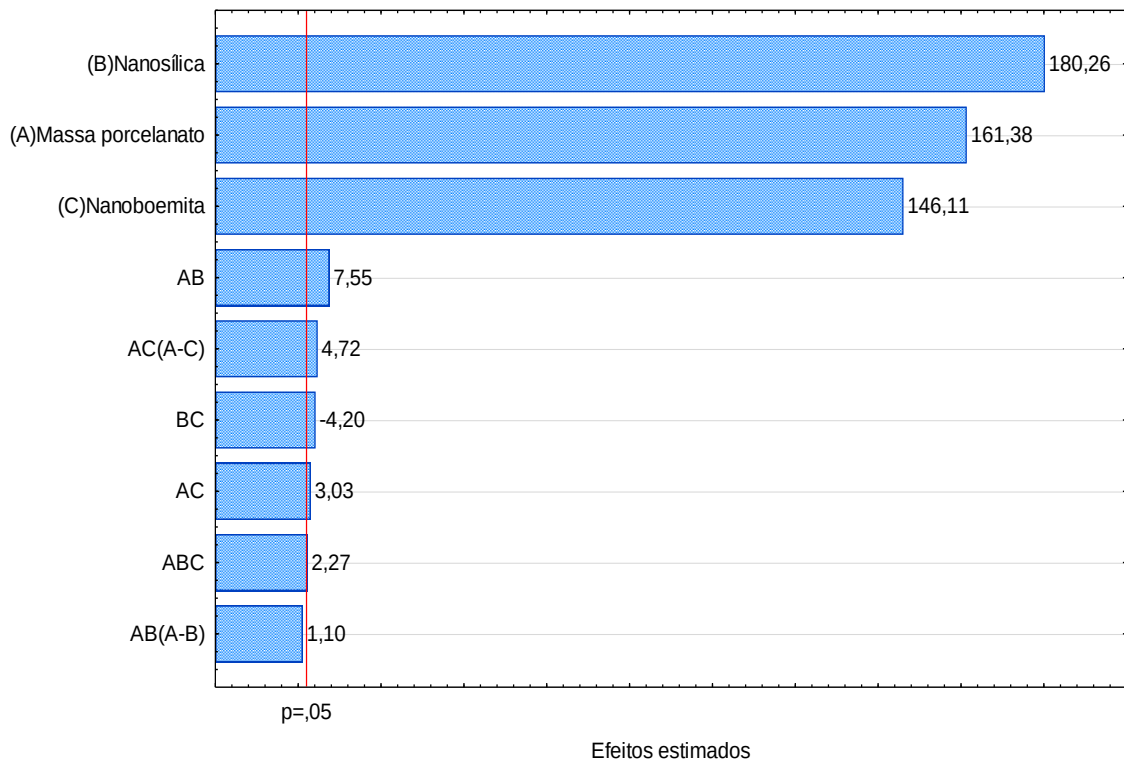
	SQ	v	MQ	SQ	v	MQ	F	p	R ²
	Efeitos			Erro					
L	0,0000	2	0,0000	0,0000	47	0,00000	117,36	0,00000	0,83317
Q	0,0000	3	0,0000	0,0000	44	0,00000	23,48	0,00000	0,93587
C.E	0,0000	1	0,0000	0,0000	43	0,00000	2,81	0,10114	0,93980
C	0,0000	2	0,0000	0,0000	41	0,00000	19,13	0,00000	0,96886
T.A	0,00000	49	0,00000						

Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor; R² é o ajuste. L, Q, CE e C referem-se aos modelos linear, quadrático cúbico especial e cúbico, respectivamente.

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A Figura 69 apresenta o diagrama de Pareto para o índice de piropelastividades. Pode-se perceber que os fatores principais apresentaram significância estatística sobre esta propriedade ao nível de 95% foram os fatores individuais: nanosílica, massa de porcelanato e nanoboemita.

Figura 69 - Diagrama de Pareto para índice de piroplasticidade a 1200°C (10^{-4} cm^{-1}).

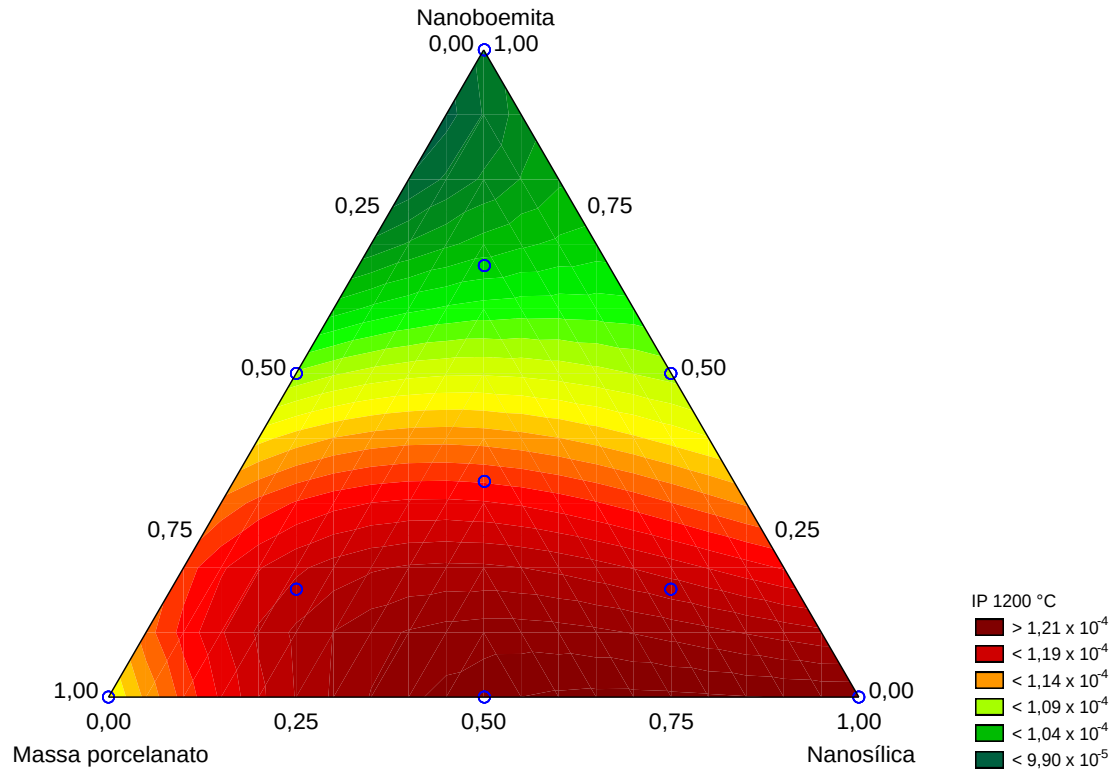


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

As interações entre massa de porcelanato e nanosílica, além da massa de porcelanato, nanosílica e nanoboemita tiveram significância marginal.

A Figura 70 representa o gráfico de curva de nível para os resultados de o índice de piroplasticidade a 1200 °C.

Figura 70 - Curva de nível para índice de piroplasticidade a 1200°C (10^{-4} cm^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

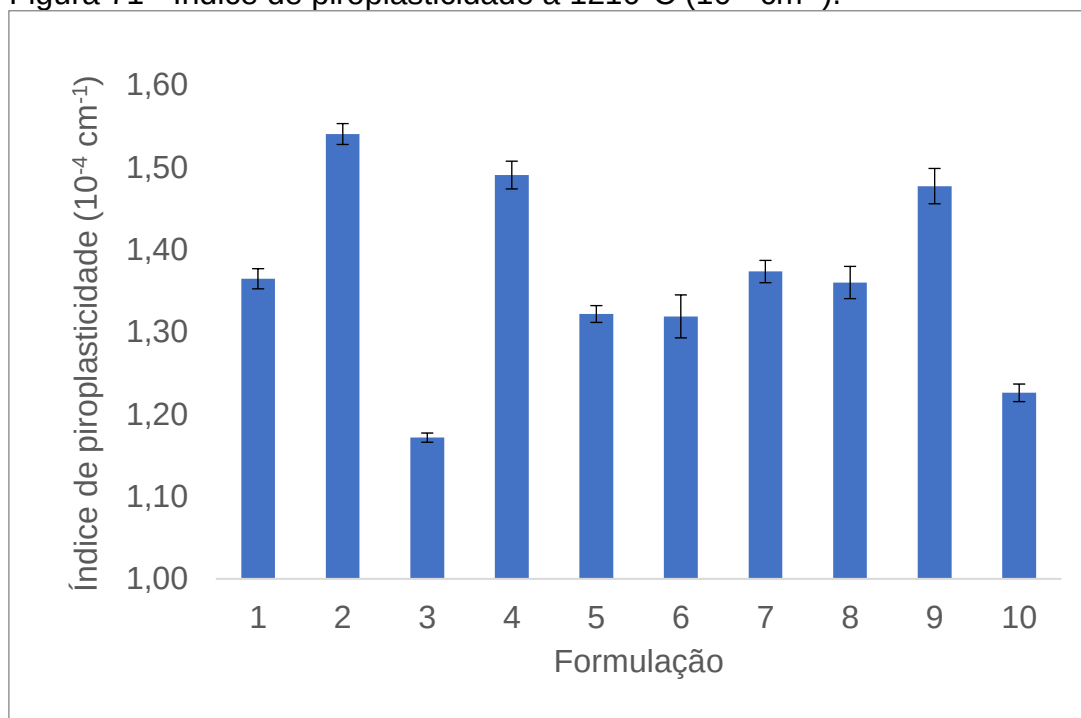
O ajuste dos resultados observados ao modelo cúbico estudado, dado pelo fator R^2 , é $R^2=0,96$. Considerado excelente para esta propriedade cerâmica. A equação de ajuste para o modelo cúbico para a piroplasticidade (Equação 29) (STATSOFT, 2014), demonstra os fatores individuais que mais incrementaram o índice de piroplasticidade (coeficientes com valores positivos). Sendo que a nanoemita é que menos contribui para este efeito. Demais interações positivas tem significância marginal. Os coeficientes com valores negativos projetam reduzir a propriedade analisada com destaque para a interação nanosilica e nanoemita.

$$\begin{aligned}
 IP \ 1200 \ ^\circ C = & +0,0011 * MP + 0,00012 * Ns + 0,00010 * Nb + 0,000025 * MP * Ns + \\
 & 0,000010 * MP * Nb - 0,000014 * Ns * Nb + 0,000050 * MP * Ns * Nb + 0,000012 * \\
 & MP * Ns * (MP - Ns) + 0,000053 * MP * Nb * (MP - Nb)
 \end{aligned} \quad (29)$$

6.2.9 Índice de piroplasticidade a 1210°C

A Figura 71 apresenta os resultados do índice de piroplasticidade a 1210°C para as composições analisadas. Os valores de média foram obtidos através da medida da absorção de água de 5 corpos de prova ensaiados para cada formulação.

Figura 71 - Índice de piroplasticidade a 1210°C (10^{-4} cm^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Observa-se que os melhores índices de deformação piroplástica em relação ao padrão (formulação 1) encontram-se pelos valores de média nas formulações 3 (5% nanoboemita), 10 (3,33% nanoboemita + 0,83% de nanosílica), 6 (2,5% nanoboemita + 2,5% de nanosílica), 5 (2,5% de nanoboemita) da Tabela 6. Todas estas composições têm em particular maior participação da nanoboemita ou ao menos equidade na participação com a nanosílica. Mantém a tendência do índice de piroplasticidade ser maior quando a nanosílica é predominante na formulação.

Pela análise de variância para a absorção de água (Tabela 20), percebe-se maior significância para a função cúbica com o melhor valor de p (0,00000) representando uma confiabilidade de 99,99%.

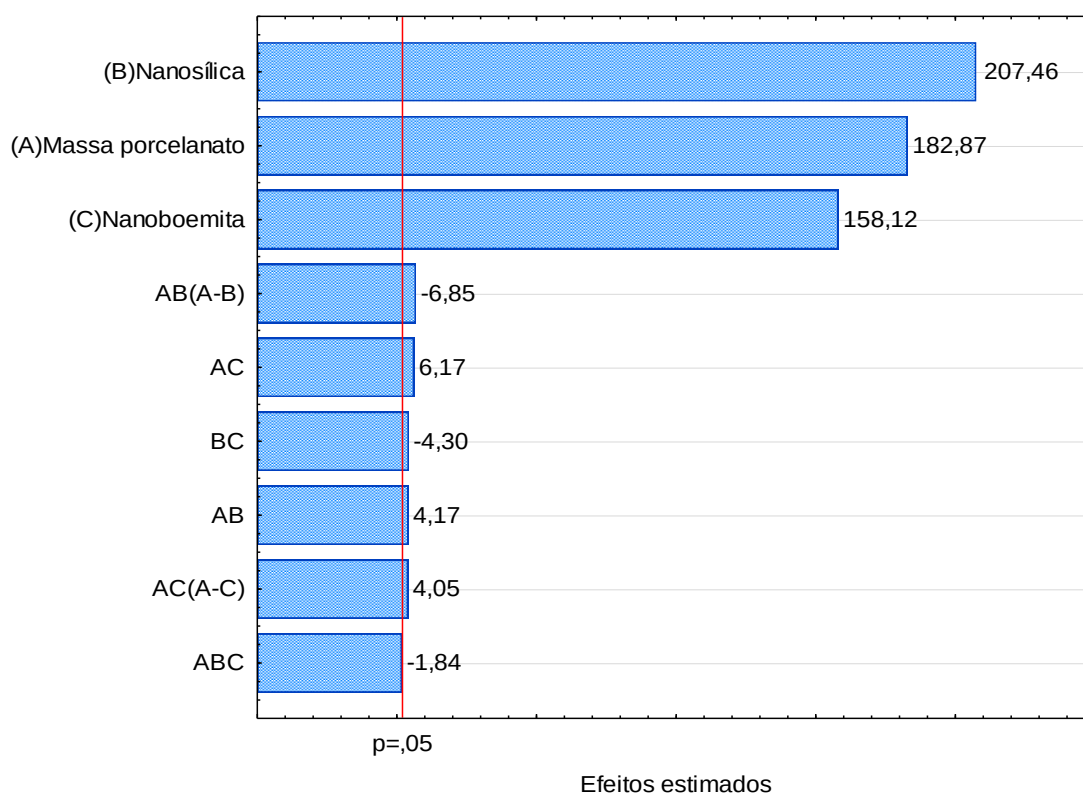
Tabela 20 - Análise de variância para índice de piroplasticidade a 1210°C (10^{-4} cm^{-1}).

	SQ	v	MQ	SQ	v	MQ	F	p	R ²
	Efeitos			Erro					
L	0,0000	2	0,0000	0,0000	47	0,00000	285,15	0,00000	0,92386
Q	0,0000	3	0,0000	0,0000	44	0,00000	11,64	0,00001	0,95755
C.E	0,0000	1	0,0000	0,0000	43	0,00000	1,64	0,20732	0,95911
C	0,0000	2	0,0000	0,0000	41	0,00000	23,73	0,00000	0,98105
T.A	0,00000	49	0,00000						

Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor; R² é o ajuste. L, Q, CE e C referem-se aos modelos linear, quadrático cúbico especial e cúbico, respectivamente.

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A Figura 72 apresenta o diagrama de Pareto para a retração de queima. Pode-se perceber que os fatores principais apresentaram significância estatística sobre o índice de piroplasticidade a 1210°C ao nível de 95% foram os fatores individuais: nanosílica, massa de porcelanato e nanoboemita.

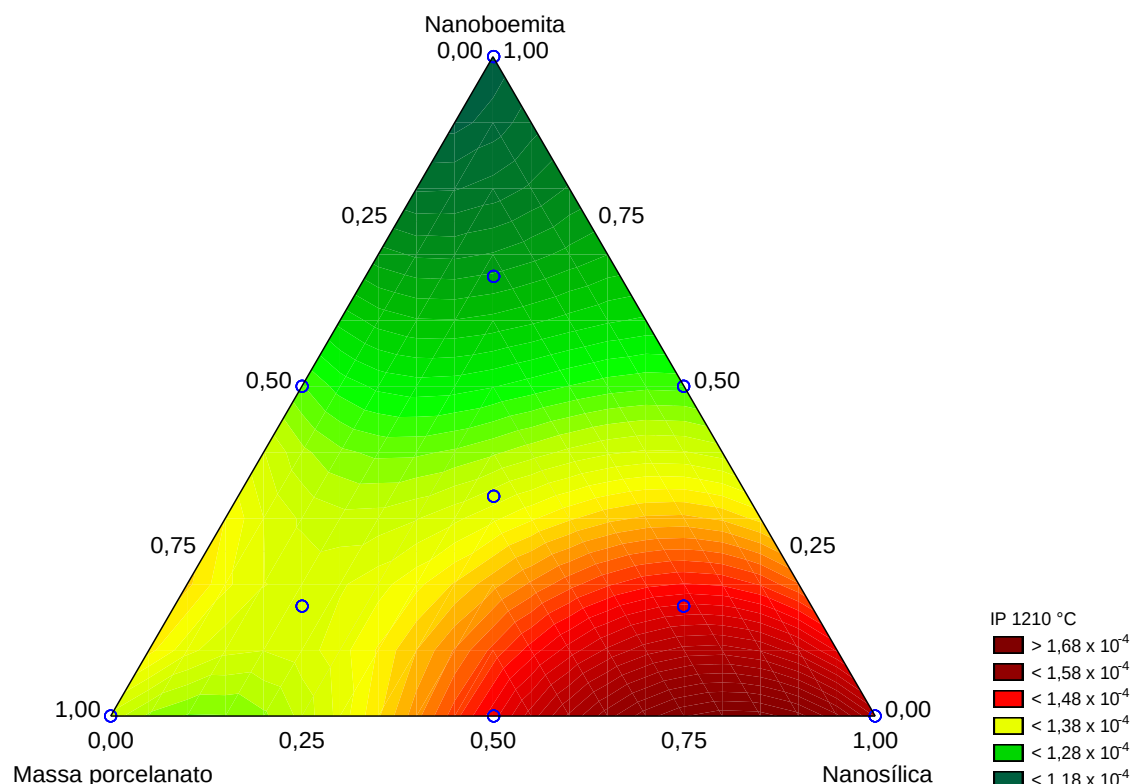
Figura 72 - Diagrama de Pareto para índice de piroplasticidade a 1210°C (10^{-4} cm^{-1}).

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

As interações entre massa de porcelanato e nanosílica, além da massa de porcelanato, nanosílica e nanoboemita tiveram significância marginal.

A Figura 73 representa o gráfico de curva de nível para os resultados de o índice de piroplasticidade a 1210 °C.

Figura 73 - Curva de nível para índice de piroplasticidade a 1210°C (10^{-4} cm^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

O ajuste dos resultados observados ao modelo cúbico estudado, dado pelo fator R^2 , é $R^2=0,98$. Considerado de excelência para esta propriedade cerâmica. Após a finalização desta curva de nível e análise do fator R^2 foi possível verificar uma melhora na performance deste mesmo indicador. Na temperatura de 1190°C o valor de R^2 era de 0,87. Já em 1200°C o resultado ficou em 0,96. E finalmente em 0,98 a 1210 °C.

Pode-se, portanto, presumir que a sinterização ocorrida tenha promovido um maior conteúdo de fase líquida com o acréscimo de temperatura, e assim ter homogeneizado e distribuído esta mesma fase líquida ao longo de todo o corpo cerâmico. Esta intensa formação de fase líquida ocorrida a partir do estágio intermediário da sinterização de porcelanatos, e estabilização final decorrente da

própria redução de formação desta mesma fase está de acordo com os comentários de Zanelli *et al.* (2019) onde afirmam que a sinterização no estágio intermediário ocorre com a formação de uma grande quantidade de líquido em um curto intervalo de temperatura (1000 -1100 °C). Isto dá origem a um fluxo viscoso controlado pela viscosidade e tensão superficial da fase líquida, que por sua vez é influenciada pela solubilidade dos cristais no líquido. Tal processo resulta em uma rápida densificação, o que caracteriza o estágio intermediário. A taxa de sinterização reduz gradualmente e se estabiliza, tornando possível que a máxima densidade seja obtida em aproximadamente 1200 °C.

Desta forma tomou-se como base o maior fator R^2 para as análises subsequentes a seguir. Um dos fatos importantes a partir disso, é que ficou muito evidente que a nanosílica na temperatura de 1210 °C tornou-se a variável independente mais deletéria para a deformação piroplástica e a nanoboemita pelo contrário, melhorou significativamente a mesma propriedade. Quando comparamos por exemplo os valores de média individuais da formulação 1 (padrão) x a formulação 2 (5% de nanosílica) a piora é de 13,2% (Tabela 6). Já a formulação padrão quando comparada a formulação 3 a melhora é de 14% (Tabela 6). Um resultado considerável em relação a uma propriedade com interconexão de fatores de análise tão complexos. Se formos comparar a formulação 2 e a formulação 3 individualmente (Tabela 6) a melhora da deformação piroplástica foi de 24%.

Finalizando a etapa estatística de análise da deformação piroplástica em relação a variáveis independentes (massa de porcelanato, nanosílica e nanoboemita), a equação de ajuste para o modelo cúbico para a piroplasticidade (Equação 30) (STATSOFT, 2014), demonstra os fatores individuais que mais incrementaram o índice de piroplasticidade (coeficientes com valores positivos). Sendo que a nanoboemita é que menos contribui para este efeito. Demais interações positivas tem significância marginal. Os coeficientes com valores negativos projetam reduzir a propriedade analisada com destaque para a interação massa de porcelanato - nanosílica.

$$\begin{aligned}
 IP_{1210\text{ }^{\circ}\text{C}} = & +0,00014 * MP + 0,00015 * Ns + 0,00011 * Nb + 0,000015 * MP * Ns + \\
 & 0,000022 * MP * Nb - 0,000016 * Ns * Nb - 0,000044 * MP * Ns * Nb - 0,000083 * \\
 & MP * Ns * (MP - Ns) + 0,000049 * MP * Nb * (MP - Nb)
 \end{aligned} \quad (30)$$

A partir dos resultados estatísticos auferidos nesta etapa, optou-se pela escolha das três formulações (Demonstradas na Tabela 6) que tiveram as maiores reduções em relação ao índice de deformação piropoplástica: 3, 5 e 10 (Grifadas em amarelo na Tabela 21).

Tabela 21 - Análise comparativa entre as 10 formulações analisadas.

FM	MPO	Nano S	Nano B	Ds (g/cm ³)	Dq (g/cm ³)	Rq (%)	Aa (%)	IP	IP	IP
								1190 °C (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)	1200 °C (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)	1210 °C (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)
1	100	0	0	1,80	2,321	8,63	0,02	0,95	1,11	1,36
2	95,0	5	0	1,78	2,329	8,76	0,09	1,02	1,24	1,54
3	95,0	0	5	1,78	2,340	8,96	0,05	0,87	1,00	1,17
4	97,5	2,5	0	1,79	2,330	8,67	0,02	1,01	1,24	1,49
5	97,5	0	2,5	1,79	2,330	8,65	0,02	0,92	1,08	1,32
6	95,0	2,5	2,5	1,77	2,339	9,07	0,02	0,95	1,09	1,32
7	96,66	1,67	1,67	1,77	2,339	8,78	0,09	0,92	1,16	1,37
8	98,34	0,83	0,83	1,78	2,340	8,71	0,05	0,93	1,20	1,36
9	95,84	3,33	0,83	1,79	2,330	8,69	0,02	1,04	1,20	1,48
10	95,84	0,83	3,33	1,78	2,339	8,92	0,02	0,93	1,04	1,23

Onde: FM = formulações. MPO = Massa de porcelanato. NanoS = Nanosílica. NanoB = Nanoboemita. Ds= Densidade aparente a seco. Dq = Densidade aparente a queimado. Rq = Retração de queima. Aa = Absorção de água. IP = Índice de piropoplástico.

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Sendo que a formulação de melhor resultado foi a de número 3 (5% de nanoboemita), seguida pela 10 (3,33% de nanoboemita + 0,83% de nanosílica) e pela formulação 5 (2,5% de nanoboemita). Mesmo a formulação 6 (2,5 % de nanoboemita + 2,5 % de nanosílica) apresentando um resultado de média idêntico pela margem estatística com a formulação 5 (Figura 73), optou-se pela exclusão da mesma em função de que maiores conteúdos de nanosílica nas composições estavam promovendo uma piora no índice de deformação piropoplástica.

Outro critério de desempate técnico utilizado entre estas duas formulações foram as deformações piropoplásticas na temperatura de 1190 °C e 1200 °C. A formulação 5 é melhor que a formulação 6 em 3,1% a 1190 °C e em 0,9% na temperatura de 1200 °C Em relação as análises das características adicionais como

densidade aparente a seco, da a queimado e absorção de água, verifica-se na Tabela 21 na sequência que se uma das proposições do trabalho é à aplicação industrial, os valores de retração (variação de apenas 0,33%), e absorção de água (acréscimo de apenas 0,03% no máximo) estão adequados a condições operacionais de processo. Outro fato importante é que a densidade aparente a queimado aumentou de maneira robusta nas 3 formulações escolhidas. Sendo que a formulação 3 aumentou em 0,019 g/cm³ seguida pela formulação 10 com 0,018 g/cm³ e a formulação 5 com 0,009 g/cm³. Esta propriedade pode inclusive melhorar outras como a resistência mecânica do material e valorizar ainda mais à adição do nanomaterial.

Embora ainda sejam necessários mais ensaios para buscar explicar de que forma esta redução do índice de piropasticidade ocorreu, como por exemplo a difração de raios x a ser demonstrada em etapa sequencial do trabalho, vale a pena ressaltar que a nanoboemita é fonte de alumina a partir do processo de desidroxilação na etapa de sinterização. Conforme Santos (1989), a boemita é um dos oxi-hidróxidos de alumínio (AlOOH) mais estáveis em altas temperaturas em comparação com os tri-hidróxidos Al(OH)₃. Acima de 1000 °C, transforma-se na alumina- α , que tem a estrutura cristalina do mineral coríndon. Este material conforme já mencionado em etapas anteriores é termodinamicamente estável e muitas vezes citado como simplesmente alumina ou alumina-alfa (α -Al₂O₃). Destaca-se pelas elevadas resistências ao calor e com elevada resistência mecânica, características muito desejáveis em aplicações estruturais em diversos setores.

Em relação aos resultados com adição predominante de nanosílica na formulação de massa (2, 4 e 9) os índices de piroplasticidade demonstraram-se piores em relação ao padrão. Esta condição remete ao que já mencionaram Restrepo e Dinger (2003) em seus estudos, quando afirmam que quanto maior a proporção de quartzo (provedor de sílica) na massa mais importante será o processo de difusão para dissolvê-lo; o que afetará de modo negativo a precipitação de mulita. O mesmo autor comenta também que quanto mais fina a distribuição do tamanho de partículas do quartzo livre (de todas as fontes) em uma massa, maior será a deformação piropiástica. Isto acontece pois ocorrerá a formação de mais líquido proveniente da fusão da sílica, acarretando em um patamar de mulitização menos proeminente. O resultado disso é que a deformação piropiástica será maior.

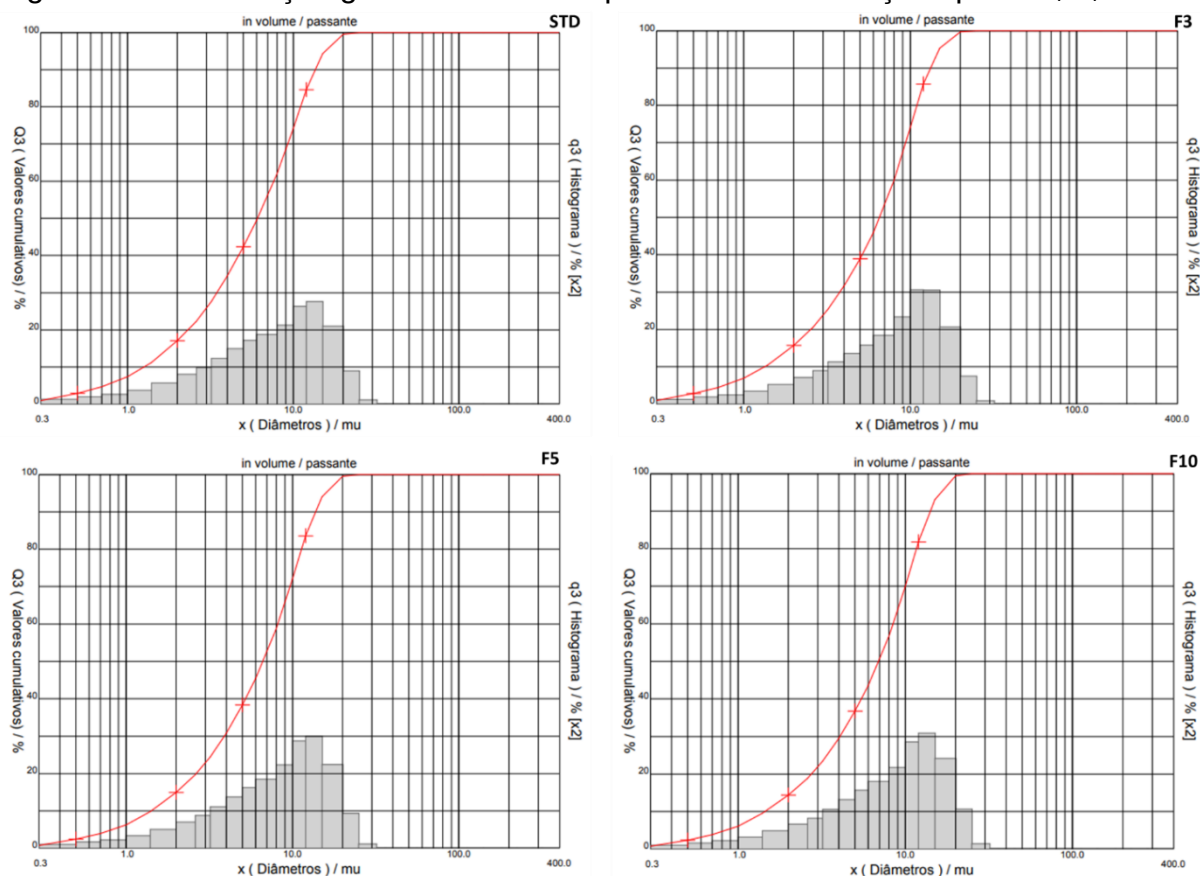
Segundo Silva *et al.* (2004) também corrobora desta afirmação e inclusive afirma que a origem do quartzo não tem influência sobre sua ação na deformação piroplástica. Isto é, tanto o quartzo proveniente de adições externas, quanto o quartzo proveniente das próprias matérias-primas causa um aumento na deformação piroplástica. Os resultados obtidos neste trabalho não condizem, portanto com Renau (1994) que comenta 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 piroplástica, o quartzo atuaria reduzindo a deformação.

Isto reforça de certo modo os comentários de Zanelli *et al.* (2011) em relação a fase vítrea. O autor indica que a viscosidade está muito atrelada à composição química global do líquido formado. Desta forma devemos avaliar a deformação piroplástica como uma análise de múltiplos fatores para uma melhor compreensão e controle de deste indicador. Em relação as formulações 7 e 8, as mesmas não apresentaram nestes ensaios uma tendência clara de redução ou aumento da deformação piroplástica nas 3 temperaturas, e são justamente as formulações que tiveram paridade na aditivação de nanoboemita e nanosílica, e um menor conteúdo de ambos os materiais quando comparada a formulação 6. Traz um entendimento preliminar de que o benefício aportado pela nanoboemita é neutralizado pelo efeito deletério a deformação piroplástica propiciado pela nanosílica.

6.2.10 Distribuição granulométrica de partículas e análise de área superficial específica (BET)

A Figura 74 apresenta os resultados obtidos com o ensaio de distribuição granulométrica de partículas, já com a seleção das 3 melhores formulações de massa (3, 5 e 10 da Tabela 6) em relação ao ensaio de piroplasticidade quando comparadas ao padrão.

Figura 74 - Distribuição granulométrica de partículas - formulações padrão, 3, 5 e 10.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A Tabela 22 apresenta em percentagem as faixas granulométricas presentes em cada formulação analisada e a Tabela 23 apresenta a área superficial específica.

Tabela 22 - Percentagem por faixa de granulometria das formulações de massa Padrão, 3, 5 e 10.

Percentagem	Granulometria			
	Padrão	3	5	10
10%	< 1,26 μm	< 1,34 μm	< 1,42 μm	< 1,45 μm
50%	< 6,08 μm	< 6,53 μm	< 6,62 μm	< 6,91 μm
90%	< 13,59 μm	< 13,27 μm	< 13,78 μm	< 14,12 μm
100%	< 25,00 μm	< 25,00 μm	< 25,00 μm	< 25,00 μm

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Tabela 23 - BET – Área superficial específica das formulações de massa Padrão, 3, 5 e 10.

Formulações	Área superficial específica - BET (m^2/g)
Padrão	7,36
Formulação 3	9,65
Formulação 5	9,09
Formulação 10	9,86

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Analisando os resultados, verificou-se que em todas as formulações de massa a granulometria encontra-se abaixo de $25\ \mu\text{m}$. Outro dado interessante, é que 50% de suas distribuições encontram-se entre $< 6,08\ \mu\text{m}$ e $< 25\ \mu\text{m}$. E os demais 50% estão entre $< 6,08\ \mu\text{m}$ e $< 1,26\ \mu\text{m}$. As curvas apresentadas no gráfico da Figura 76 forneceram subsídio para afirmar que as moagens tiveram uma dinâmica homogênea e que a granulometria das formulações analisadas teve interferência reduzida nos resultados de ensaios físico realizados. Este, portanto, foi o objetivo deste ensaio. Pois embora não sendo possível identificar a faixa de presença das nanopartículas (nanosílica e nanoalumina) na massa de porcelanato, tornou factível prever que os resultados obtidos até o momento são derivados principalmente das interações das mesmas frente as composições estudadas.

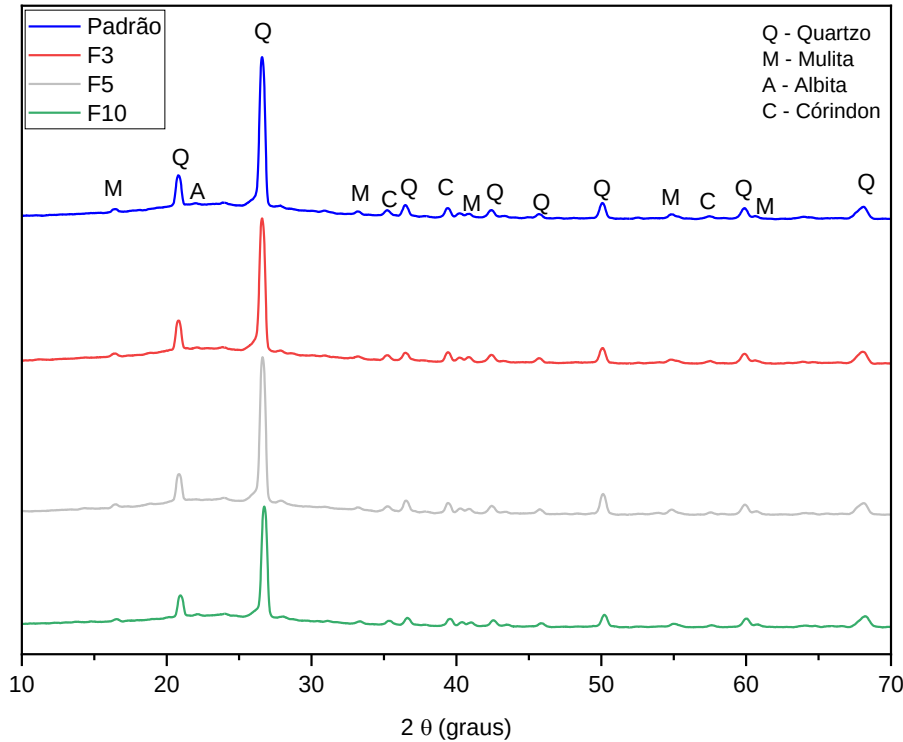
Corroborando neste ponto, o ensaio de análise da área superficial específica (BET) complementando a análise de distribuição granulométrica. Houve um aumento expressivo deste indicador. Quando comparada a formulação padrão com as demais composições; verificamos um acréscimo de 31,11 % na área superficial específica na formulação 3, 23,50% na formulação 5 e 33,96% na formulação 10%. Foi possível assim inferir que este aumento de área foi advindo da adição de nanopartículas, pois os ensaios de distribuição granulométrica apresentam uma grande similaridade entre si conforme exposto anteriormente.

6.2.11 Difração de raios X pelo método RIR-Rietveld

Na Figura 75 foram expostas as fases formadas após a queima na temperatura $1210\ ^\circ\text{C}$ das formulações padrão, 3, 5 e 10. Esta temperatura foi escolhida conforme exposto anteriormente por representar o melhor R^2 em relação a propriedade de deformação piropiástica. A identificação e quantificação foi realizada

pelo método RIR-Rietveld. A alumina foi adicionada como padrão interno para quantificação do teor de fase vítrea (Conserva, 2017). Por isso o córindon apareceu no difratograma, com picos intensos.

Figura 75 - Difração de raios X da formulação padrão, F3, F5 e F10.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Na Tabela 24 e Figura 76 foram demonstradas as quantidades e fase vítrea, quartzo, mulita e feldspatos não fundidos presentes nas formulações de massa após sinterização. As cartas utilizadas para as fases foram, para o quartzo JCPDS:85-504,mulita JCPDS:83-1881, albita JCPDS: 3-451 e coríndon JCPDS:71-1123.

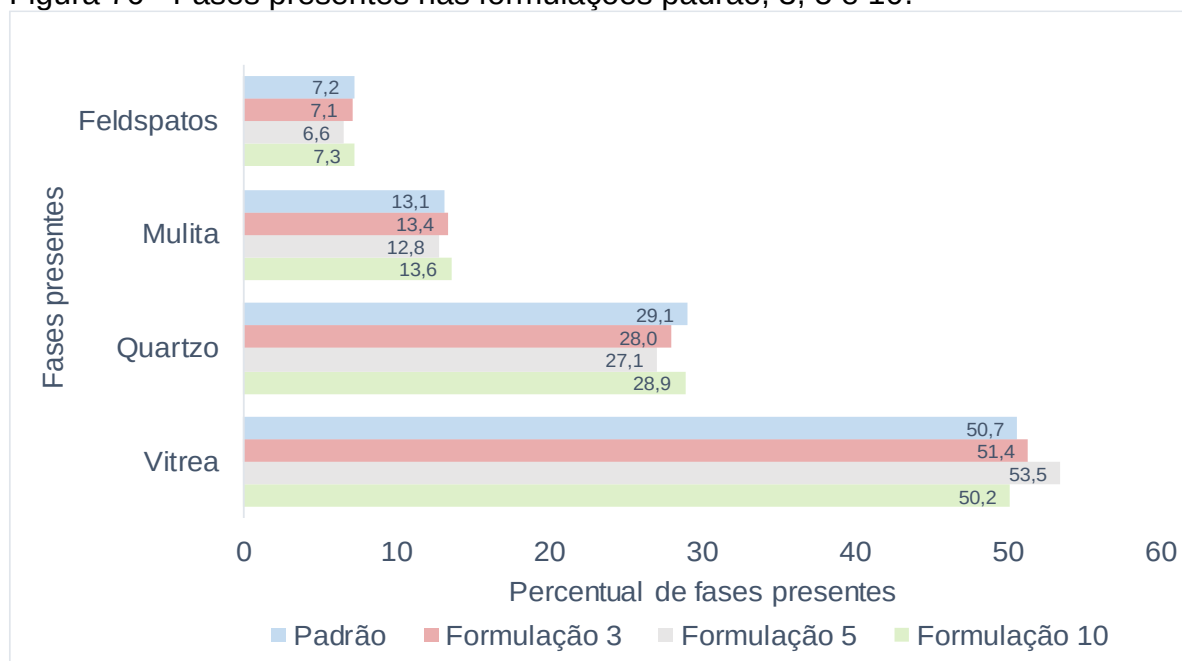
Tabela 24 - Composição das fases das formulações de massa Padrão, 3, 5 e 10.

Fases (%)	Padrão	Formulação 3	Formulação 5	Formulação 10	d.p (+ -)
Fase Vítrea	50,7	51,4	53,5	50,2	1,00
Quartzo	29,1	28,0	27,1	28,9	0,50
Mulita	13,1	13,4	12,8	13,6	0,50
Feldspatos não fundidos	7,2	7,1	6,6	7,3	0,25

d.p = desvio padrão. Grifados em amarelo estão fora da incerteza experimental.

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 76 - Fases presentes nas formulações padrão, 3, 5 e 10.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Como pode ser visto, a fase majoritária presente após a queima na temperatura de 1210 °C foi a fase vítrea (variando entre 50,2 e 53,5%), e as principais fases cristalinas presentes foram o quartzo (27,1 a 29,1%) e a mulita (12,8 a 13,6%). Em menores proporções também está presente o feldspato não fundido.

Ao adentrarmos na análise das formulações, verificamos que na composição 10 (3,33% de nanoboemita + 0,83 % de nanosílica) não foi possível qualquer aprofundamento em função de todos os resultados estarem dentro da incerteza experimental. Desta forma os resultados não serão comentados. Já na formulação 3 (5% de nanoboemita) a única fase que apresenta-se fora desta mesma incerteza (em apenas 0,1%) foi o quartzo. Todas as demais fases não apresentaram condição estatística para serem comentados. A única formulação em que foi possível uma análise mais ampla, foi a composição de número 5 (2,5% de nanoboemita).

Nesta, existe uma diferença entre a fase vítrea além do conteúdo de quartzo quando comparado ao padrão. O quartzo presente após a queima nas amostras equivale ao aporte deste componente presente naturalmente nas matérias-primas utilizadas (argilas, feldspatos e caulins). A explicação mais plausível sobre a menor quantidade de quartzo da composição 3 e 5 em relação ao padrão, é a situação de partida das formulações. Onde ao serem adicionados os nanomateriais proporcionalmente os argilominerais e feldspatos tiveram mínima redução.

Em relação a formação de fase vítrea não podemos comentar os resultados da formulação 3 por estarem dentro da incerteza experimental mesmo demonstrando uma tendência de aumento. Já com a formulação 5 esta situação não ocorre, e o percentual de 2,5 % de nanoboemita parece ter atuado como agente de sinterização mais adequado frente ao ciclo e temperatura de queima utilizados nesta etapa trabalho, combinado com a composição inicial das matérias-primas. A condição termodinâmica de partida (tamanho das partículas), muito provavelmente tenha servido de força motriz para o desenvolvimento das reações e a diminuição da área superficial com consequente maior formação de fase vítrea. Esta situação é típica de componentes nanométricos pois o número de pontos de contato é muito elevado, contribuindo para a cinética da reação (Barsoum, 2003).

Após análise desta etapa seletiva, verificou-se que as fases cristalinas de mulita e feldspatos não fundidos são pouco afetadas pelas mudanças das composições já que as variações observadas estão dentro da incerteza experimental. Única exceção foi a fase de feldspatos não fundidos da formulação 5 em relação a formulação padrão mencionada no parágrafo anterior

Em relação a mulita, embora alguns autores com Belnou (2004) tenham comentado que à adição do gel de nanoboemita em porcelanas a base alumina incrementaram a mulitização entre 1150 °C a 1250 °C existe um fator crítico que é a diferença do tempo de queima entre porcelanatos (ciclos rápidos) e porcelanas (ciclos lentos) conforme já mencionado pelos autores Martin-Márquez *et al.* (2009).

Os mesmos autores, em estudo de quantificação de fases cristalinas e amorfas utilizando o método de rietveld, apontam para as diferenças nas quantidades e temperaturas em que ocorre a formação de mulita nos dois produtos. Em virtude das elevadas velocidades de aquecimento praticadas na fabricação de porcelanatos a quantidade de mulita formada até a máxima temperatura de densificação é inferior à metade da quantidade de mulita que potencialmente poderia ser formada, considerando as matérias-primas utilizadas. Outrossim, considera-se que os precursores da mulita (caulinita presente em argilas e no próprio caulim) entraram nas formulações praticamente nas mesmas proporções iniciais para todas as massas e, por esse motivo, pode-se acarretar também uma faixa estreita de variação entre essas fases presentes após a queima. Portanto, conforme Tabela 25 temos como resultado

final as três melhores formulações em relação a deformação pirolástica quando comparada ao padrão (formulação 1) que são: 3, 5 e 10.

Tabela 25 - Tabela comparativa de resultados para escolha da melhor comparação em relação a deformação pirolástica.

FM	MPO	Nano S	Nano B	Ds (g/cm ³)	Dq (g/cm ³)	Rq (%)	Aa (%)	IP 1190 °C (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)	IP 1200 °C (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)	IP 1210 °C (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)
1	100	0	0	1,80	2,321	8,63	0,02	0,95	1,11	1,36
3	95,0	0	5	1,78	2,340	8,96	0,05	0,87	1,00	1,17
5	97,5	0	2,5	1,79	2,330	8,65	0,02	0,92	1,08	1,32
10	95,84	0,83	3,33	1,78	2,339	8,92	0,02	0,93	1,04	1,23

Sendo: FM = formulações. MPO = Massa de porcelanato. NanoS = Nanosílica. NanoB = Nanoboemita. Ds= Densidade aparente a seco. Dq = Densidade aparente a queimado. Rq = Retração de queima. Aa = Absorção de água. IP = Índice de pirolasticidade.

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A proposta para a realização do ensaio de difração de raios x era de confrontar as formulações em relação à formação de mulita, e se desta forma alguma delas poderia se sobressair provendo assim este recurso para um melhor controle da deformação pirolástica conforme ampla bibliografia já demonstrada. Isto não se verificou e novamente voltamos a análise do critério principal que foi o índice de pirolasticidade das três formulações em questão.

Ficou evidente o melhor desempenho da formulação 3 (grifada em amarelo) embora todos os resultados das demais composições (5 e 10) tenham sido considerados satisfatórios para a condição de deformação pirolástica. Sendo que as demais características técnicas da formulação 3 são consideradas de acordo para o processamento que se destinam. É inclusive a melhor formulação também em relação a densificação final o que pode inclusive auxiliar por exemplo na melhoria da resistência mecânica a flexão a queimado. Mas este efeito não foi o objetivo desta tese e, portanto, não será abordado.

Outro ponto positivo para a formulação 3, é seu resultado de melhor deformação pirolástica em relação as 3 temperaturas analisadas (1190 °C, 1200 °C e 1210 °C), situação que pode inclusive dar mais estabilidade de queima e atuar principalmente no estágio anterior a densificação máxima do processo de sinterização de porcelanato. Esta linha de atuação vai de encontro novamente as conclusões dos

trabalhos de Buchtel, Carty e Noirod (2004), Airey e Birtles (1996). Os autores concluíram que maior parte da deformação ocorre no estágio intermediário da sinterização.

6.2.12 Conclusões parciais

- Em relação à adição das nanopartículas nas formulações cerâmicas não foi observado evidências de prejuízo ou benefício significativo em relação ao potencial zeta. As amplitudes observadas em relação a formulação padrão foram de: 2,6 mV acima e 4,6 mV abaixo. Sendo que os valores de potencial zeta ficaram entre - 18,4 mV a - 25,1 mV. O padrão apresentou 22,5 mV.
- Todas as formulações de massa quando comparadas ao padrão tiveram pequena redução na densidade aparente a seco. A amplitude observada foi de 0,03 g/cm³. Entretanto o resultado não configurou individualmente uma menor densificação a queimado. Pelo contrário, todas as formulações de massa apresentaram densificação final maior em relação ao padrão. A retração final também seguiu a mesma tendência. Muito provavelmente pela boa reatividade decorrente da grande área de superfície das nanopartículas quando em contato com as demais matérias-primas utilizadas (argilas, caulins e feldspatos).
- Todos os valores de absorção de água das formulações analisadas, ficaram com valores médios abaixo de 0,1%. Sendo que o valor da norma ABNT ISO 10545, solicita que para porcelanatos o valor não ultrapasse 0,5%. Ou seja, as formulações propostas são adequadas para este tipo de processamento e refletem, portanto, que estamos analisando típicas composições de porcelanatos. O tratamento estatístico utilizado também referenda os resultados. Tanto para esta característica (absorção de água) quanto para as demais: densidade aparente a seco, densidade aparente a queimado, retração de queima e índice de piroplasticidade nas três temperaturas analisadas.
- Situação interessante a ressaltar: embora a característica de densidade aparente a queimado de todas as formulações tenham apresentado resultados acima do padrão em todas as situações analisadas, não parece ter influenciado de maneira incisiva e individual na redução ou aumento da deformação piropástica. Esta propriedade também demonstrou ter papel de destaque

quando avaliada a retração de queima. Todas as formulações apresentaram uma maior retração em relação ao padrão e baixa absorção de água. Provavelmente a maior densificação proporcionada pela grande sinergia de sinterização entre as nanopartículas e matérias primas utilizadas tenha proporcionado uma maior acomodação das partículas, reduzindo a porosidade pós queima e ocasionando este efeito. Ao analisarmos as formulações e seu índice de deformação pirolástica na temperatura de 1210 °C verificou-se que a formulação 2 (5% de nanosílica) e 4 (2,5% de nanosílica) foram os que apresentaram os piores desempenhos em relação a este indicador quando comparada ao padrão (formulação 1): 13,24% e 9,56% seguindo a mesma sequência de análise. Em contrapartida os valores de densificação apresentaram-se acima do padrão (0,08 a 0,09 g/cm³) na mesma ordem. Já as formulações 3 (5% de adição nanoboemita) e 5 (2,5% de adição nanoboemita) apresentaram densificações pós queima acima do padrão (formulação 1): 0,19 e 0,09 g/cm³ respectivamente. E com relação aos valores de deformação pirolástica os índices foram os que tiveram bons desempenhos em relação a a formulação padrão (1): 14% e 2,94% melhor mutuamente. Ou seja, embora com densificações pós queima acima do padrão para ambos os casos citados, o efeito verificado em relação ao índice de deformação pirolástica foi justamente o oposto. Forte indício que as adições de nanopartículas em caráter individual (nanosílica e nanoboemita) foram as mais decisivas para a definição do índice de deformação pirolástica. Quando avaliamos as interações das formulações que apresentam nanosílica ou nanoboemita em percentual dominante na formulação de massa, como a formulação 9 (3,33% de nanosílica + 0,83% nanoboemita) e formulação 10 (3,33% de nanoboemita + 0,83% de nanosílica) observou-se a mesma tendência em relação a densificação pós queima e índice de pirolasticidade. Sendo que a formulação 9 apresentou desempenho 8,82 % pior em relação a esta última propriedade e a formulação 10 performou com 9,56% melhor em relação ao mesmo indicador. Nas formulações 6, 7 e 8 onde existiu um equilíbrio entre os percentuais utilizados de nanosílica e nanoboemita, a densidade pós queima também aumenta quando compara-se o resultado a formulação padrão 1, e o efeito no índice de deformação pirolástica apresenta-se da seguinte forma: 2,94% melhor na

formulação 6 (2,5% de nanosílica e 2,5% de nanoboemita), 0,74% pior na formulação 7 (1,67% nanosílica e 1,67% de nanoboemita) e valores idênticos quando avaliou-se a formulação 8 (0,83% nanosílica e 0,83% de nanoboemita). Toda esta exposição demonstra que as adições de nanopartículas contribuíram de maneira significativa em relação ao pior ou melhor desempenho em relação ao índice de piroplasticidade. Em resumo: Nanopartículas de sílica contribuem para a piora no índice de deformação piropiástica e nanopartículas de boemita melhoram o desempenho em relação a esta mesma propriedade.

- Através do caráter seletivo para escolha das 3 melhores formulação de massa em relação a deformação piropiástica (3, 5 e 10) quando comparada ao padrão (formulação 1), também pode-se observar que houve muita similaridade entre si quando da realização do ensaio de distribuição granulométrica de partículas. Tornando possível interpretar que o processo de moagem utilizado nesta etapa realizou bem seu papel, pois não trouxe possibilidade de grandes interferências em relação ao resultado de deformação piropiástica verificado nas análises estatísticas. Porém um grande fato complementar e revelador foi a execução do ensaio de área superficial específica (BET), que confirmou que a presença de nanopartículas em todas as formulações mencionadas. Houve um aumento da área superficial específica de 31,11 % na formulação 3 (5% de nanoboemita), 23,50% na formulação 5 (2,5% de nanoboemita) e 33,96% (3,33% de nanoboemita e 0,83% de nanosílica) na formulação 10. Esta análise em específico reforça que existiu um protagonismo das nanopartículas em relação aos desempenhos dos índices de deformação piropiástica expostos na fase 2 desta pesquisa.
- Outra consideração importante em relação ao ensaio de difração de raios x. Não foi evidenciado pelos resultados apresentados que a nanoboemita de forma individual ou interagindo com a nanosílica tenha interferido na formação de mulita. Este fato é explicado na bibliografia em função da rapidez com que acontece o ciclo de queima do porcelanato quando comparado com as porcelanas. Desta forma esta situação parece ter influenciado diretamente neste quesito. Em relação a fase vítrea e o percentual de quartzo houve uma tendência de maior percentual do primeiro e redução do segundo com a formulação 5. Muito provavelmente por este percentual ter atingido o melhor

equilíbrio entre a reatividade das nanopartículas e as interações com as matérias primas utilizadas (Argilas, caulins e feldspatos).

- Foi verificado também que o fator R^2 para a característica de deformação piropiástica teve uma melhora quanto maior foi a temperatura de sinterização. Na temperatura de 1190°C o valor de R^2 era de 0,87. Já em 1200°C o resultado ficou em 0,96. E finalmente em 0,98 a 1210 °C. Pode-se, portanto, presumir que a sinterização ocorrida tenha promovido um maior conteúdo de fase líquida com o acréscimo de temperatura, e assim ter homogeneizado e distribuído esta mesma fase ao longo de todo o corpo cerâmico.
- E finalizando esta etapa, temos a escolha da formulação 3 (5% de nanoboemita) como a de melhor performance em relação ao índice de deformação piropiástica quando comparada ao padrão (formulação 1). O resultado individual demonstrou um valor médio de redução de 13,97 %. Enquanto que a pior formulação em relação ao índice de deformação piropiástica foi a de número 2 (5% de nanosílica). Resultado 13,24 % pior quando comparado ao padrão (formulação 1). Quando comparado os valores de média individuais da formulação 2 x em relação a formulação 3 a piora foi de 24 %.

6.2.13 Considerações para o sequenciamento da fase 3

A partir deste ponto do trabalho, buscou-se identificar de acordo com a literatura e com os próprios resultados laboratoriais obtidos, algumas linhas de raciocínio para auxiliar na explicação da melhoria da deformação piropiástica com adição de nanoboemita. Alguns ensaios científicos e tecnológicos foram realizados neste sentido para auxiliar na detecção das hipóteses. Na sequência seguem as explicações a respeito:

- Confirmação das propriedades físicas de processamento (dap a seco, dap a queimado, retração de queima, absorção de água e do próprio índice de piropiasticidade). Ou seja, se as tendências verificadas em laboratório se mantêm em escala industrial, e desta forma sejam mais um pilar para a confirmação da

nanoboemita como agente de controle e ou melhora da deformação piropelástica. Torna-se, portanto, uma das etapas mais interessantes desta pesquisa por aplicar em condições reais de processamento os resultados obtidos em situação laboratorial.

- Análise termogravimétrica.
- Quantidade de fases formadas durante a queima via ensaio de difração de raios x, e composição química estimada da fase vítrea.
- Avaliação do fluxo de calor necessário (via DSC) no processo de sinterização das formulações padrão e 3.
- Verificação da energia de ativação a partir da temperatura de 1100 °C via ensaio de dilatação térmica e utilização da Equação 8 de *Arrhenius*.
- Verificação da temperatura máxima de densificação via diagrama de greseificação para observar o comportamento de queima das duas formulações (padrão e teste). Sendo assim o objetivo deste ensaio foi verificar se nas temperaturas analisadas a massa com adição de nanoboemita apresenta uma condição de maior robustez térmica quando do acréscimo de altas temperaturas.

A partir destes princípios, e após análise de todos estes ensaios espera-se encontrar as melhores hipóteses para dar subsídio a explicação dos resultados obtidos.

6.3 PROVA INDUSTRIAL

6.3.1 Considerações da prova industrial

A prova a nível industrial foi realizada em apenas um moinho com capacidade de 26.000 litros entre a formulação padrão 1 e a formulação 3 (5% de nanoboemita). Esta última foi a formulação de melhor desempenho em relação a deformação piropelástica. Sendo que a primeira moagem realizada foi da formulação padrão e na sequência a formulação 3. Todas as matérias primas utilizadas foram as mesmas utilizadas na fase 2 laboratorial. Sendo: argila 1 (ilítica), argila 2 (caulinítica), albita 1 e albita 2 e um caulim. O peso seco utilizado das matérias-primas foi de 10.000 kg e representou 100% de toda a composição. A água de moagem foi adicionada em sobrecarga de 40%. Sendo que a nanoboemita (20% de sólidos e densidade de 1,15 g/cm³), foi adicionada como carga líquida assim como foi realizado na etapa

laboratorial. Para que a densidade da barbotina não tivesse alterações devido a fração base água do nanomaterial foi descontado o percentual de água de processo adicionada na moagem da formulação 3.

Desta forma os percentuais deste componente (água) foram idênticos para ambas. O material nanométrico (nanoboemita) foi fornecido por empresa química da região de Siderópolis (Quimicer - Indústria Química). As matérias primas básicas (argilas, albitas e caulim) foram pesadas em célula de carga com precisão $\pm 0,5 \%$. As moagens aconteceram com o tempo de 8 horas, atingindo um resíduo de 1,8% para a formulação 3 e 2,0% para a formulação padrão na malha # 325 μm . O padrão industrial utilizado é de 1,5 a 2,0 %. A densidade da barbotina para a formulação padrão foi de 1,690 g/cm^3 e de 1,675 g/cm^3 para a formulação 3. O padrão industrial é de 1,670 a 1,690 g/cm^3 .

O parâmetro de escoamento da barbotina chamada operacionalmente de “viscosidade” foi realizada em copo ford número 6. O resultado foi de 17 segundos para a formulação padrão e 16 segundos para a formulação 3. Padrões de produção desta verificação ficam entre 15 e 20 segundos. Após descarga, passaram po peneiras # 80 e # 100 mesh.

As formulações ficaram armazenadas em tanques industriais que comportam até 40.000 litros sendo posteriormente atomizadas na temperatura máxima de 600 °C em condições de granulometria industrial padronizadas. A umidade resultante das massas ficou com 6,5% para o padrão e 6,3 % para a formulação 3. Ficaram em homogeneização por 48 h em silos de armazenamento com capacidade de 55 ton. Foi separado 100 kg de cada massa para os ensaios necessários da fase 3.

Para determinar o comportamento pós prensagem e sinterização, as massas foram conformadas em prensa SACMI PH 3000 com 460 kgf/cm^2 de pressão no formato 60x60, passando por retirada da umidade em um secador vertical da mesma marca na temperatura de 180°C. A umidade residual das peças (padrão e formulação 3) foi de 0,55 % e 0,6% respectivamente. Na sequência a queima aconteceu em forno industrial da marca SACMI de 102 metros na temperatura máxima de 1238 °C com patamar de 3,5 minutos e ciclo total de 33 minutos. As peças sinterizadas passaram pelo processo de polimento e esquadramento convencional em

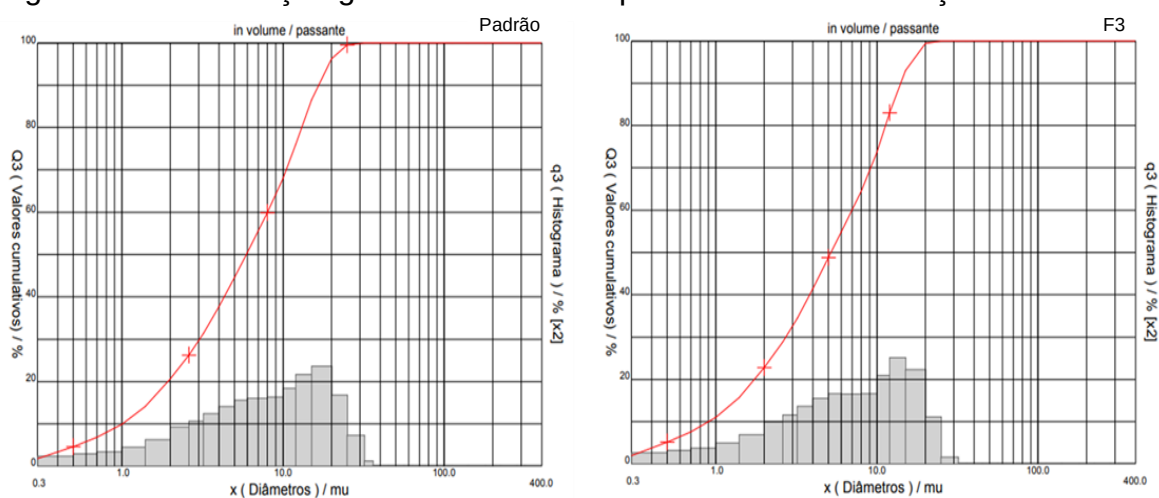
uma máquina da marca Ancora com 60 cabeças. Ao todo foram polidos aproximadamente 50 m² para cada condição (padrão e formulação 3).

Na versão natural (sem polimento e apenas esquadramento), foram processados aproximadamente 300 m² do padrão e prova 3. Destas metragens foram retirados os materiais necessários para as caracterizações necessárias da fase 3. Alguns dados de processamento industrial foram considerados confidenciais e não estão explicitamente expostos no trabalho a fim de manter a conformidade em relação as normas de governança na empresa em que foi conduzida a pesquisa. Alguns exemplos destas condições operacionais são: tipos e percentuais de defloculantes utilizados, nomes das matérias primas básicas, tipos de abrasivos e composições utilizadas na etapa de polimento, código comercial da nanoboemita, dentre outros.

6.3.2 Distribuição granulométrica de partículas e análise de área superficial específica(BET)

A Figura 77 apresenta os resultados obtidos com o ensaio de distribuição granulométrica de partículas, ao compararmos a formulação padrão com a formulação 3 (escolhida para processamento industrial).

Figura 77 - Distribuição granulométrica das partículas das formulações Padrão e 3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A Tabela 26 apresenta em percentagem as faixas granulométricas presentes em cada formulação analisada. Já a Tabela 27 apresenta o resultado de área superficial específica.

Tabela 26 - Percentagem por faixa de granulometria das formulações de massa Padrão e 3.

Percentagem	Granulometria	
	Padrão	Formulação 3
10%	< 1,00 μm	< 0,89 μm
50%	< 5,91 μm	< 5,18 μm
90%	< 16,62 μm	< 14,04 μm
100%	< 32,00 μm	< 25,00 μm

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Tabela 27 - BET – Área superficial específica das formulações de massa Padrão e 3.

Formulações	Área superficial específica - BET (m^2/g)
Padrão	6,67
Formulação 3	9,50

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Os resultados demonstraram que a formulação padrão e a formulação 3 apresentaram 100% de sua distribuição granulométrica abaixo de 32 μm e 25 μm respectivamente. Um resultado muito provável devido a condição do resíduo de moagem da formulação padrão estar um pouco acima quando comparado a formulação 3 (2% contra 1,8% respectivamente). Em situações industriais, isto é considerado dentro das condições normais de processamento.

Outra informação relevante foi que 50% da distribuição granulométrica do padrão apresentou granulometria entre < 5,91 μm e < 32 μm . E os demais 50% estão entre < 5,91 μm e < 1,00 μm . Enquanto que na formulação 3 o resultado foi respectivamente: 50% entre < 5,18 μm e < 25 μm e a outra fração de igual teor entre < 5,18 μm e < 0,89 μm . Vale ressaltar que os resultados encontrados na moagem industrial não foram tão discrepantes em relação à etapa laboratorial, mas era esperado que em produção situações particulares de distribuição granulométrica fossem obtidas para as formulações analisadas devido algumas condições de processamento como: tipo de moinho utilizado, distribuição das bolas de alta alumina, tempo de moagem dentre outros.

Partindo destas prerrogativas, verificamos que a amplitude de granulometria das moagens em produção (formulação 1 e 3) foi maior no contexto geral: 100% das amostras ficaram entre 32 μm e 0,89 μm . Já as formulações de laboratório ficaram entre 25 μm e 1,26 μm . Assim como realizado na etapa laboratorial foram efetuados os ensaios de análise da área superficial específica (BET)

complementando a análise de distribuição granulométrica. Houve um aumento expressivo deste indicador quando comparada a formulação 3 em relação a condição padrão (formulação 1). Foi verificado um acréscimo de 42,43 % na área superficial específica.

Sendo assim possível presumir que este aumento de área além foi advindo principalmente da adição de nanopartículas de boemita, pois os ensaios de distribuição granulométrica não têm toda a sensibilidade necessária para a detecção de nanopartículas como a que existe no ensaio de área superficial específica.

6.3.3 Teste Tukey – Considerações a respeito da análise das características físicas entre a etapa 2 e 3 do procedimento experimental

Neste capítulo foram demonstrados os ensaios físicos realizados comparativamente entre as formulações de massa padrão (formulação 1) e formulação 3 (5% de adição de nanoboemita). As seguintes características técnicas foram analisadas: densidade aparente a seco, retração de queima, densidade aparente a queimado, absorção de água e piroplasticidade nas temperaturas de 1190 °C, 1200°C e 1210°C.

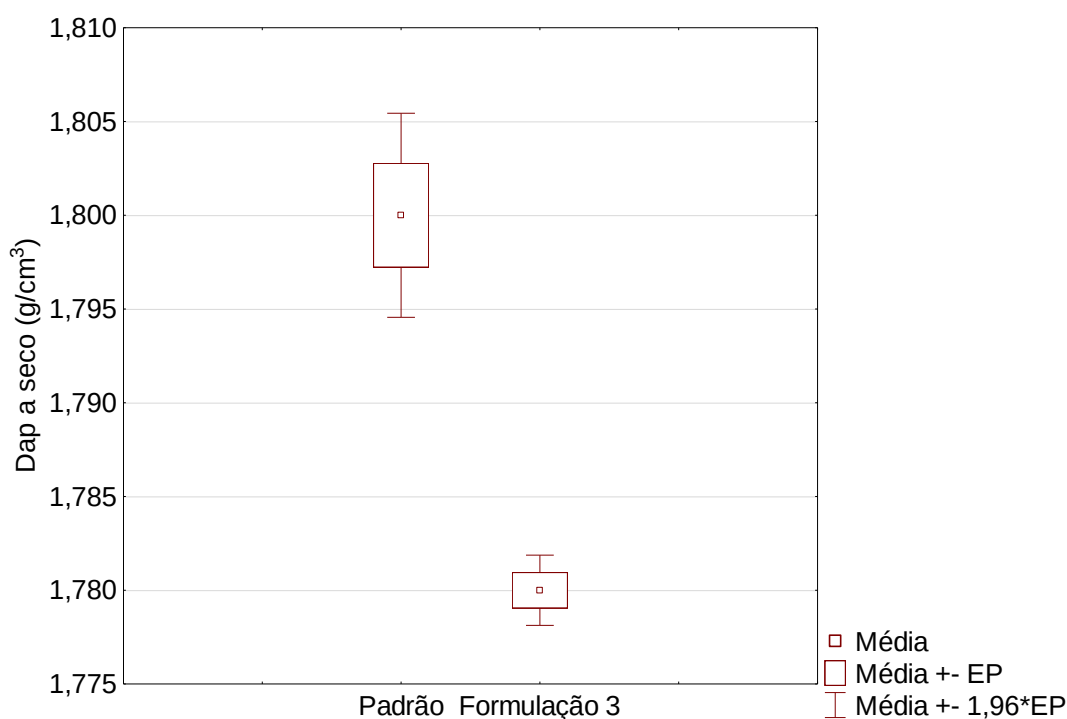
Antes da abordagem dos resultados, importante salientar que o teste Tukey utiliza-se da avaliação do erro padrão que em resumo verifica o quão precisos foram os dados utilizados na amostragem. Esta ferramenta estatística quantifica a certeza com a qual a média calculada (a partir de amostras representativas); estima a média verdadeira da população. Na análise estatística da etapa 2 deste trabalho foi calculado o desvio padrão dos resultados laboratoriais em relação às mesmas características ao invés do erro padrão.

O desvio padrão representa a variabilidade dos dados em torno da média. Portanto para que os resultados fossem comparados na mesma base foi realizado a análise estatística dos dados laboratoriais em relação ao teste Tukey. Desta forma ficou mais claro e evidente se as tendências verificadas em laboratório tornaram-se reprodutíveis a nível industrial.

6.3.4 Teste Tukey – Análise da densidade aparente a seco

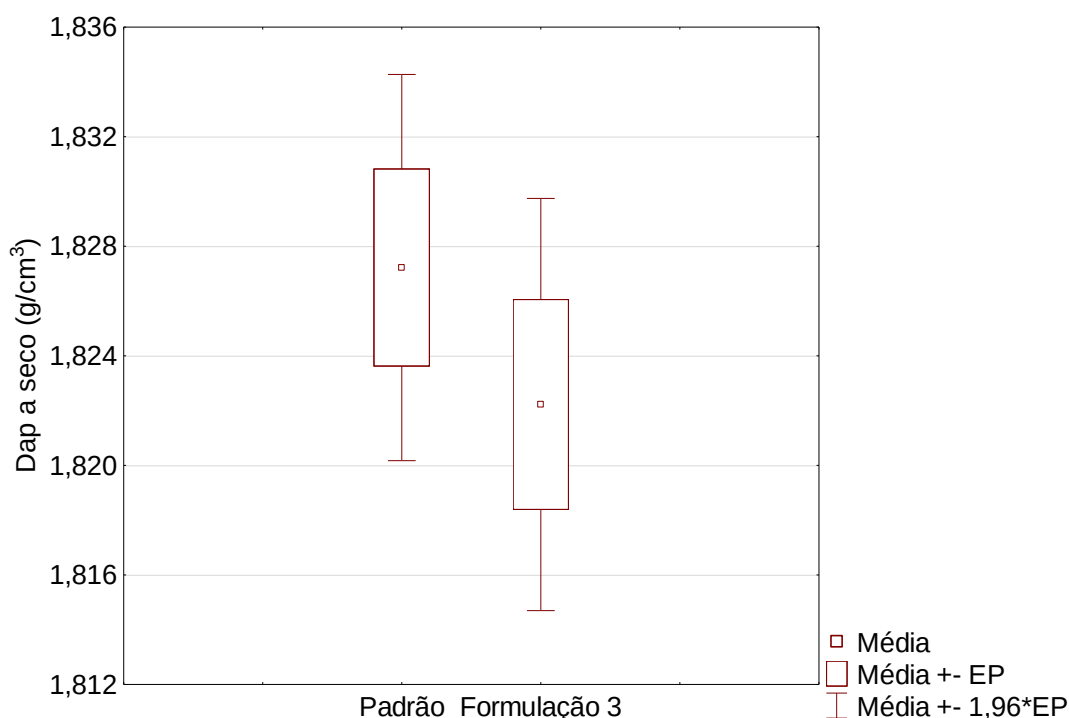
O conjunto de análises começa com a avaliação da densidade aparente a seco do material. Na Tabela 26 e Figura 78 e 79, foram apresentados os valores de densidade e seu erro padrão quando comparada a formulação padrão em relação a formulação 3 nas duas etapas (laboratorial x industrial). Relembrando que para a etapa laboratorial foram utilizados 5 corpos de prova para obtenção do valor de média, e na etapa industrial pela maior facilidade na geração de peças foram utilizadas 18 amostras para cada composição analisada.

Figura 78 - Teste T Dap a seco das formulações Padrão e 3 na fase laboratorial.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 79 - Teste T Dap a seco das formulações Padrão e 3 na fase industrial.



Sendo EP = erro padrão da média. Em análises estatísticas relativas ao teste tukey média +- EP significa dizer que 68,3 % de todas as médias amostrais cairão dentro da média populacional. E média +- EP*1,96 significa dizer que 95 % de todas as médias amostrais cairão dentro da média populacional. A média da amostra proveem estimativas sobre a média da população inteira.

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Tabela 28 - Tabela comparativa dos resultados da densidade aparente a seco da formulação padrão e 3 (fase laboratorial x industrial).

Formulação	Massa de porcelanato	Nanosílica	Nanoboemita	Dap seco (g/cm³)
1 - FL	100	0	0	1,800
3 - FL	95,0	0	5	1,780
1 - FI	100	0	0	1,827
3 - FI	95,0	0	5	1,822

Sendo: FL = fase laboratorial. FI = fase industrial

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Ao examinarmos o gráfico da densidade aparente a seco das duas formulações na fase industrial, e se comparássemos somente as médias simples amostrais, seria suposto que houve certa diminuição da propriedade mensurada da formulação 3 em relação a formulação padrão. Entretanto o objetivo do teste Tukey foi justamente ir além disso e verificar se a hipótese de igualdade entre as médias amostrais realizadas seria verdadeira. Justamente foi isso o que aconteceu no caso da densidade aparente a seco entre as composições avaliadas. Desta forma podemos

concluir que a hipótese nula é verdadeira e não existe pela avaliação estatística aqui utilizada uma diferença entre as médias da densidade aparente a seco na fase industrial. Ou seja, considera-se os resultados de média amostral como iguais.

Na fase laboratorial o resultado foi justamente ao contrário. A hipótese nula não é verdadeira e existe uma diferença entre as médias. Também a densificação final quando comparamos a fase laboratorial em relação a fase industrial é menor. Devemos recordar para explicação inicial neste ponto, que por condições operacionais de processamento (laboratorial e industrial) a pressão de compactação utilizada foi de 400 kgf/cm² e 460 kgf/cm² respectivamente. Isto por si só acarretou um diferencial entre médias da densidade aparente a seco obtidas nesta fase do trabalho. Esta condição pode auxiliar também na análise do fato de que a hipótese nula não foi verdadeira na fase laboratorial (existe diferença entre as médias). Ou seja, a pressão de compactação não chegou em um ponto ideal para promover toda a retirada da porosidade intra e intergranular quando comparada a formulação 3 em relação a formulação padrão.

Fato que corrobora com isto apesar de estarmos comparando uma massa granulada em laboratório contra uma massa atomizada de produção, é que a hipótese nula tornou-se verdadeira na fase 3 com o uso de uma pressão específica de trabalho maior (460 kgf/cm²). Além disto conforme Amorós (2001) este comportamento obtido na dap a seco da fase 2 do trabalho, muito provavelmente possa ser explicado pela diminuição do tamanho de partículas da composição (aumento da área superficial) via análise do ensaio BET. Isto acarreta uma diminuição da compacidade, pois dificulta a redução significativa do seu volume durante a fase de prensagem para uma determinada pressão de compactação e umidade.

Especificamente supõe-se que foi exatamente isso o que aconteceu, pois inclusive o ensaio de área superficial específica (BET) da fase 2 demonstrou um aumento de 31,11% da formulação 3 quando comparada a formulação 1 (padrão). E conforme já mencionado este ponto está muito relacionado ao uso de nanopartículas de boemita na composição em teste. O mesmo autor indica também que existe diferença da compacidade de grãos maciços (granulados) e ocos (atomizados). Se por um lado, os grânulos atomizados são menos densos que os maciços, o que indica a presença de uma maior porosidade total intergranular nos estágios iniciais da compactação, os estágios finais mostram que estes mesmos grãos são mais

deformáveis em relação a grânulos formados por microgranulação, de modo que a porosidade intergranular dos compactos verdes de massas atomizadas tende a ser reduzida sob maiores taxas de compactação.

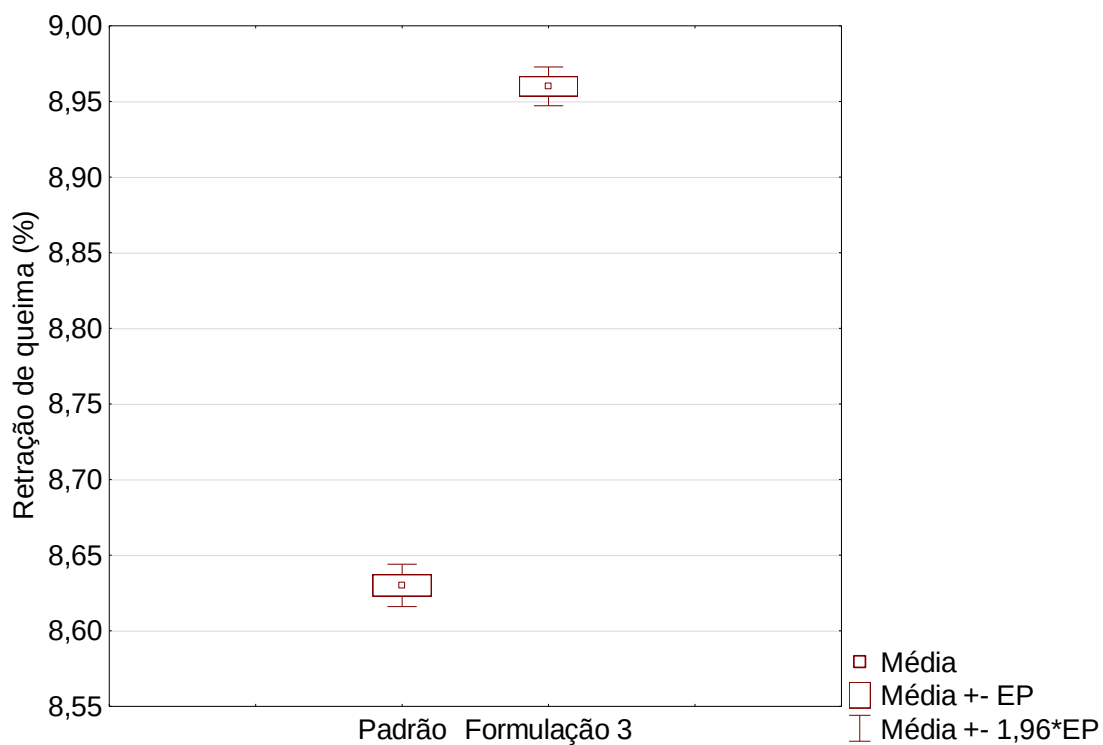
Outro autor Melchiades (2011) corrobora com esta análise quando cita em sua tese que pós obtidos por microgranulação dentro do processo de moagem a seco, apresentam menor deformabilidade dos grânulos e são responsáveis também por porosidades intergranulares maiores que os pós atomizados na fase final da prensagem (maior compactação). Desta forma, as formulações padrão e 3 em fase industrial por terem partido de massas atomizadas, conformadas em maior pressão e com equipamento de alta robustez (prensa industrial), parecem ter deformado mais os grãos atomizados e assim aproximado suas médias amostrais.

Este efeito inclusive parece ter sido mais impactante que a própria diminuição da compacidade proporcionada pela adição de nanopartículas conforme mencionado anteriormente. Tornou assim a hipótese nula verdadeira em relação a característica de dap a seco das formulações, a partir do procedimento de análise estatística do teste Tukey.

6.3.5 Teste Tukey – Análise da retração de queima, densidade aparente a queimado, absorção de água e do índice de piroplasticidade

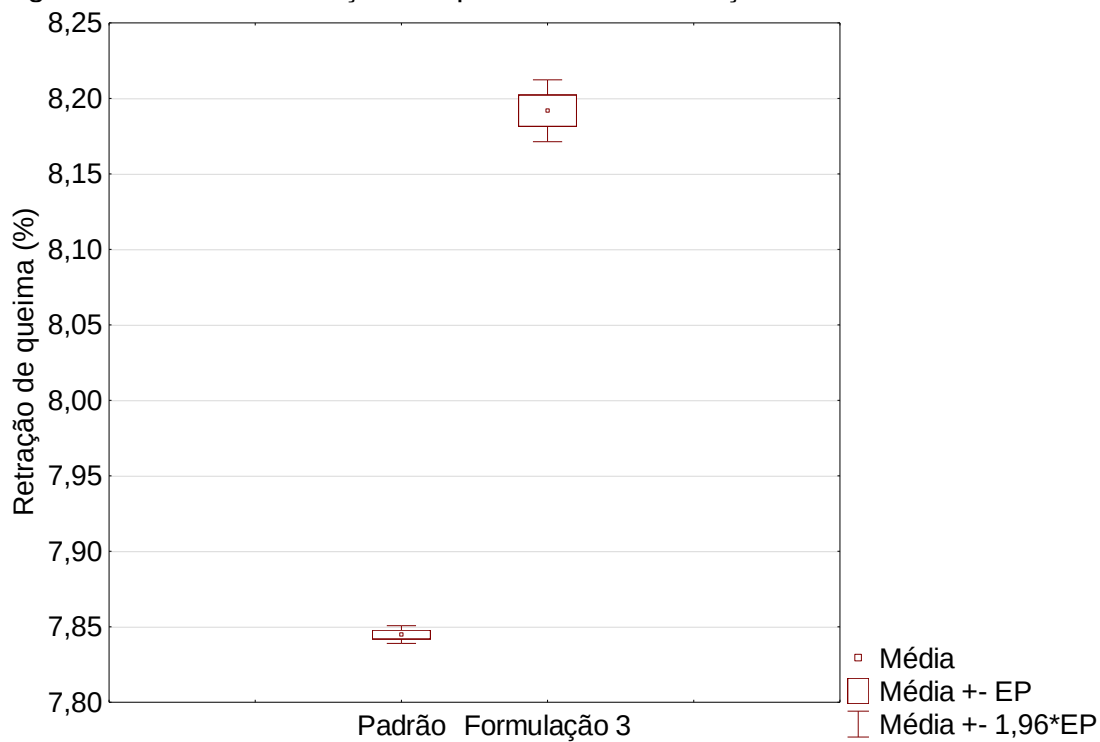
Na sequência foram apresentados nas Figuras 80 e 81 os valores da retração de queima quando comparada a formulação padrão em relação a formulação 3 nas duas etapas (laboratorial x industrial). Na etapa laboratorial foram utilizados 5 corpos de prova para obtenção do valor de média, e na etapa industrial foram utilizadas 15 amostras para cada composição analisada.

Figura 80 - Teste T retração de queima das formulações Padrão e 3 na fase laboratorial.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 81 - Teste T retração de queima das formulações Padrão e 3 na fase industrial.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Em relação ao comportamento da retração, alguns conceitos termodinâmicos tornam-se importantes para a explanação do assunto. Conforme Barsoum (2003) o potencial termodinâmico que opera durante a sinterização é a redução da energia em excesso associada com a superfície. Segundo o mesmo autor esta redução de energia pode ocorrer por: redução da área superficial total por um aumento no tamanho médio das partículas, causando engrossamento microestrutural (*coarsening*), e da criação de áreas de contornos de grãos, que promove a eliminação de interfaces sólido – vapor, promovendo além da própria retração a densificação e a diminuição da absorção de água em placas cerâmicas como é o caso dos porcelanatos. Estes dois últimos efeitos foram verificados na sequência.

Vale ainda ressaltar que os mecanismos de densificação e engrossamento microestrutural competem entre si durante a sinterização levando a complexas mudanças no tamanho de grão e no tamanho, forma e quantidade de poros (German, 1996). Estes mecanismos nada mais são do que o transporte de matéria pelo movimento atômico fazendo com que ocorra a redução da energia livre do sistema (Callister, 2016).

Retornando ao conceito de área de superfície, nas formulações 3 analisadas (fase laboratorial e fase industrial) quando comparada ao padrão observamos que existiu um aumento da área superficial específica de 31,11 % e 42,43 % respectivamente. A diferença entre as duas muito provavelmente existiu conforme visto anteriormente pela diferença entre os equipamentos de moagem utilizados. De qualquer forma os conceitos adotados por Frenkel (1945), indicam que a taxa de densificação (pós sinterização) é inversamente proporcional ao tamanho de partícula e podem auxiliar no motivo pelo qual a retração em ambos os casos (fase laboratorial e industrial) foi maior em relação ao padrão.

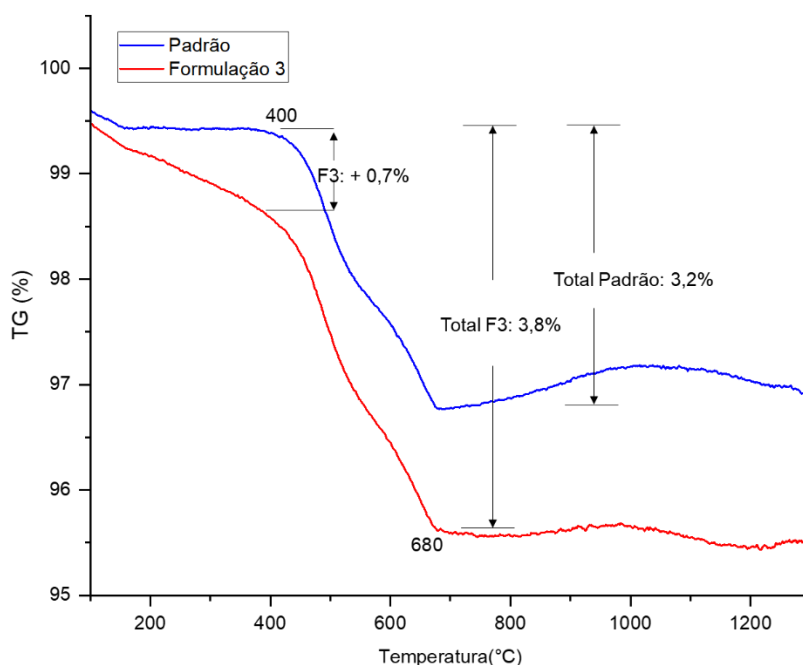
Este fato muito provavelmente está relacionado a maior sinterabilidade apresentada pela adição de nanopartículas de boemita, devido à sua maior área superficial. Esta condição fornece maior mobilidade atômica nos contornos de grão, possibilitando assim uma maior difusividade em comparação a materiais com tamanho de partículas micrométricas (Chaim *et al.*, 2013).

Outras considerações interessantes são expostas na sequência das análises. A retração da fase laboratorial foi maior em relação à fase industrial. Isto muito provavelmente possa ser explicado pela diferença da pressão de compactação

conforme exposto no capítulo anterior, além de alguma contribuição da distribuição granulométrica de partículas conforme já abordado e da própria diferença do tempo de queima (17 minutos) entre as duas etapas que promoveu provavelmente um maior rearranjo entre as partículas na fase laboratorial. Independente disto, o teste Tukey demonstrou algo muito representativo: a retração de queima foi maior na formulação 3 em ambas as situações (laboratorial x industrial) e a hipótese nula não foi verdadeira; existindo assim uma diferença entre as médias. Neste ponto muito provavelmente o efeito de sinterabilidade das nanopartículas foi maior que qualquer outra propriedade de processamento.

Outra causa foi estimada em relação a maior retração da formulação 3 quando comparada a formulação padrão. Neste caso foi aprofundada a avaliação somente para a fase industrial conforme metodologia experimental adotada. Na Figura 82 podemos verificar que no ensaio de análise termogravimétrica existe uma maior perda de massa da formulação 3 em relação ao padrão.

Figura 82 - Análise termogravimétrica da formulação 3 em relação a formulação padrão – fase industrial.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Observa-se que na temperatura de 400 °C já existe uma diferença significativa entre a formulação 3 quando comparada a formulação padrão (0,7% a mais de perda de massa). De acordo com Navarro, Albaro e Fuster (1985) as

mudanças nas propriedades dos materiais cerâmicos tem relação com as transformações físico-químicas que ocorrem durante o processo de queima e que podem ser resumidas nas seguintes etapas e descritas na Tabela 29.

Tabela 29 - Transformação físico-químicas dos materiais cerâmicos durante o processo de sinterização.

Temperaturas	Transformações	Observações
Até 150 °C	Eliminação da água livre	Perda de peso; reação endotérmica; liberação de vapor d'água
De 150 °C a 250 °C	Eliminação da água ligada. Decomposição dos hidróxidos de ferro: $\text{Fe(OH)} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Perda de peso; reação endotérmica; liberação de vapor d'água
De 350 °C a 600 °C	Eliminação da água de constituição. Caulinita: 400 a 525 °C Ilita: 350 a 600 °C	Perda de peso; reação endotérmica; liberação de vapor d'água
De 400 °C a 600 °C	Combustão da matéria orgânica. $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $\text{C} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	Perda de peso; $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$; Exotérmica
573 °C	Transformação do quartzo alfa para beta	Variação de volume; endotérmica
De 700 °C a 800 °C	Início da fusão: Álcalis; Óxido de Ferro.	Início da formação da fase vítrea
De 700 °C a 900 °C	Decomposição do carbonato de magnésio em dolomitas: $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$	Perda de peso; CO_2 Endotérmica
De 800 °C a 1000 °C	Decomposição dos carbonatos de cálcio em dolomitas e calcitas: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	Perda de peso; CO_2 Endotérmica
De 800 °C a 1000 °C	Início da fusão de massas com CaO e Fe_2O_3	Formação de fase vítrea
De 1060 °C a 1100 °C	Início da fusão de feldspatos	Formação: Fase vítrea Silicatos
573 °C	Transformação do quartzo beta para alfa	Variação de volume; endotérmica

Fonte: Navarro, Albaro e Fuster (1985).

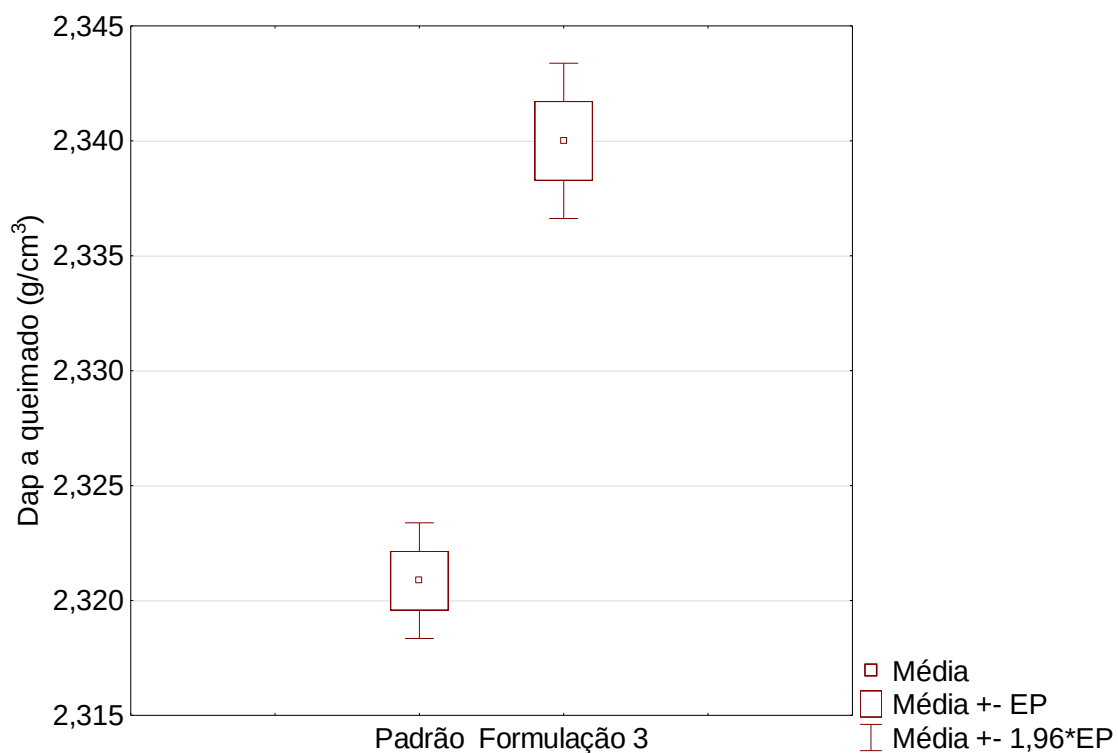
Partindo do princípio que as composições de partida usaram as mesmas matérias primas e percentuais de fórmula praticamente iguais conforme planejamento experimental exposto anteriormente, podemos presumir conforme Souza *et. al.* (2009), que esta perda de massa está relacionada boemita. Conforme o mesmo autor este é o único hidróxido de alumínio cristalino que, por uma reação química direta de desidroxilação, produz a alumina de transição (alumina-gama), a partir do aquecimento a 450 °C. Outro autor Todor (1976) segue a mesma linha e inclusive cita que dependendo das condições de aquecimento e do tamanho de partícula da boemita esta temperatura pode oscilar e desta forma pressupõe-se acontecer de maneira prematura. Este mesmo autor cita que esta desidrolização finaliza na faixa de 580 °C.

Podemos inferir desta forma que a consequência de uma maior perda de massa cause um maior aumento na retração de queima. Seguindo a exposição gráfica a perda de massa vai até 680 °C (ponto máximo) e o resultado final é uma perda de 0,6% a mais para a formulação 3. Nesta temperatura (conforme Tabela 29) as perdas de massa podem estar relacionadas a eliminação da água de constituição dos argilominerais e decomposição de alguma matéria orgânica. A análise termogravimétrica segue, e inclusive houve certo ganho de massa para a formulação padrão a partir de 800 °C, muito provavelmente explicado pela retenção de gases provenientes da desidroxilação de argilominerais como por exemplo a caulinita. Já na formulação 3 a condição é mais estável, sendo que a presunção para isto é que houve uma maior desgaseificação na partida justamente proporcionada pela adição de nanopartículas antecipando algumas reações descritas na Tabela 29.

Em relação à densidade aparente a queimado e absorção de água da formulação 3 em relação ao padrão, o resultado em relação ao teste Tukey seguiu a mesma tendência da propriedade retração de queima. Ou seja, a hipótese nula não foi verdadeira e existiu diferenciação entre as médias amostrais tanto na etapa laboratorial quanto na etapa industrial. Os gráficos das Figuras 83, 84, 85 e 86 realizam este demonstrativo. A Tabela 30 complementa à análise das propriedades de retração de queima, densidade aparente a queimado e absorção de água. Importante também salientar que foram utilizadas 5 amostras para as verificações desta análise estatística na fase laboratorial para estas duas últimas propriedades, e 10 amostras quando adentramos na fase industrial. Esta condição de maioridade

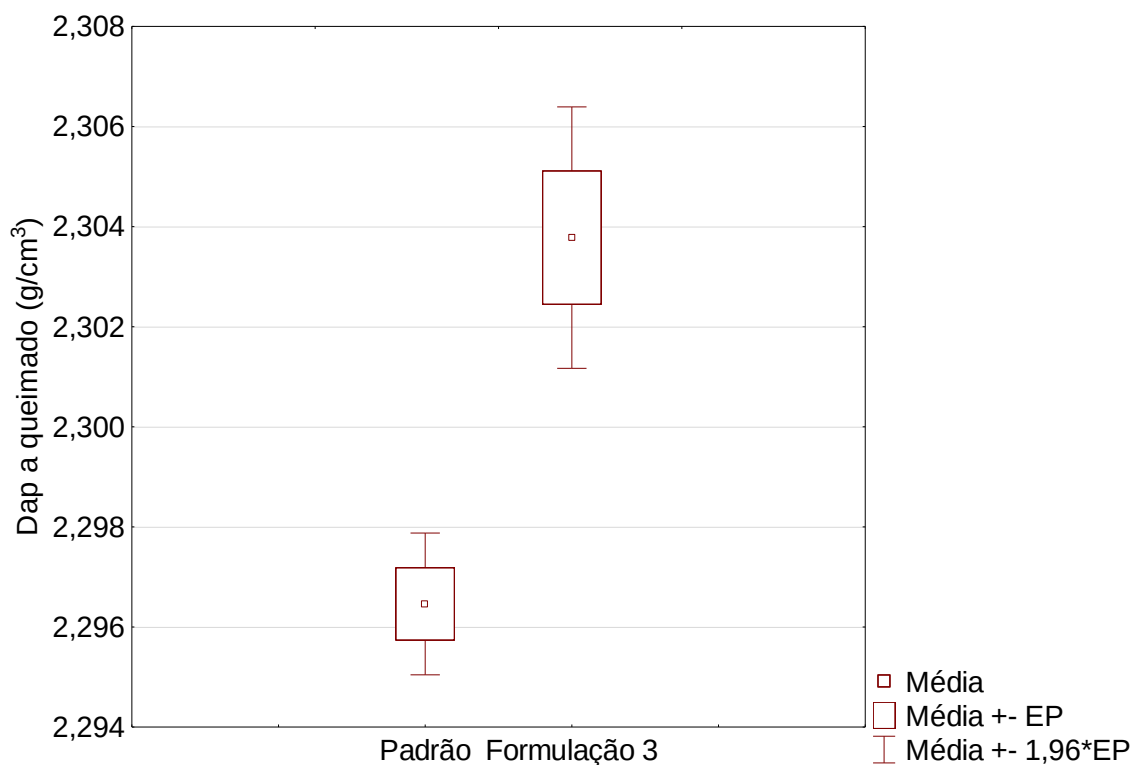
amostral no processamento industrial foi obtida pela maior facilidade de obtenção de peças (amostras extraídas da própria linha de produção proveniente de maior quantidade de massa processada).

Figura 83 - Teste T densidade aparente a queimado das formulações Padrão e 3 na fase laboratorial.



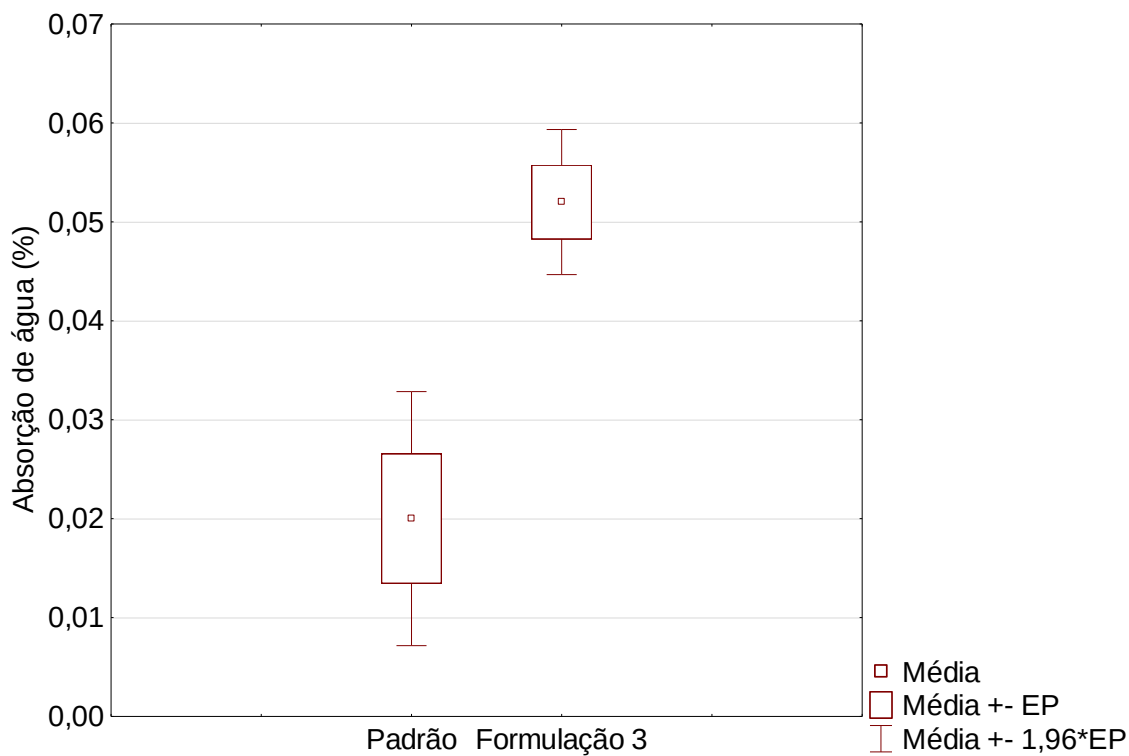
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 84 - Teste T densidade aparente a queimado das formulações Padrão e 3 na fase industrial.



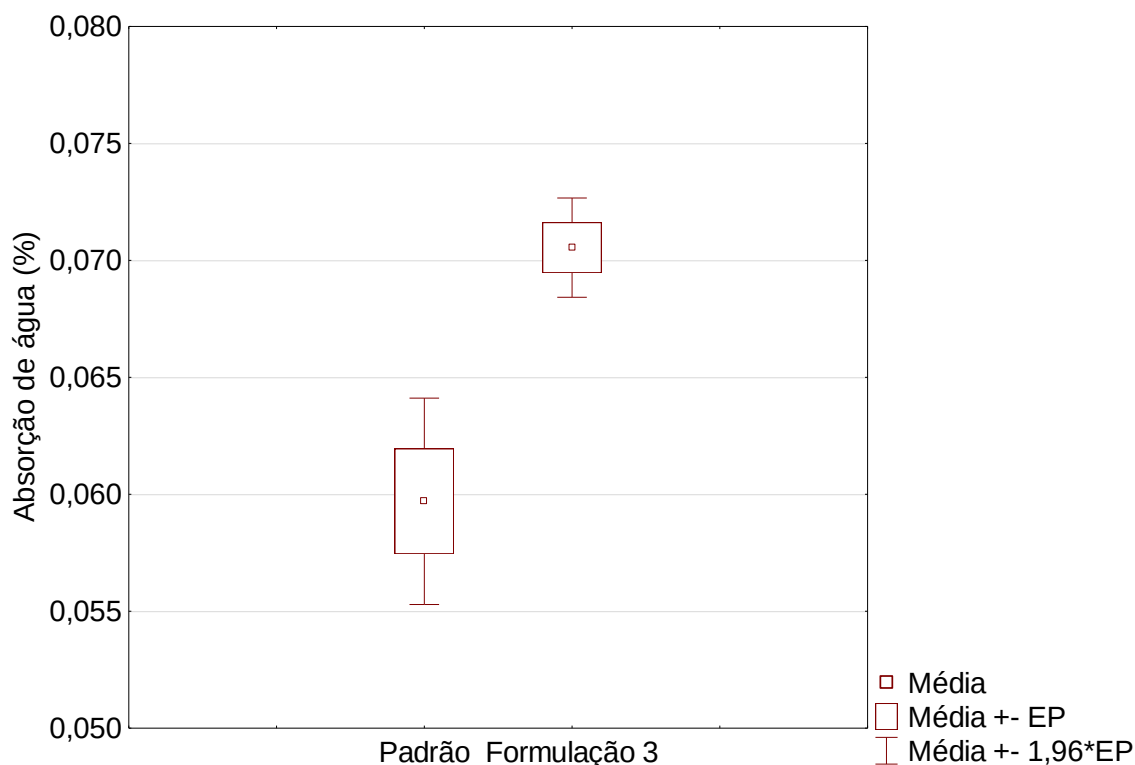
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 85 - Teste T da absorção de água das formulações Padrão e 3 na fase laboratorial.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 86 - Teste T da absorção de água das formulações Padrão e 3 na fase industrial.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Tabela 30 - Tabela comparativa dos resultados da retração de queima, densidade aparente a queimado e absorção de água da formulação padrão e 3 (fase laboratorial x industrial).

FM	MPO	NanoS	NanoB	Dq (g/cm ³)	Rq (%)	Aa (%)
1 - FL	100	0	0	2,321	8,63	0,02
3 - FL	95,0	0	5	2,340	8,96	0,05
1 - FI	100	0	0	2,296	7,84	0,06
3 - FI	95,0	0	5	2,303	8,19	0,07

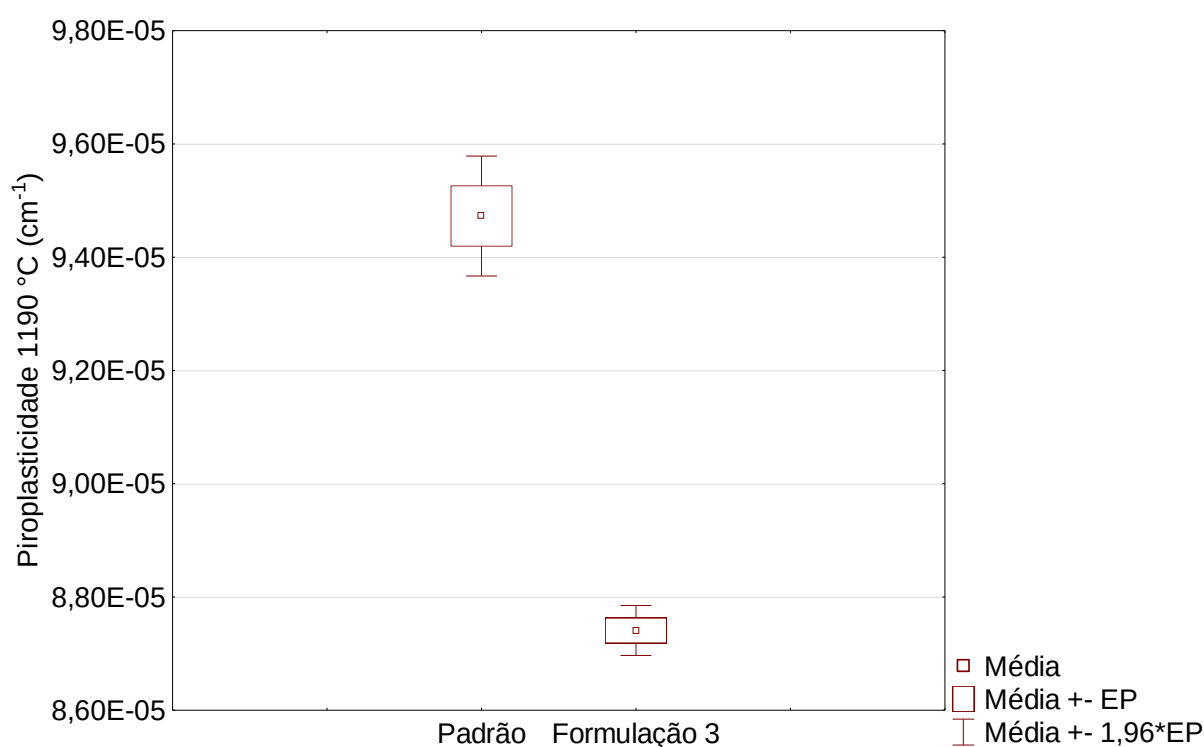
Sendo: FL = fase laboratorial. FI = fase industrial. FM = formulações. MPO = Massa de porcelanato. NanoS = Nanosílica. NanoB = Nanoboemita. Dq = Densidade aparente a queimado. Rq = Retração de queima. Aa = Absorção de água.

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Na sequência foram verificados os índices de deformação piropilástica nas temperaturas de 1190°C, 1200°C e 1210°C conforme planejamento experimental proposto. Nesta fase tanto na etapa laboratorial quanto na industrial foram utilizados 5 corpos de prova para obtenção do valor de média. Verificou-se a mesma tendência em todas as temperaturas: A hipótese nula não foi verdadeira e existiu diferenciação entre as médias amostrais tanto nas duas condições estudadas (etapa laboratorial e

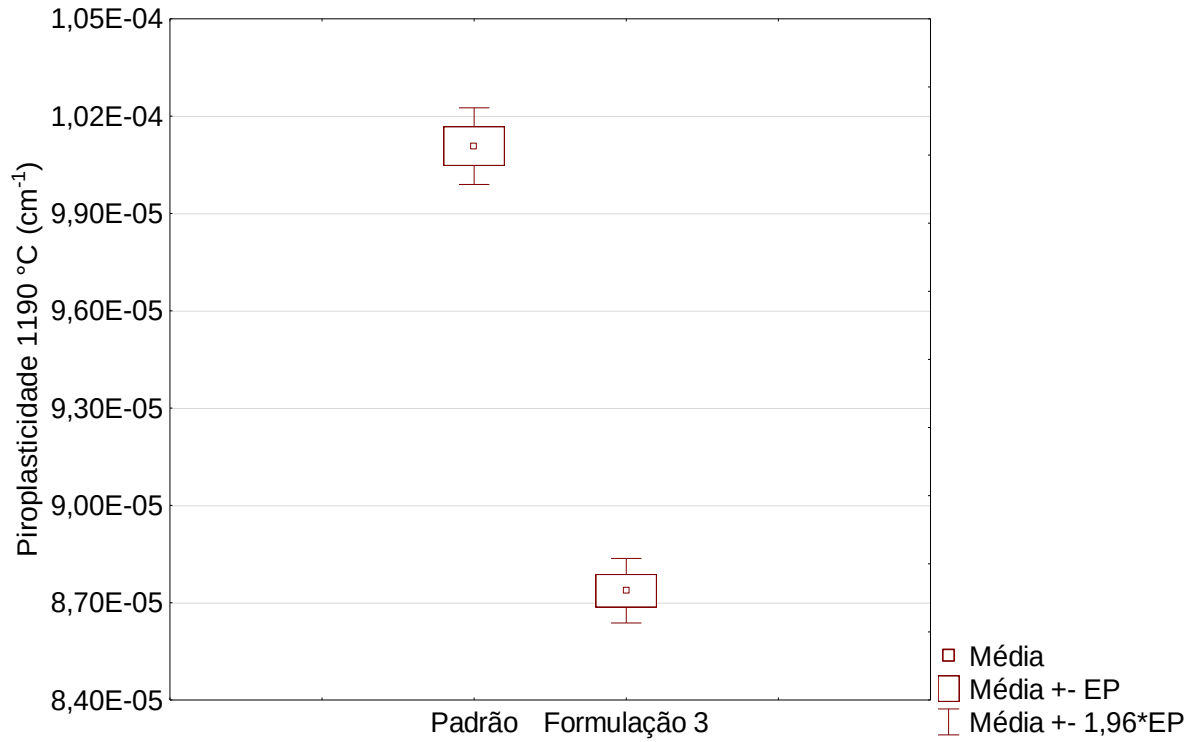
industrial). Conforme exposto no gráfico das Figuras 87, 88, 89, 90, 91 e 92 verificamos a clara tendência de redução da piroplasticidade da formulação 3 em relação a formulação padrão. Sendo que a Tabela 31 e o gráfico da Figura 93 complementam esta análise.

Figura 87 - Teste T da piroplasticidade a 1190°C das formulações Padrão e 3 na fase laboratorial.



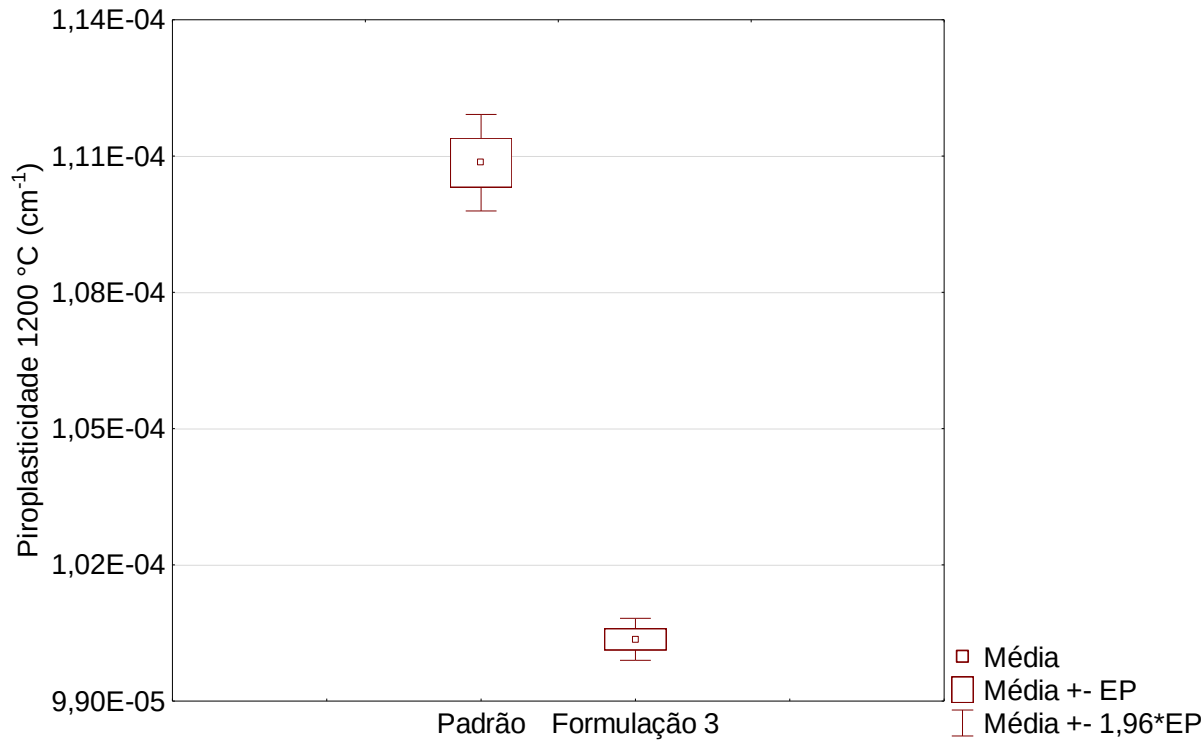
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 88 - Teste T da piroplasticidade a 1190°C das formulações Padrão e 3 na fase industrial.



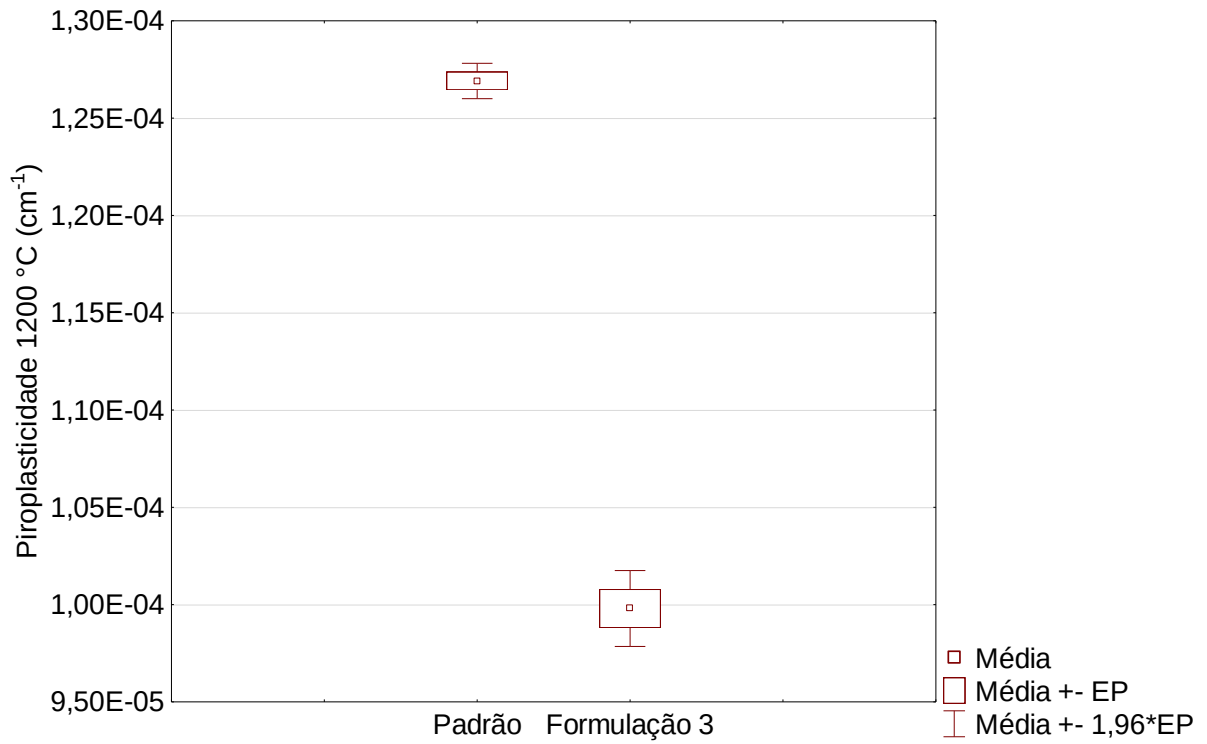
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 89 - Teste T da piroplasticidade a 1200°C das formulações Padrão e 3 na fase laboratorial.



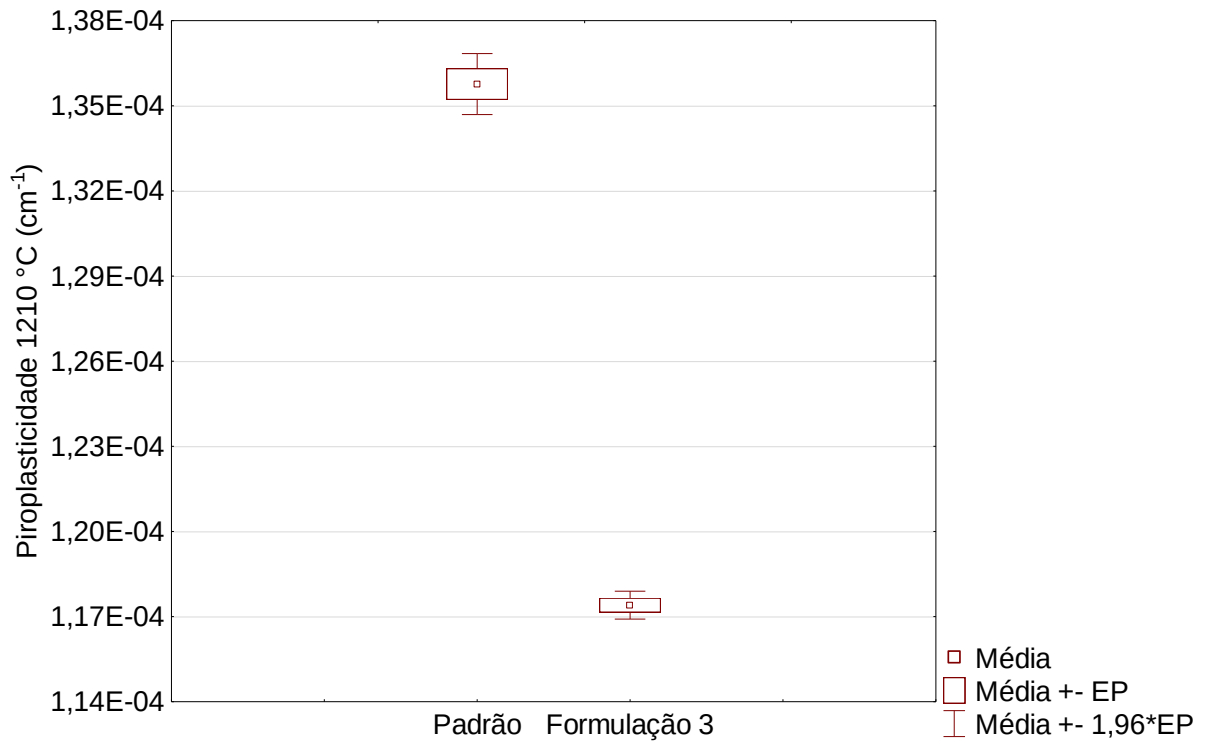
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 90 - Teste T da piroplasticidade a 1200°C das formulações Padrão e 3 na fase industrial.



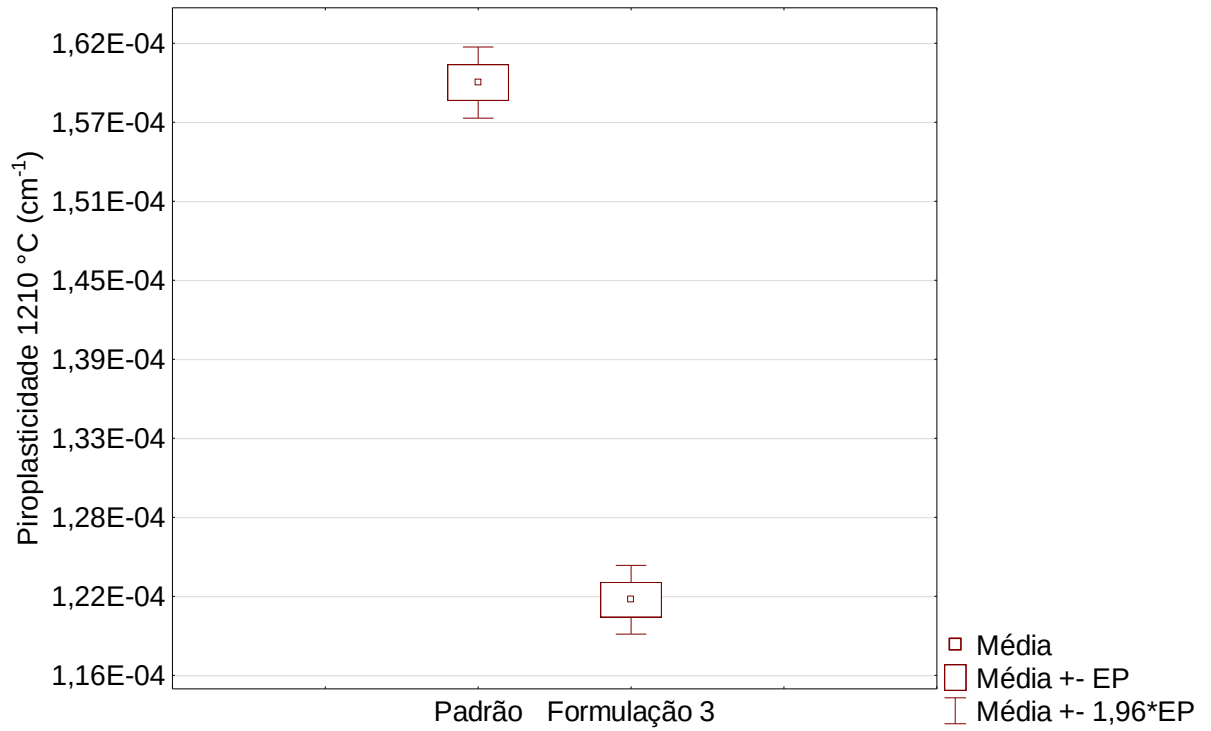
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 91 - Teste T da piroplasticidade a 1210°C das formulações Padrão e 3 na fase laboratorial.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 92 - Teste T da piroplasticidade a 1210°C das formulações Padrão e 3 na fase industrial.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

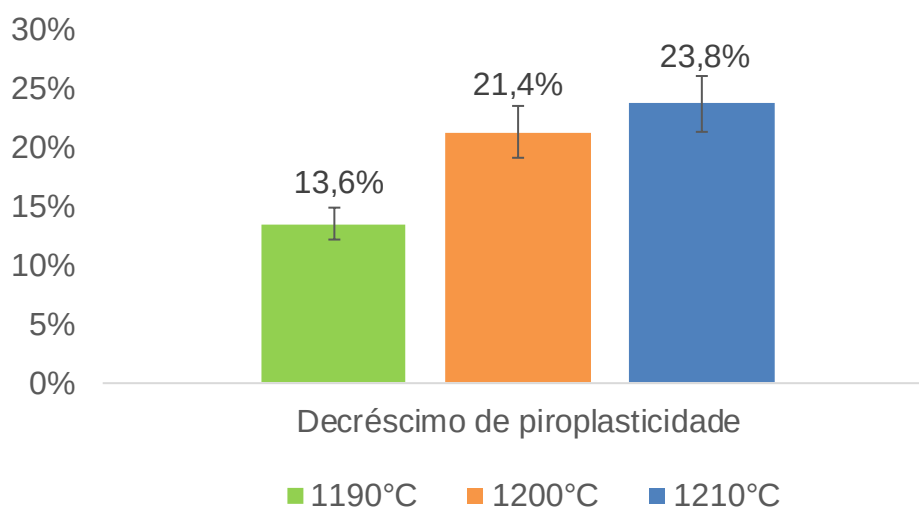
Tabela 31 - Tabela comparativa dos resultados do índice de piroplasticidade nas temperaturas de 1190°C, 1200°C 1210°C da formulação padrão e 3 (fase laboratorial x industrial).

FM	MPO	NanoS	NanoB	IP 1190 °C (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)	IP 1200 °C (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)	IP 1210 °C (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)
1 - FL	100	0	0	0,95	1,11	1,36
3 - FL	95,0	0	5	0,87	1,00	1,17
1 - FI	100	0	0	1,01	1,27	1,60
3 - FI	95,0	0	5	0,87	0,99	1,22

Sendo: FL = fase laboratorial. FI = fase industrial. FM = formulações. MPO = Massa de porcelanato. NanoS = Nanosílica. NanoB = Nanoboemita. Dq = Densidade aparente a queimado. Rq = Retração de queima. Aa = Absorção de água.

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 93 - Decréscimo da piroplasticidade de 1190 a 1210°C – Fase industrial.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Verificamos que o índice de deformação piroplástica ao avaliarmos especificamente a fase 3 desta pesquisa foi em média 13,6% menor na temperatura 1190 °C, 21,4% a 1200 °C e 23,8 % em 1210 °C, indicando robustez quando do acréscimo de energia térmica. Isto nos remete novamente ao que comenta (Santos, 1989). O autor expõe que a boemita é um dos oxi-hidróxidos de alumínio (AlOOH) mais estáveis em altas temperaturas em comparação com os tri-hidróxidos $\text{Al}(\text{OH})_3$. Acima de 1000 °C, transforma-se na alumina- α , que tem a estrutura cristalina do mineral coríndon. O coríndon, faz referência ao óxido de alumínio puro, termodinamicamente estável e muitas vezes citado como simplesmente alumina ou alumina-alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Destaca-se pelas elevadas resistências ao calor e corrosão e resistência mecânica, características muito desejáveis em aplicações estruturais.

Ainda sobre o resultado de melhor deformação piroplástica e a correlação de efeitos entre as características físicas apresentadas no teste Tukey, o resultado de menor densidade de partida da composição 3 quando comparara a composição 1 não acarretou em um maior valor de deformação piroplástica. Pelo contrário, o resultado foi melhor nas três temperaturas avaliadas. Esta situação repetiu os ensaios experimentais da fase 2 desta pesquisa. Isto vai de encontro ao que já disseram autores como Zanelli *et. al.* (2011). Em seus estudos indicam o efeito da porosidade inicial no grau de densificação final do porcelanato é limitado pois a porosidade é amplamente recuperada durante a sinterização e os valores de densidade final

mostram uma diferença limitada, e não apresentam um bom modelo de correlação entre si e com o próprio índice de piroplasticidade.

Segundo Melchiades *et al.* (2014), eles caminham no mesmo sentido e inclusive citam em seu artigo que o índice de piroplasticidade não demonstra uma correlação clara entre as propriedades de densidade aparente a seco e queimado das peças. De acordo com Conserva (2017) em sua tese apresenta a mesma situação quando cita que a piroplasticidade não apresenta uma clara correlação com as mesmas propriedades analisadas. Para as massas estudadas neste trabalho, a piroplasticidade parece ter sido mais dependente de outras situações como por exemplo as características da fase líquida. Este assunto logo será abordado no próximo capítulo.

Cabe salientar que é impossível justificar as causas da deformação avaliando-a apenas um aspecto. O complexo sistema cerâmico multifásico dos porcelanatos desenvolvendo sua microestrutura durante a sinterização sob um regime que, em sua maior parte, é não estacionário justifica a necessidade de uma avaliação ampla e multidirecional para o entendimento das variáveis mais efetivas no controle da deformação piropástica. Entende-se por essa razão que esta propriedade cerâmica trata-se de um fenômeno de variáveis não isoladas, e por este motivo foi realizada a ampliação dos ensaios e suas correlações nos próximos capítulos do trabalho.

Finalizando a etapa de avaliação do Teste Tukey em relação às propriedades analisadas, algumas considerações:

- Independente da condição amostral de partida esta análise estatística demonstrou exatamente a mesma tendência para as características de retração de queima, densidade a aparente a queimado, absorção de água e índice de piroplasticidade. Mesmo coexistindo situações de processamento peculiares entre as fases laboratorial e industrial (Ex: tempo de ciclo e temperatura de queima). Ou seja, considera-se que houve uma boa previsibilidade entre a condição de laboratório quando comparada a fase industrial. Temos, portanto resultados reprodutíveis.

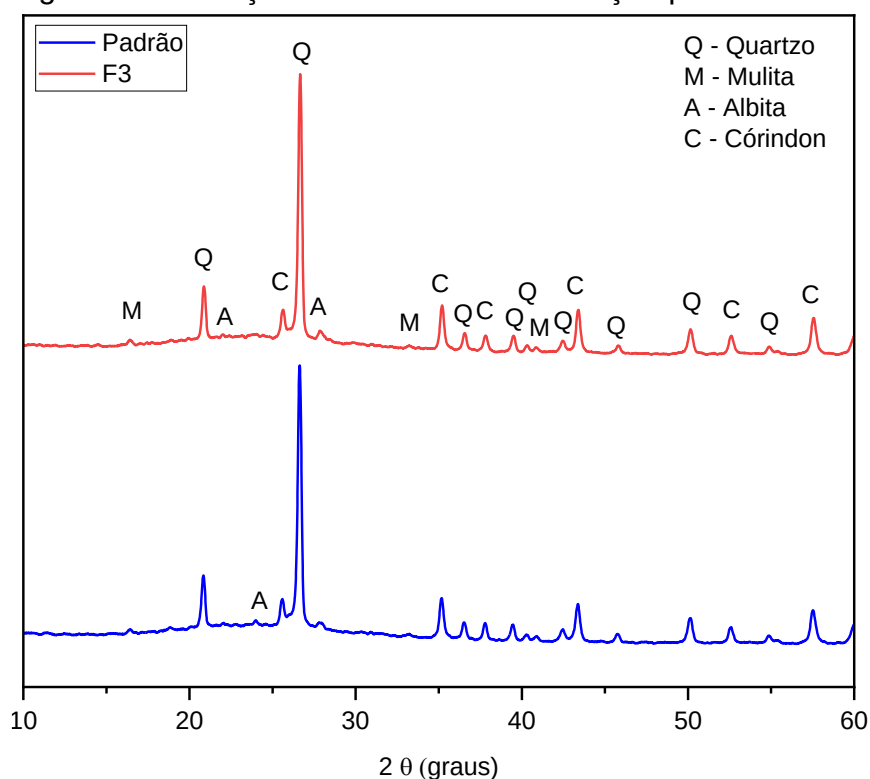
- Considera-se que este fato traz ainda mais consolidação sobre a análise do fator R^2 realizada na etapa 2 desta pesquisa para as propriedades analisadas.

- Presume-se assim, que em se tratando de caracterizações pós queima, os resultados das formulações padrão e 3 (processamento industrial) apresentam uma boa correlação com o laboratório e uma menor interferência do tipo de processamento utilizado. Isto inclusive pode se tornar um pilar para podermos inferir com mais propriedade sobre os resultados dos ensaios obtidos pós queima na sequência desta pesquisa. Já na elaboração dos corpos cerâmicos até a etapa de prensagem, as condições de processamento mostraram que os efeitos da nanoboemita foram menores quando comparadas às particularidades de preparação do pó e sua modelagem. Condições estas já apropriadamente presumidas no capítulo anterior.

6.3.6 Correlação entre as propriedades pós queima analisadas no Teste Tukey e os ensaios de difração de raios x, análise química estimada da fase vítrea e análise química das formulações

Seguindo a exposição de resultados adentramos no ensaio de difração de raios x que apresenta caráter quantitativo e qualitativo. Na fase 2 laboratorial este ensaio já havia sido aplicado e debatido, sendo que nesta etapa foi repetido com as composições de massa padrão e 3 após processamento industrial. Podemos observar no sentido de ampliar as evidências de uma maior densificação que obteve-se uma maior quantidade de fase líquida formada através da verificação do gráfico da Figura 94 e da Tabela 32.

Figura 94 - Difração de raios X da formulação padrão e F3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Tabela 32 - Composição das fases das formulações de massa Padrão e 3.

Fases (%)	Padrão	Formulação 3	d.p. (+ -)
Fase Vítreas	45,0	50,9	1,00
Quartzo	33,9	28,4	0,50
Mulita	13,0	11,9	0,50
Feldspatos	8,1	8,8	0,25

d.p = desvio padrão

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

O percentual de fases presente na matriz apresenta certa compatibilidade com os valores típicos apresentados por (Dondi, 2009). E especificamente o teor da fase mulita formada é compatível com valores obtidos por Magagnin *et al.* (2014) e De Noni (2007).

Ao avaliarmos os resultados da Tabela 32, verificamos que a fase majoritária presente após a queima na temperatura de 1238 °C foi a fase vítrea (variando entre Padrão - 45,0% e formulação 3 - 50,9%). Já na fase 2 laboratorial os resultados foram de 50,7 e 51,4% respectivamente. Diferença presumida principalmente em relação ao ciclo e temperatura de queima utilizados. As demais

fases cristalinas verificadas na etapa industrial foram: Quartzo (Padrão - 33,4% e formulação 3 - 27,1%) e a mulita (13,0% x 11,9%). Em menores proporções também está presente o feldspato não fundido (8,1% x 8,8%).

Ao aprofundarmos as verificações da difração de raios x desta etapa, com as devidas considerações sobre a incerteza experimental, verificamos algumas situações interessantes:

- Existiram diferenciações estatísticas entre todas as fases (resultados obtidos fora da incerteza experimental), o que não aconteceu plenamente na fase 2 desta pesquisa. Isto muito provavelmente possa ter sido ocasionado pelo tipo de processamento utilizado na fase 3. A recordar: O ciclo de queima da fase 3 em relação a fase 2 tem uma redução de 17 minutos. E o patamar de queima cai de 5 para 3,5 minutos. Estes parâmetros possivelmente foram os mais decisivos em relação às diferenças de fases encontradas. Desta forma, a nível industrial fica mais evidente que caminho possa ser adotado no sentido da redução da deformação piropiástica quando um dos pontos de análise é a difração de raios x e o entendimento dos fenômenos ocorridos. Estas considerações serviram para o contexto abordado nesta pesquisa e suas correlações com os ensaios realizados.

- Independente disso novamente a condição termodinâmica de partida (tamanho de partículas) e já debatida na fase 2 deste trabalho; presume-se que tenha sido decisiva para a maior formação de fase vítrea da formulação 3 quando comparada a formulação padrão (acrécimo de no mínimo 3,9%). Esta condição muito provavelmente tenha sido a força motriz para o desenvolvimento das reações e a diminuição da área superficial com consequente maior formação de fase vítrea (Barsoum, 2003). Outros autores Amorós *et al.* (2007) abordam o assunto no mesmo sentido. Em suas considerações cita que quando se diminui o tamanho de partícula desenvolve-se uma microestrutura com poros mais finos e uma maior reatividade (aumenta o número de contatos entre as partículas sólidas), o que acelera o processo de sinterização e como consequência um aumento do teor de fase vítrea. A fase líquida formada ocupará o espaço que antes era ocupada pelo sólido que lhe deu origem e um pouco do volume da porosidade devido à expansão de volume. A partir daí, passam a atuar as forças de capilaridade resultantes da tensão superficial

formada na interface sólido líquido, resultando em um movimento coletivo de partículas que leva a densificação. As reações físico-químicas ocorridas durante a sinterização devem resultar em redução significativa da porosidade e uma microestrutura que garanta as propriedades físicas exigidas pela norma (ABNT NBR ISO 10545) que normatiza os porcelanatos. Antes de evoluirmos para a análise de outras fases segue na Tabela 33 a estimativa dos óxidos componentes da fase vítrea.

Tabela 33 - Estimativa da análise química fase vítrea das formulações de massa Padrão e 3.

Óxidos	Padrão	F3	d.p. (+ -)
SiO ₂	76,30	75,60	0,50
Al ₂ O ₃	7,70	10,00	0,30
Na ₂ O	5,90	5,40	0,20
K ₂ O	4,40	3,80	0,10
CaO	3,30	3,00	0,20
MgO	1,10	1,00	0,20
Fe ₂ O ₃	1,10	1,00	0,20
TiO ₂	0,20	0,20	0,10

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Observou-se que dentro da margem de incerteza experimental do ensaio, os únicos óxidos que puderam ser comentados em relação a estimativa da análise química da fase vítrea formada (formulação 3 x padrão) foram: Al₂O₃ (no mínimo 1,7% maior), K₂O (no mínimo 0,4 % menor) e Na₂O (no mínimo 0,1 menor%). Estes dois últimos sugerem ter sua justificativa, embora com pequena margem estatística, com a relação de feldspatos não fundidos entre a formulação 3 (8,8%) e a formulação padrão (8,1%).

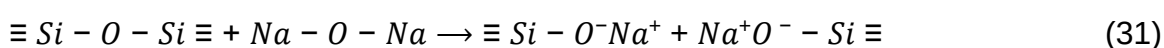
Historicamente os feldspatos são fonte de fase líquida para o processo de sinterização por fluxo viscoso em porcelanatos. E neste caso com adição de nanoboemita se pressupõe que houve uma intimidação neste sentido formada pela maior estabilidade do óxido de alumínio em composições de porcelanato (Conserva, 2017). Estas situações parecem ter interferido também em um leve acréscimo na absorção de água (diferença de 0,01% entre as médias amostrais realizadas) quando comparamos a formulação 3 e relação a formulação padrão. Dessa maneira presume-

se, que não somente a intensa formação de fase líquida na formulação 3 (fase industrial), parece ter contribuído para o atingimento do índice de absorção de água; mas também o efeito de sua composição química contribuiu para a explicação dos resultados obtidos. Salienta-se que uma diferença assim é considerada como condição normal de processamento cerâmico de porcelanatos obtidos pelo processo de sinterização por fluxo viscoso.

Ao abordarmos de forma específica o óxido de alumínio (Al_2O_3), algumas considerações podem tornar-se interessantes conforme Navarro (1991). Em uma de suas grandes publicações “El Vidrio” aborda com muita propriedade algumas características sobre os vidros e o caráter anfótero do alumínio. Embora o porcelanato não seja somente fase vítrea formada, podemos realizar mesmo assim reflexões interessantes a respeito conforme Baccarin (2022) em relação a cerâmica em questão e a obra de Navarro (1991).

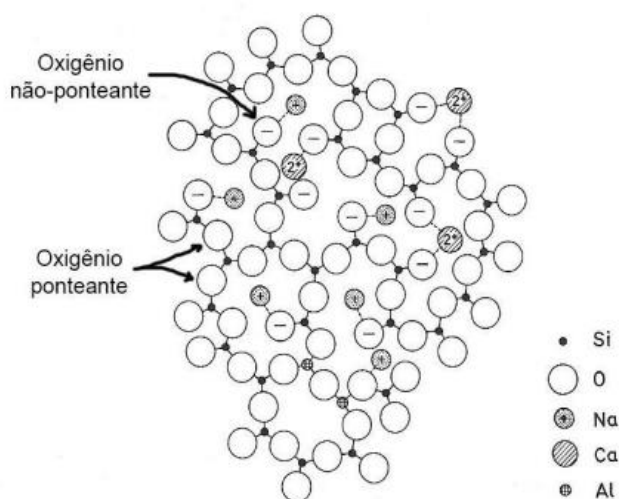
De acordo com este último autor, o papel que cada composto desempenha na formação de um vidro, os classifica em três grupos distintos: formadores de vidro, modificadores de rede e intermediários. Destaca-se neste último grupo o óxido de alumina fonte do elemento químico alumínio (Navarro, 1991). Os primeiros são aqueles que formam a estrutura principal da rede, o que no caso dos vidros de silicato é o próprio SiO_2 , uma vez que a unidade tetraédrica é a unidade estrutural fundamental deste tipo de vidro. Formado por um íon Si^{4+} rodeado por quatro íons O^{2-} os tetraedros são unidos entre si pelo compartilhamento de um ou mais vértices de oxigênio.

Assim, os íons de oxigênio têm metade de suas exigências de valência satisfeitas na ligação com cada íon de silício. Entretanto, a segunda metade da carga dos íons de oxigênio pode ser neutralizada pela ligação com outros cátions adicionados ao sistema, pertencentes aos chamados óxidos modificadores, os quais são responsáveis por alterar as propriedades do vidro ao alojarem-se nos vazios reticulares entre os poliedros de coordenação. Os íons de oxigênio aportados por eles representam um excesso na rede do vidro, visto que para incorporá-lo, a cada molécula de óxido modificador introduzida rompe-se uma ligação Si-O-Si . Na adição de uma molécula de Na_2O , por exemplo, as ligações são (Equação 31):



Os átomos de Si antes unidos por um único O, agora se ligam a dois diferentes. Íons de oxigênio ligados a dois íons de silício são chamados de oxigênios ponteantes, enquanto que após a abertura das ligações são chamados oxigênios não-ponteantes. Na Figura 95 podemos ter um exemplo disso.

Figura 95 - Representação esquemática bidimensional da estrutura de um vidro silicato contendo Na_2O , CaO e Al_2O_3 .



Fonte: Adaptado de Navarro (1991).

Assim, a adição de óxidos modificadores gera pontos de descontinuidade reticular localizados nos oxigênios não-ponteantes, ou seja, provoca rupturas parciais da rede que enfraquecem a sua coesão, diminuem sua estabilidade e, portanto, abaixam a temperatura de amolecimento e promovem inclusive uma redução da viscosidade. Isto ocorre devido ao enfraquecimento do retículo por conta da abertura das ligações Si-O-Si. Esta ruptura parcial da rede gera por consequência oxigênios não ponteantes (Navarro, 1991)

Segundo Navarro (1991), de maneira geral, a viscosidade está diretamente relacionada com a estabilidade da rede. Elas são tanto maiores quanto maior seja o número de oxigênios ponteantes. Agindo como componente formador de vidros temos como principal exemplo o silício. Entretanto, além do Si, outros elementos podem atuar também como formadores. A adição de óxidos alcalino terrosos ou de cátions

divalentes em geral, também origina ruptura na rede, mas seu efeito tende a ser reduzido quando comparado aos alcalinos, uma vez que, graças à dupla carga positiva, eles funcionam como ponte ao ligar-se a dois oxigênios. Dentro da classificação inicialmente apresentada para a formação de vidros, há ainda os compostos intermediários, os quais podem reforçar a rede, mas por si só não podem formar um vidro, como também o contrário.

Mesmo fazendo parte da rede, atuam como modificadores, de modo que irão influenciar na viscosidade de acordo com o papel que desempenham. É o caso do óxido de alumínio. Íons Al^{3+} podem funcionar como modificadores de rede em coordenação octaédrica, desde que exista um número suficiente de oxigênios não-ponteantes, assim como também podem substituir o silício e atuar como formadores de rede em coordenação tetraédrica. Este portanto é o caráter anfótero do alumínio, e um dos motivos que pode explicar a redução da deformação pirolástica verificada nos ensaios realizados tanto na fase 2 quanto na fase 3 desta pesquisa. Neste ponto inclusive será proposto uma análise na sequência do trabalho em relação a energia de ativação do sistema, já que a hipótese levantada é de uma estrutura mais estável e coesa e possivelmente com uma maior energia de ativação para fomentar as reações química (Navarro, 1991).

Inclusive a bibliografia cita que este último é o efeito mais frequente do alumínio (agente formador), diminuindo os oxigênios não-ponteantes e, portanto, aumentando a viscosidade (Navarro, 1991) e melhorando a estabilidade térmica dos vidros. A estabilidade da rede vítrea é tanto maior quanto maior for o número de átomos de oxigênio ligados a átomos formadores e quanto menor for a quantidade de átomos modificadores presentes no sistema. Outro autor, Contartesi (2019) corrobora no mesmo sentido ao afirmar sobre a atuação da alumina em sistemas vítreos como uma espécie mais formadora de rede do que modificadora.

Segundo Conte *et al.* (2020), também aportam outra informação interessante neste ponto. Nas sinterizações por fluxo viscoso de porcelanatos quando os feldspatos estão sendo inicialmente fundidos, a alumina entra na estrutura como Al_3^+ coordenado tetraedricamente, atuando como formador de vidro. Após a dissolução total dos feldspatos, qualquer alumina adicional dissolvida no fundido provavelmente assume uma coordenação 5 (cinco) ou superior, comportando-se assim como um óxido modificador de rede. Estando em excesso em relação a $\text{Al}/(\text{Na}$

+ K + Ca) proveniente da composição dos feldspatos na fórmula, o alumínio não funciona mais como um formador de vidro, pois não pode ser compensado por cargas alcalinas ou alcalino-terrosas advinda destas materiais primas, pelo simples fato que este processo já o precedeu.

Seria desta forma mais um indicativo que o alumínio por adição advindo da nanoboemita teria atuado como um formador de rede ao invés de um modificador. Esta situação inclusive pode ser presumida como uma das possíveis causas do menor teor de mulita formada na formulação 3 quando comparada a formulação padrão (0,1% a menos). Ou seja, pode ter o alumínio atuado como formador de rede ao invés de precursor da fase mulita. O tempo e o ciclo de queima utilizados na fase industrial desta pesquisa, remetem para coincidências com as últimas informações apresentadas, e está alinhado também a Martín-Márquez *et al.* (2009) conforme já mencionado na fase 2 desta pesquisa.

Outros alinhamentos podem ser incluídos quando abordamos por fim a formação da fase quartzo em ambas as formulações. Conforme já exposto ficou evidente a menor quantidade desta na formulação 3 quando comparada a formulação padrão (28,4 % contra 33,9 %). Uma diferença de no mínimo 4,5% quando consideramos as incertezas experimentais. Em relação a esta situação, o ensaio de análise química das formulações exposto na Tabela 34, trouxe auxílio no sentido de explicar uma parcela da diferença verificada no ensaio de difração de raios x em relação ao quartzo. As pequenas mudanças nos percentuais de partida das matérias-primas proporcionadas pelo planejamento experimental, demonstram uma maior quantidade do óxido SiO₂ (no mínimo 0,65% maior na formulação padrão em relação a formulação 3) e menor Al₂O₃ (no mínimo 0,57% menor na formulação padrão quando comparada a formulação 3). Incertezas experimentais também foram consideradas para esta análise.

Tabela 34 - Análise química das formulações de massa Padrão e 3.

Óxidos	Padrão	Formulação 3	d.p. (+ -)
SiO ₂	77,44	76,29	0,25
Al ₂ O ₃	14,39	15,36	0,20
Na ₂ O	3,61	3,77	0,02
K ₂ O	1,98	1,96	0,02
CaO	1,48	1,50	0,02
MgO	0,48	0,52	0,02
Fe ₂ O ₃	0,50	0,49	0,02
TiO ₂	0,11	0,11	0,01

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Mesmo assim, na formulação 3 a utilização de nanopartículas parece ter atuado no processo de difusão do quartzo proporcionando a principal diferença entre as formulações analisadas. Autores como Restrepo e Dinger (2003), comentam em seus estudos que este processo de dissolução do quartzo proporciona uma influência negativa sobre a precipitação de mulita secundária e desta forma isto auxiliaria a esclarecer a menor quantidade de mulita formada na formulação 3 quando comparada a formulação padrão.

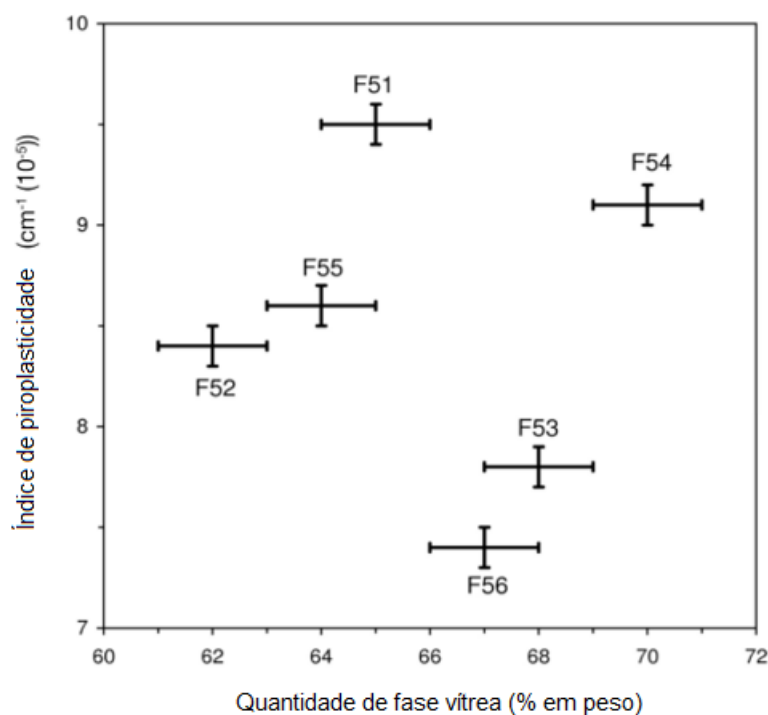
Entretanto uma situação específica a se considerar quando do estudo deste trabalho: O efeito da composição da fase vítrea conforme exposto anteriormente e suas possíveis correlações com as outras fases, parece ter sido muito mais efetivo no controle e redução da deformação pirolástica do que propriamente a formação de mulita secundária avaliada isoladamente. Os resultados do teste Tukey são muito claros neste sentido (diminuição da deformação pirolástica).

Isto pressupõe que existem situações além da mulita que devemos dar atenção quando falamos sobre deformação pirolástica em porcelanatos. Outro autor já reportou discurso neste sentido. De acordo com Zanelli *et. al.* (2011), comentam que é muito importante avaliarmos o papel da microestrutura em porcelanatos em um contexto mais amplo, pois se acredita que a verdadeira “fase viscosa” que rege a cinética de densificação e características como a deformação pirolástica em porcelanatos é formada não só pelos cristais de quartzo, mulita e feldspatos não fundidos. Mas também por toda a fase vítrea e o que ela aporta por exemplo, através de sua composição química. Outro ponto levantado pelo mesmo autor demonstra a importância de verificarmos o início do fluxo viscoso com maior detalhamento para a condição do porcelanato, pois nenhum estudo detalhado referiu-se à transição da

formação da fase líquida para o estágio de densificação final e sua dependência em relação a quantidade e características físico químicas do componente não cristalino. Esta situação buscou ser mais exposta nos próximos capítulos desta tese através do ensaio de calorimetria exploratória diferencial, energia de ativação e diagrama de greseificação.

Reforçando a hipótese de Melchiades *et al.* (2014a), publicaram em estudo que a propriedade de piroplasticidade em porcelanatos parece ser mais influenciada pelas características da fase vítrea do que sua própria quantidade. A Figura 96 resume esta análise. Estas relações ainda indicam que quanto maior é a temperatura em que a fase vítrea começa a fluir, maior seria a sua viscosidade e menor a sua deformação piropelástica.

Figura 96 - Influência da quantidade de fase vítrea em relação ao índice de piroplasticidade de porcelanatos.



Fonte: Melchiades *et. al* (2014).

O mesmo estudo traz outro aporte interessante. O tamanho de partícula determina se a matéria-prima que a comporta constituirá uma fase por si mesma, ou se dissolverá incorporando-se a fase líquida, modificando assim sua composição e comportamento. Justamente foi isso que parece ter ocorrido diante ao que já foi

exposto neste capítulo. Por fim os autores também relatam que o emprego de matérias-primas de baixa granulometria, produziriam um aumento da viscosidade da fase líquida e da temperatura máxima de densificação gerando como consequência uma redução no índice de deformação piropiástica.

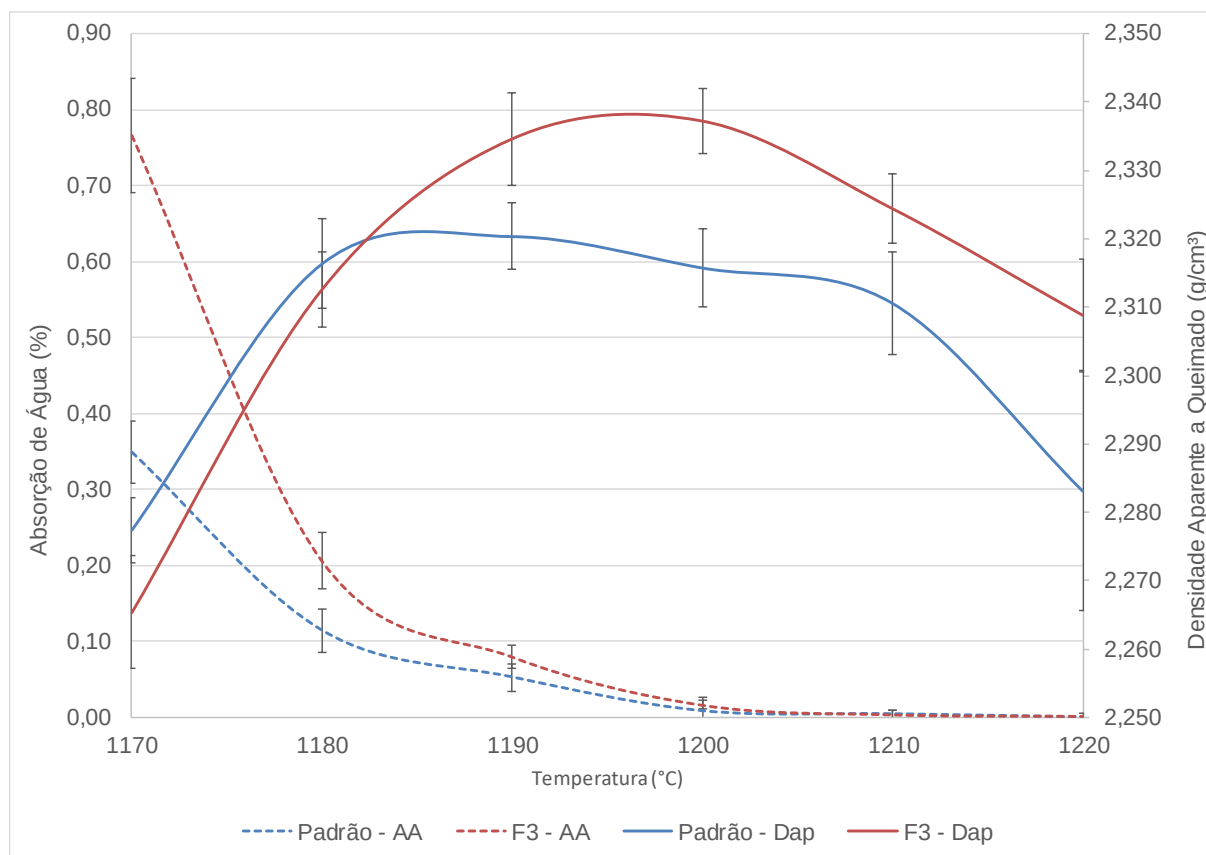
Segundo Conserva (2017) correlaciona os mesmos itens e também indica que a granulometria de matérias-primas não plásticas determina se as mesmas permanecerão como grãos cristalinos na microestrutura após a queima, ou serão dissolvidos e incorporados na fase líquida alterando sua composição química e consequentemente o comportamento da mesma durante a sinterização. Nesse sentido, os resultados obtidos em sua tese sugerem que o emprego de matérias-primas não plásticas que quando dissolvidas na fase líquida aumentem sua viscosidade a temperatura de máxima densificação, o que deve contribuir para a redução do índice de piropiasticidade.

Sua sugestão inclusive, é o uso de componentes micronizados e ou que apresentem elevada área de superfície para facilitar a dissolução em fase líquida. Reporta que o resultado esperado, é a redução drástica da tendência de deformação piropiástica, a medida que à propriedade de absorção de água se aproxima do zero. Desta forma a autora considera que a natureza da fase líquida é condição de análise fundamental (Conserva, 2017). Em síntese o uso de nanopartículas de boemita utilizada na massa de porcelanato deste trabalho, parece também estar cumprindo o mesmo papel neste sentido.

6.3.6.1 Análise do Diagrama de greseificação

No sentido de verificar se as considerações realizadas pelos autores no final do capítulo anterior seriam aplicáveis a este trabalho, foi realizado o diagrama de greseificação das formulações padrão e 3 conforme metodologia anteriormente exposta no planejamento experimental da fase 3 do trabalho. A Figura 97 apresenta os resultados obtidos em relação ao referido ensaio.

Figura 97 - Diagrama de greseificação da Formulação Padrão x Formulação 3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

As Tabelas 35 e 36 auxiliam nas análises gráficas e demonstram respectivamente a densidade aparente a queimado e a absorção de água das formulações selecionadas nas temperaturas propostas pelo ensaio. Sendo que na Tabela 36, a cor amarela representa a máxima densificação atingida, e a cor azul sua densificação final. Desta forma foi possível verificar a expansão do material sofrida na etapa de queima.

Tabela 35 - Densidade aparente a queimado da formulação padrão e 3.

Temperatura	Densidade queimado (g/cm ³)			
	Padrão	d.p. (+ -)	Formulação 3	d.p. (+ -)
1170°C	2,277	0,0048	2,265	0,0083
1180°C	2,316	0,0065	2,313	0,0055
1190°C	2,320	0,0048	2,335	0,0067
1200°C	2,316	0,0057	2,337	0,0048
1210°C	2,311	0,0075	2,324	0,0050
1220°C	2,283	0,0174	2,309	0,0082
Expansão	0,037	-	0,028	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Em relação a Tabela 36 a cor amarela representa à absorção inicial das composições na temperatura de 1170°C e cor azul a menor absorção atingida nas respectivas temperaturas.

Tabela 36 - Absorção de água da formulação padrão e 3.

Temperatura	Absorção de água (%)			
	Padrão	d.p. (+ -)	Formulação 3	d.p. (+ -)
1170°C	0,35	0,041	0,77	0,074
1180°C	0,11	0,029	0,21	0,037
1190°C	0,05	0,017	0,08	0,016
1200°C	0,01	0,018	0,02	0,005
1210°C	0,00	0,005	0,00	0,005
1220°C	0,00	0,000	0,00	0,004

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

É possível verificar pelas informações obtidas, que a formulação 3 apresenta maior densificação que o padrão de 1190°C até 1220°C, e uma expansão de queima menor quando comparada as densificações máximas e mínimas obtidas. (0,037 - padrão e 0,028 g/cm³ - formulação 3). Uma redução na expansão térmica de 24,32%. Inclusive a formulação 3 ficou menos tempo expandindo em alta temperatura (De 1200 °C a 1220°C). Enquanto que no padrão a faixa de temperatura foi maior (De 1190 °C a 1220°C).

Este fenômeno é citado por Zanelli *et al.* (2019) como inchamento e pode trazer um efeito deletério sobre a deformação piropiástica do revestimento cerâmico devido à instabilidade gerada pela solubilidade dos gases na fase líquida. Inclusive conforme Conserva (2017) o aumento da temperatura após o atingimento da 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. Importante ressaltar que esta situação é verificada na prática da indústria, onde maiores deformações acabam sendo geradas quando este inchamento acontece de forma abrupta pela ação de excessiva temperatura aliado a maiores ciclos de queima.

Desta forma presume-se devido a menor amplitude do efeito de inchamento que a formulação 3 é mais estável termicamente que a formulação padrão. Para reforçar isso, importante salientar que houve também um retardo na densificação máxima de 10 °C quando comparada a formulação 3 em relação a formulação padrão. Todos os pontos observados até aqui, parecem fazer sentido em síntese com as colocações de autores como Melchiades *et al.* (2014a) e Conserva (2017), devidamente citados no final do capítulo anterior.

Outro ponto interessante é que pelos resultados de absorção de água na temperatura que vai de 1170 °C a 1190 °C houve uma espécie de maior barreira energética na formulação 3 quando comparada ao padrão. Esta informação também faz sentido com os comentários de Buchtel, Carty e Noirot (2004), Airey e Birtles (1996) pois estaria se atuando no segundo estágio da deformação piropiástica e desta forma encontrando formas para sua diminuição. Ensaio no próximo capítulo aportam mais informações neste sentido. A partir da temperatura 1200°C até 1220°C a formulação 3 apresentou números praticamente idênticos de absorção de água em relação ao padrão na temperatura (amplitude máxima de 0,01%), demonstrando a princípio que quando o processo de densificação aconteceu; foi intenso e de menor expansão térmica (inchamento).

6.3.7 Correlação entre as propriedades pós-queima analisadas no Teste Tukey e os ensaios de calorimetria exploratória diferencial e energia de ativação

Neste capítulo serão abordados os ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e energia de ativação executados conforme planejamento

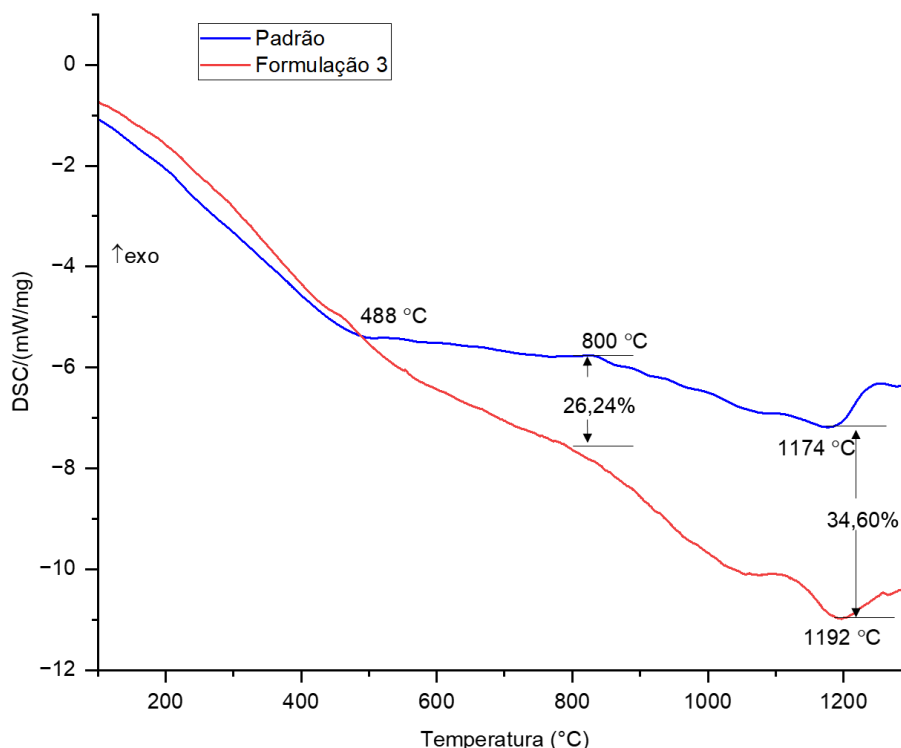
experimental anteriormente descrito. O primeiro ensaio mencionado teve como objetivo investigar se os fluxos de calor nas duas formulações analisadas teriam alguma diferenciação neste sentido. E o ensaio de energia de ativação verificar se na etapa anterior a densificação máxima (de 1100 °C a 1200 °C) existiria maior barreira energética para ativar as reações promovidas pelo processo de sinterização por fluxo viscoso.

Esta faixa de observação também vai de encontro com os estudos de Zanelli *et. al* (2004). O caráter exploratório desta pesquisa, permitiu assim sugerir e abordar uma espécie de ferramenta técnica que pudesse auxiliar principalmente na análise do segundo estágio da deformação pirolástica (antes da máxima densificação) conforme as afirmações de Buchtel, Carty e Noirot (2004). Em seus estudos sobre deformação pirolástica em porcelanas de mesa apresentados na revisão bibliográfica, a deformação ocorre em três estágios: praticamente nula no primeiro, no estágio 2 ocorre a maior parte da deformação (cerca de 2/3 em relação ao total) e, por fim, no terceiro estágio a taxa de deformação é muito baixa devido a vários fatores como: diminuição da mobilidade da fase líquida, pois a peça já retraiu, e outras fases cristalinas foram formadas como por exemplo a mulita alterando desta forma seu comportamento. No segundo estágio conforme o mesmo autor, a retração ainda é fator muito característico; e a fase líquida com atributo de mais baixa viscosidade em relação ao estágio três, apresenta muita mobilidade devido a presença de poros a serem preenchidos.

Conforme Barsoum (2003), a presença de sólidos em contato com o líquido inicial gera forças de capilaridade devido a tensão superficial entre os componentes que, aliada ao poder lubrificante deste mesmo líquido, gera forças atrativas intensas resultando em rápido rearranjo, contração e densificação. A cinética descrita é responsável pela alta deformação no segundo estágio (Airey; Birtles, 1996).

Embora as publicações tenham sido realizadas em porcelanas de mesa como já anteriormente exposto; as semelhanças em relação ao processo de sinterização de porcelanatos são evidentes e já foram apresentadas nos capítulos iniciais desta tese. Inicialmente pela análise das curvas de DSC ao verificarmos o gráfico da Figura 98, a partir da temperatura de 488 °C iniciou-se a observação de alguns eventos mais significativos em relação ao fluxo térmico entre as formulações analisadas (Padrão x 3).

Figura 98 - Análise DSC das formulações Padrão e 3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A partir da temperatura citada anteriormente pode-se perceber uma alteração nas curvas entre o padrão e a formulação 3. Este evento muito provavelmente possa ter envolvimento com o processo de desidroxilação da nanoboemita conforme citado no ensaio de análise termogravimétrica. Até este ponto as duas formulações apresentavam certa similaridade. Após este evento, ao chegarmos na temperatura de 800 °C verificamos uma grande diferença em relação à absorção de energia térmica entre as duas composições (formulação 3 absorveu 26,24% a mais de calor em relação ao padrão).

Conforme Navarro, Albaro e Fuster (1985), a partir desta temperatura já existiria o início da formação de alguma de fase vítrea decorrente de fontes como o óxido de ferro e carbonatos. Também logo adiante à 990 °C, com a decomposição da metacaulinita existe a liberação de sílica amorfa muito reativa auxiliando muito provavelmente na formação de líquido eutético advindo primeiramente de feldspatos potássicos (ortoclásios). Se estivermos utilizando somente feldspatos sódicos este líquido eutético pode ter um leve retardo e se formar a partir de 1050 °C.

Já mais para o final da curva DSC ocorre o pico endotérmico para a formulação padrão em 1174 °C e a 1192 °C para a formulação 3. A diferença de fluxo térmico chega a marca significativa de 34,60%. Uma disparidade de 18 °C. Visto que as composições são próximas em relação aos conteúdos de matérias-primas básicas, restou considerar que esta diferenciação tenha advindo do comportamento térmico decorrente da decomposição da nanoboemita para as aluminas de transição até chegarmos na fase α deste mesmo material muito estável termodinamicamente conforme bibliografia já apresentada. Este retardo no pico de máxima absorção de energia reforçou inclusive o que foi descrito anteriormente em relação ao comparativo do diagrama de greseificação entre as formulações padrão e 3.

Mesmo utilizando-se de fornos com diferentes estruturas e taxas de aquecimento, as semelhanças existiram. No diagrama de greseificação inclusive houve também uma diferenciação em relação a máxima densificação de 10 °C, demonstrando que houve propensão para que o estágio final da sinterização em porcelanatos ocorresse mais adiante. Nestas temperaturas (muito próximas a 1200 °C) este pico máximo endotérmico ocorre muito provavelmente devido a intensa formação de fase vítrea promovida pelo processo de sinterização por fluxo viscoso em porcelanatos (Bernardin *et al.*, 2006). Ambas formulações estudadas contêm componentes que formam eutéticos durante a sinterização, denominando e ocasionando tal formação de fase. Os autores Zanelli *et al.* (2004) também corroboram neste sentido.

Uma outra forma de avaliar comparativamente o comportamento e a cinética da sinterização por fluxo viscoso das duas massas durante o aquecimento foi através da determinação da energia de ativação, obtida através dos dados de dilatometria e descrito no procedimento experimental. Desta forma buscou-se com esta análise estimar a barreira energética presente nas duas formulações de massa estudadas. Conforme Navarro (1991) a energia térmica aplicada a sistemas vítreos, a partir de um nível de aquecimento, tende a gerar rupturas nas ligações mais fracas (quebra das ligações interatômicas), promovendo a fragmentação parcial do retículo e diminuindo a viscosidade.

Embora a viscosidade não tenha sido tema de estudo neste trabalho; a evolução da viscosidade (η) descrita pelo mesmo autor pode ser descrita em função da temperatura. Para intervalos de temperatura reduzidos, a viscosidade de um vidro

se estabelece em função da temperatura (T) e pode ser ajustada à equação de *Arrhenius* (Equação 32):

$$\eta = A \exp E/(RT) \quad (32)$$

Onde A (fator de frequência) e (energia de ativação do fluxo viscoso) são constantes que dependem da composição química do vidro, e R é a constante dos gases (Navarro, 1991).

Ressalvas podem ser realizadas em relação a estas colocações pois obviamente estamos comparando sistemas vítreos com a microestrutura de um porcelanato. Entretanto conforme Zanelli *et al.* (2011), tornam-se importante buscar agregar conhecimento em relação a cinética de sinterização de porcelanatos já que trabalhos neste sentido são muito escassos. Este, portanto foi também um dos objetivos para a realização destas verificações.

Outro autor Baccarin (2022), também comenta que a energia de ativação (E_a) é influenciada pela composição química do fluxo viscoso e varia com a temperatura. Em sua tese com foco na avaliação de simulações termodinâmicas químicas em formulações cerâmicas triaxiais, indica que o aquecimento decorrente da energia térmica aplicada a estes sistemas, gera rupturas nas ligações. Sendo que a coesão reticular pode ser mantida fundamentalmente pela presença de oxigênios ponteantes.

Com o efeito das fortes vibrações moleculares, características de elevadas temperaturas, os principais mecanismos que influenciam a viscosidade a altas temperaturas são: a intensidade das ligações, naturalmente influenciada por sua composição química, e o grau de fragmentação do retículo vítreo (Navarro, 1991).

Após esta explanação podemos observar na Tabela 37 e no gráfico da Figura 99 a respectiva energia de ativação em relação as temperaturas analisadas.

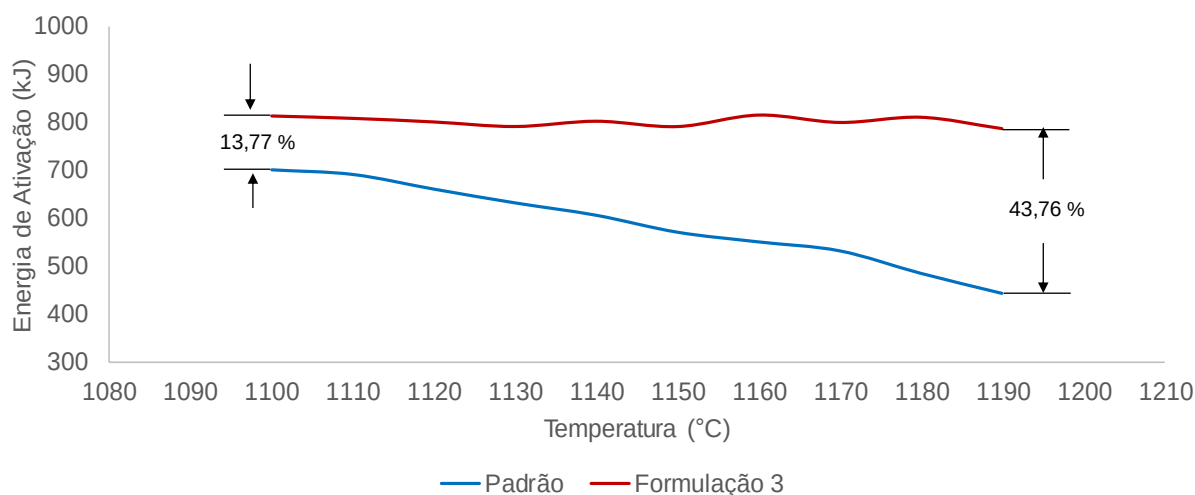
Tabela 37 - Temperatura x energia de ativação das formulações Padrão e 3.

Temperatura	Ea Padrão		Ea Formulação 3	
	(kJ/mol)	R ²	(kJ/mol)	R ²
1100 °C	701	83,7	813	93,4
1110 °C	691	91,6	808	94,5
1120 °C	660	93,3	800	96,2
1130 °C	632	94,6	791	97,5
1140 °C	606	95,6	802	97,5
1150 °C	570	95,2	791	98,5
1160 °C	550	96,0	815	99,4
1170 °C	531	96,7	799	99,8
1180 °C	484	95,0	811	99,8
1190 °C	442	93,3	786	99,7
1200 °C	-	-	723	98,5

Sendo: Ea = energia de ativação. Para a faixa de temperatura de 1100 a 1200°C foi calculado o R² derivado da equação de regressão linear das taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 99 - Energia de ativação das formulações Padrão e 3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A faixa de temperatura (de 1100 °C a 1200 °C) foi justamente escolhida por representar a fase final do segundo estágio de sinterização de porcelanatos. Estas temperaturas inclusive foram confirmadas pelo ensaio de diagrama de greseificação em capítulo anterior. Nesta faixa de temperatura podemos obter a densificação máxima do produto e o acabamento do processo de sinterização do material.

Procedimentos acima desta linha podem acarretar ao porcelanato, conforme já mencionado nesta tese, o efeito de expansão térmica (inchamento excessivo), trazendo efeito deletério inclusive sobre a deformação piropoplástica. Novamente ressalta-se o caráter exploratório desta pesquisa e a busca de novas ferramentas para o melhor controle da deformação piropoplástica.

Sendo que neste caso a proposição ocorreu para o segundo estágio da deformação. Observa-se no gráfico da Figura 99 que a diferença inicial (temperatura 1100 °C) em relação à energia de ativação foi de 13,77% e na temperatura de 1190 °C a discrepância foi de 46,77%. Inclusive um ponto interessante de ser avaliado. Para a condição padrão a medição da dilatométrica em 1200 °C nas três taxas de aquecimento, não pode ser medida, pois os corpos de prova já não tinham esta condição, tamanho era o grau de sinterização e inchamento do material. Esta situação ratifica o maior grau de expansão térmica obtido na formulação padrão quando da realização do ensaio de diagrama de greseificação.

Em resumo, a medição da energia de ativação presume fazer sentido com os outros ensaios térmicos realizados (diagrama de greseificação e calorimetria exploratória diferencial). É possível supor que houve uma espécie de maior barreira energética na formulação 3 quando comparada a formulação padrão. Este efeito parece, portanto, ter contribuído com a redução da deformação piropoplástica. Mesmo assim quando a densificação máxima aconteceu demonstrou ser intensa e mais estável pelo fato do menor índice de inchamento verificado no ensaio de diagrama de greseificação entre a formulação 3 e padrão. Para corroborar neste ponto, resultados do teste Tukey e gráficos de superfície de contorno mostraram claramente esta situação ao comprovarmos que obtivemos um autêntico porcelanato conforme a norma técnica ABNT ISO 10545.

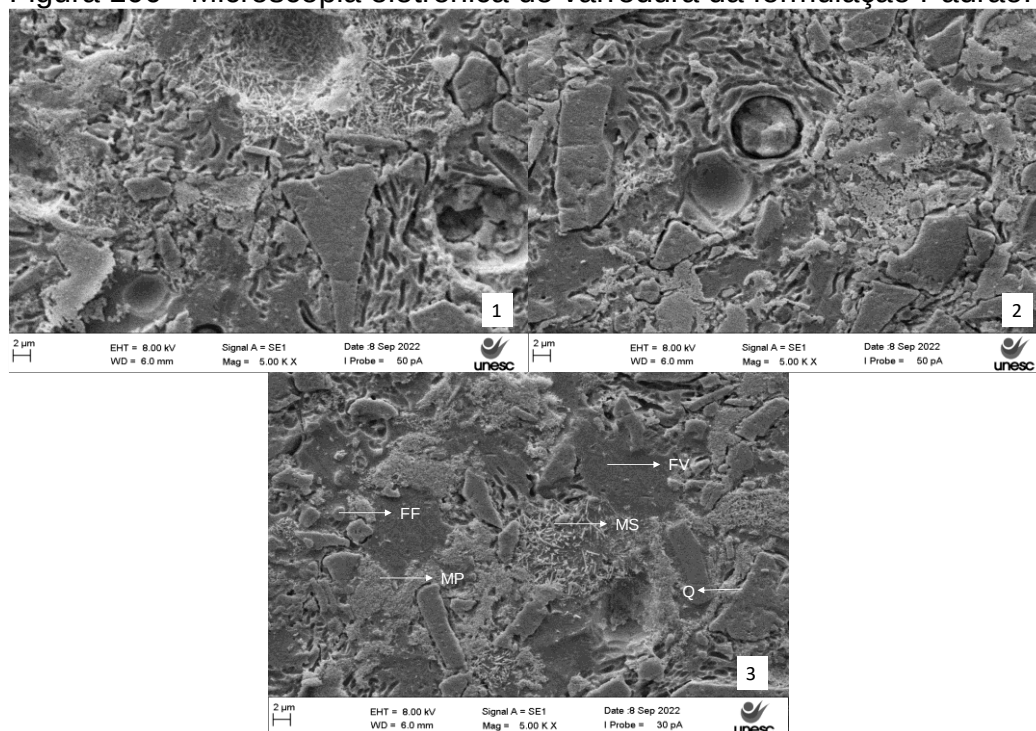
A composição química e energia de ativação mais próximas das duas formulações estudadas neste trabalho apresenta-se na escassa literatura a respeito, e foi publicada por Zanelli *et. al* (2004). O autor informa em seus resultados que a energia de ativação do fluxo viscoso próximo a temperatura de 1200 °C a partir de massas de porcelanato e calculadas pelo método de *Arrhenius*, oscila entre 656,9 kJ/mol a 945,6 kJ/mol para composições mais ricas em feldspatos sódicos, e entre 297,1 a 393,3 kJ/mol para formulações de maior percentual de feldspatos potássicos. Sendo que os resultados obtidos nesta tese expressaram valores entre 442 a 815

kJ/mol para toda a amplitude de temperaturas e formulações avaliadas. Apresentam também maior conteúdo de feldspatos sódicos e, portanto, estão condizentes com as informações relatadas pelo último autor de referência.

6.3.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

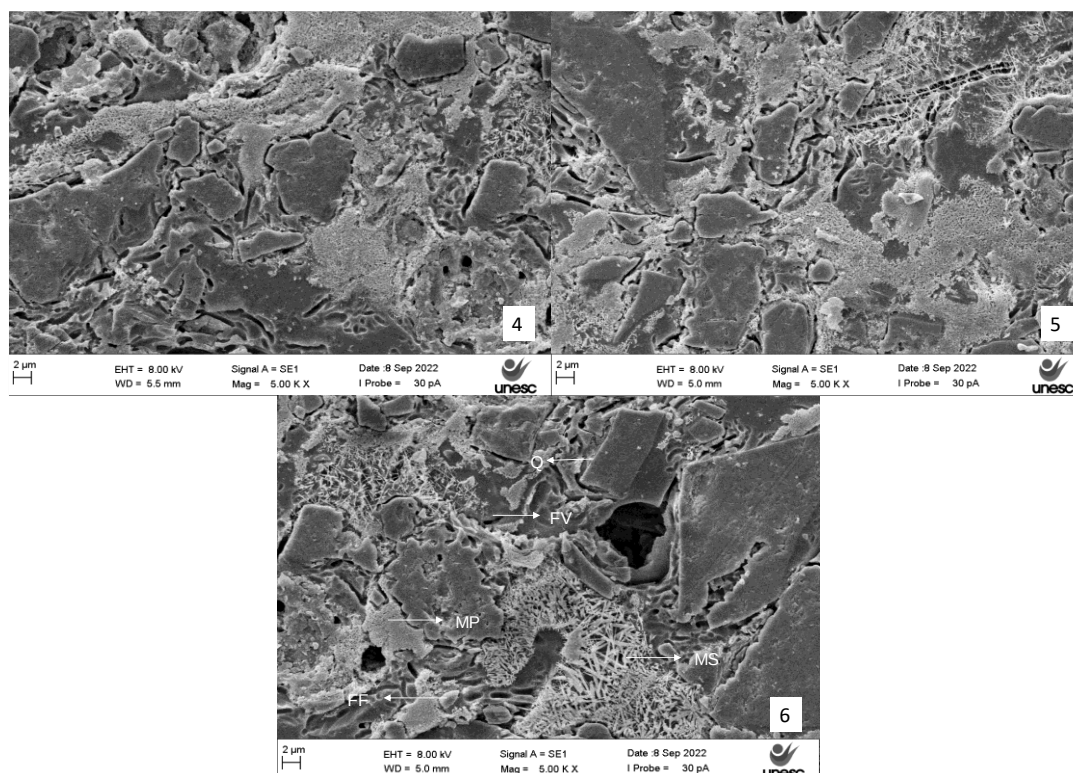
As microscopias obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura para as duas massas de porcelanato (Padrão e formulação 3) na condição de trabalho industrial (1238°C e ciclo de 33 minutos) estão apresentadas nas Figuras 100 e 101 respectivamente. Sendo que os corpos de prova utilizados para tal ensaio foram fragmentados em formato 2 x 2 cm a partir de uma peça 60x60 cm polida e obtida através de processamento industrial em uma máquina de polimento formada por um conjunto de dois calibradores e mais 60 cabeças sequenciadas em linha reta. Para cada formulação foram extraídas 3 imagens de igual resolução, com o objetivo de comprovação das estruturas formadas e anteriormente expostas na difração de raios X.

Figura 100 - Microscopia eletrônica de varredura da formulação Padrão.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 101 - Microscopia eletrônica de varredura da formulação 3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

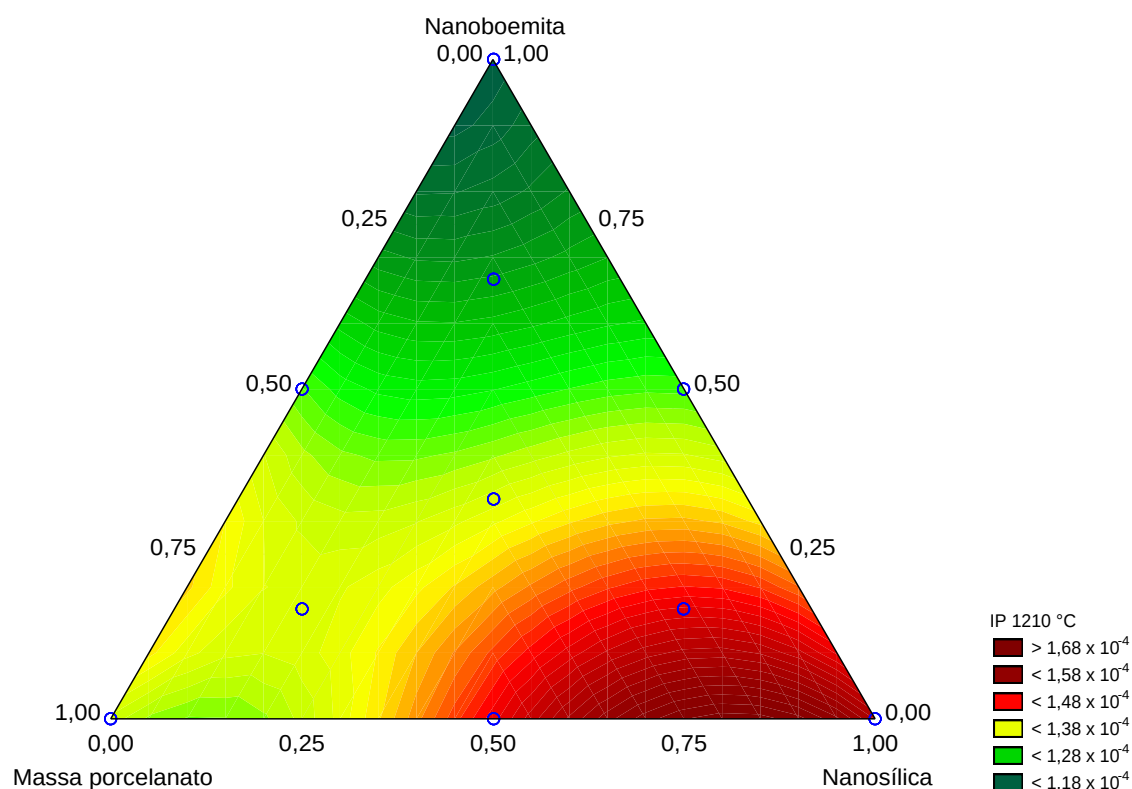
Ao avaliarmos as imagens da formulação padrão na Figura 100 (número 3) e Figura 101 (número 6) da formulação 3, observamos em evidência as seguintes estruturas formadas: Fase vítrea (FV), quartzo (Q), mulita primária (MP) e secundária (MS), sendo que no DRX aparece somente como mulita e feldspatos não fundidos (FF). Estas microestruturas são típicas de um porcelanato, ou seja, matriz vítrea, partículas dispersas na matriz, poros e algumas regiões de desprendimento de partículas decorrentes do processo de polimento (De Noni, 2007). Reforça também o que outros autores Dondi, Raimondo e Zanelli (2003) já mencionaram quando se analisa uma composição de massa de porcelanato que passou por um processo de sinterização por fluxo viscoso.

6.3.9 Análise de custos

Ao avaliarmos as condições de custo da formulação de massa 3 em relação ao padrão foi utilizado também o auxílio da curva de nível do índice de piroplasticidade à 1210 °C obtida na fase 2 desta pesquisa. Observa-se desta forma que ainda ficam interessantes de serem avaliadas as formulações 5 e 10 selecionadas entre as 3

melhores formulações em relação a piroplasticidade na fase 2 desta pesquisa. Novamente o fator R^2 para a propriedade índice de piroplasticidade avaliada pelo modelo cúbico (*software statistica*) foi levado em consideração. O ajuste dos resultados observados, dado pelo fator R^2 foi de 0,98 é considerado de excelência para esta propriedade cerâmica. Torna assim, as considerações mais consistentes para quaisquer sequenciamentos do trabalho a nível industrial. Na sequência na Figura 102, segue o resultado do referido gráfico.

Figura 102 - Curva de nível do índice de deformação piroplástica 1210 °C para análise de custos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Outro ponto de análise interessante, foi o fato de considerar o custo de 3 (três) formulações de massa consolidadas no mercado como referência para as proposições efetuadas além do próprio padrão sem à adição de nanomateriais. Estes custos foram auferidos pela experimentação de mercado do doutorando no decorrer de sua trajetória profissional, e buscaram refletir da forma mais fidedigna possível os custos relativos das composições de massas de porcelanatos. Os mesmos são demonstrados em R\$/m² na Tabela 38.

Na sequência foram expostos os custos da formulação 3, 10 e 5 (ordem decrescente de custo). Situação pertinente como lembrança, é também a especificação de uso (grandes formatos de espessuras reduzidas para o uso em fachadas ventiladas) reportada desde o início do trabalho como um dos pontos cruciais em relação a justificativa desta pesquisa. Este nicho de mercado é exigente e dispense recursos para obter o alto padrão, estética e qualidade em suas obras.

Desta forma é onde mais se justifica os custos em exposição. Obviamente podem existir outros clientes com as mesmas necessidades sendo que o destino final não seja a fachada ventilada. Desta forma cada usuário irá definir as questões de custo x desempenho almejado para a sua obra. Outra postura adotada no decorrer da pesquisa, foi que de uma antecipação advinda do próprio doutorando e fornecedor do insumo, para que fosse obtido um contratipo da nanoboemita em melhores condições de custo. Sendo assim todos os demonstrativos de custo estão discriminados na referida Tabela 38.

Tabela 38 - Custo das formulações.

Formulações	Custos (R\$/m ²)
Formulação padrão	6 < e < 60
Formulação referência de mercado 1	
Formulação referência de mercado 2	
Formulação referência de mercado 3	
Formulação 3 - Nanoboemita padrão adição de 5%	60 < e < 81
Formulação 10 - Nanoboemita padrão 3,33% + 0,83% nanosílica	41 < e < 55
Formulação 5 - Nanoboemita padrão adição de 2,5%	31 < e < 41
Formulação 3 - Nanoboemita contratipo adição de 5%	25 < e < 31
Formulação 10 - Nanoboemita contratipo 3,33% + 0,83% nanosílica	19 < e < 25
Formulação 5 - Nanoboemita contratipo adição de 2,5%	6 < e < 19

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

O custo da formulação 3 com a adição de nanoboemita padrão realmente está um pouco acima das formulações de mercado. Entretanto, fato muito importante a salientar, é que todas as demais condições apresentam-se dentro dos custos das formulações que são referência de mercado, evidenciando viabilidade técnica e

financeira quando da utilização de nanomateriais na composição de massa de porcelanato.

Sendo assim complementa-se a justificativa do trabalho com esta análise de custo das formulações de massa de porcelanato com adição de nanomateriais. Fica claro que existe a partir das análises realizadas, uma ferramenta técnica para a redução do índice de piroplasticidade das composições de massa de porcelanato com viabilidade financeira.

6.3.10 Conclusões parciais

Com a finalização da etapa industrial nesta fase da pesquisa foi possível realizar algumas considerações a respeito do efeito da adição de nanoboemita a massa de porcelanato partindo da análise dos resultados obtidos:

- Com relação ao desempenho de processo considera-se que os resultados operacionais de moagem da formulação 3 em relação a formulação padrão, obteve bons resultados em relação a caracterização operacional no que tange valores como: tempo de moagem, resíduo, escoamento e densidade final da barbotina. Todos ficaram dentro dos padrões desejáveis de processamento.
- As condições de distribuição granulométrica de partículas apresentaram a mesma tendência dos resultados operacionais da etapa de moagem, com a peculiaridade do aumento da área superficial específica verificada pelo ensaio específico. O aumento foi de 42,43% quando comparada a formulação 3 com a formulação padrão. Este acréscimo foi relacionado com a adição de nanoboemita à formulação 3.
- O comparativo do teste Tukey para a propriedade de densidade a aparente a seco entre a etapa de laboratório x produção, demonstrou que os efeitos obtidos não foram somente devido à adição de nanoboemita na formulação, mas também muito associados com as condições de processamento (granulação x atomização), além da própria condição de pressão de compactação e tipos de equipamentos utilizados na etapa de prensagem. Deve-se levar em consideração, portanto que este desempenho foi influenciado

de maneira significativa pelas rotas de processamento utilizadas neste trabalho.

- Já em relação as propriedades pós queima, o efeito da adição da nanoboemita na massa demonstrou ser mais robusto do que as condições operacionais de processo realizadas nesta pesquisa. Em todos os resultados verificados no teste Tukey, foi obtido um bom grau de replicabilidade entre a produção e o laboratório quando avaliada hipótese nula (não verdadeira) e a consequente diferenciação das as médias amostrais entre as duas fases da pesquisa.
- Resultados em relação a deformação piroplástica foram melhores nas temperaturas examinadas de 1190 °C, 1200 °C e 1210 °C. Perfilando desempenhos superiores em relação a esta característica. Os valores médios foram de: 13,6%, 21,4% e 23,8% respectivamente quando comparada a formulação 3 em relação a formulação padrão. Resultado considerado significativo para as condições de processamento industrial utilizados.
- Após a exposição do ensaio de difração de raios x ficou mais evidente a intensa formação de fase vítrea e uma das considerações mais relevantes deste estudo ao inferir que a condição formadora de rede pelo caráter anfótero do alumínio, tenha tornado mais estável e resistente a formulação 3 em relação a deformação piroplástica quando comparada com a formulação padrão.
- Esta condição de maior robustez foi comprovada pela sequência dos ensaios de diagrama de greseificação, calorimetria exploratória diferencial e energia de ativação.
- Sendo que o diagrama de greseificação apresentou um resultado de densificação máxima 10 °C superior quando compara-se as mesma formulações.
- Considerando o desempenho da calorimetria exploratória diferencial o resultado foi de até 34,6% maior quando comparada a energia absorvida da formulação 3 em relação a formulação padrão no máximo pico endotérmico.

- O resultado da energia de ativação demonstrou um aumento da barreira energética de até 43,76% quando avaliada a temperatura de 1190 °C para a formulação 3 em relação a formulação padrão. Estes resultados reforçam a teoria que obteve-se nesta fase do trabalho uma atuação no estágio 2 da sinterização do porcelanato propiciando uma maior resistência à deformação pirolástica do revestimento cerâmico estudado.

7 CONCLUSÃO

O efeito da adição de nanopartículas de sílica e boemita foi estudado neste trabalho com o objetivo de verificar suas influências na deformação pirolástica de uma massa de gres porcelanato. Foi pretendido nos objetivos iniciais deste estudo uma nova opção para redução da deformação pirolástica nesta tipologia de produto. Propriedades físico-químicas foram verificadas nas formulações de massa propostas pelo planejamento experimental. Ferramentas estatísticas foram utilizadas para que os resultados pudessem ser comentados com maior propriedade científica. Após a finalização dos ensaios da etapa laboratorial e industrial do presente trabalho, as seguintes conclusões podem ser expostas:

- Foi verificado que a propriedade de deformação pirolástica em porcelanatos foi em grande parte afetada pelas características da fase líquida formada, mediante à adição de nanoboemita a massa de porcelanato.
- Considera-se também que não é possível avaliar a característica de deformação pirolástica em porcelanatos através da investigação de fatores isolados. Foi verificado por exemplo que o maior volume de fase líquida formada nas formulações avaliadas das fases 2 e 3 desta pesquisa, não apresentaram correlação direta com o índice de pirolasticidade final do produto.
- Outra informação que atesta esta condição, foi que as avaliações de densidade aparente a seco, densidade aparente a queimado e suas correlações, não proporcionaram por si próprias circunstâncias para afirmar efeitos positivos ou negativos na deformação pirolástica do material.

- Não houve constatação de maior formação de mulita quando adicionada à nanosílica em combinação com a nanoboemita, nem quando esta última matéria prima foi adicionada em caráter exclusivo à formulação de massa. Resultados podem ser explicados pelas condições de ciclos de queima utilizados em processamento de porcelanatos.
- A nanosílica individualmente quando adicionada a formulação de massa piorou o comportamento da deformação piropiástica independente das condições de outras propriedades como: densidade aparente a seco, retração de queima, absorção de água e densidade a aparente a queimado.
- Foi possível observar que os resultados obtidos em laboratório foram compatíveis com as condições de processamento industrial através do emprego do tratamento estatístico específico exposto nesta pesquisa. Considera-se, portanto, que está também foi uma grande resposta apresentada por esta tese.
- O aumento da área superficial específica proporcionada pela adição de nanopartículas de boemita na formulação de massa escolhida para atuar em produção, entende-se que desempenhou papel fundamental e equilibrado na proposta de uma nova ferramenta para o melhor controle e redução da deformação piropiástica em porcelanatos. O resultado do ensaio na temperatura máxima avaliada em laboratório (1210 °C) e que buscou representar com autenticidade a temperatura de queima da operação industrial, diminui a deformação piropiástica em até 23,8% (valor médio).
- Outras propriedades finais analisadas ratificam isso, pois foram atingidas em sua plenitude como é o caso da absorção de água que define ou não se estamos trabalhando com um autêntico porcelanato, além de uma maior densificação do produto pós queima. Fato especificamente correlacionável com a maior quantidade de fase vítrea formada.

- Ensaios térmicos realizados também refletiram que os aspectos intrínsecos de maior estabilidade termodinâmica da nanoboemita contribuíram para uma formação de maior barreira energética no sentido de evitar que o material evoluísse para um grau de sinterização antecipado causando assim uma maior deformação pirolástica como visto na formulação padrão analisada por este estudo. É possível avaliar, portanto que a nanoboemita trouxe uma melhor manipulação da formulação e atuou como uma espécie de agente regulador da deformação pirolástica quando utilizada na sinterização da massa do porcelanato.

- Finaliza-se assim este trabalho ao atingirmos os objetivos iniciais propostos. Sabendo-se que o estado da arte no controle da deformação pirolástica em porcelanatos é complexo, mas extremamente necessário devido as demandas de mercado e processamento anteriormente expostas; o aspecto exploratório e contributivo desta pesquisa aspirou também contribuir com modesta parcela na formação do conhecimento em direção a este propósito.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considera-se que os temas apontados a seguir possam contribuir com desenvolvimentos posteriores relacionados ao estudo apresentado:

- Efeitos da adição de nanoboemita e da própria nanosílica em outras propriedades do porcelanato como: resistência mecânica a flexão, colorimetria, tribologia e resistência ao manchamento visando aprimoramentos e ou novas deduções neste sentido.
- Trabalhos e estudos relacionados a síntese de nanopartículas de boemita, a partir do mercado nacional no sentido de diminuir os custos de produção para obtenção do referido material e ampliar seu uso em revestimentos cerâmicos com foco na redução da deformação piropiástica.
- Realizar composições de partida com novas adições e ou substituições de matérias primas, como por exemplo o uso metacaulim, filitos, feldspatos potássicos e nefelinas buscando verificar a potencialização ou não do uso de nanoboemita nas propriedades de deformação piropiástica do porcelanato.

REFERÊNCIAS

ABC - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Apostila sobre matérias primas. **Curso de formulação de massa**. Blumenau, Santa Catarina, 1994.

ABREU, S. F. Recursos minerais do Brasil. São Paulo, SP: **Editora E. Blucher**, 1973. 754 p. v. 2

ADAMO, I. *et al.* Na-feldspar (F) and kaolinite (K) system at high temperature: Resulting phase composition, micro-structural features and mullite-glass Gibbs energy of formation, as a function of F/K ratio and kaolinite crystallinity. **Journal of the European Ceramic Society**, Netherlands, v. 33, p. 3387-3395, 2013.

ADAMS, F. E. Ray Absorption and Diffraction - Overview. **Reference Module in Chemistry. Molecular Sciences and Chemical Engineering**. p. 365-377, 2017.

AIREY, A. C.; BIRTLES, J. F. Pyroplastic deformation of whiteware bodies. Science of whitewares. England: **American Ceramic Society**. p.225–234, 1996.

AKSAY, I. A; PASK, I.; PASK, J. A. Stable and Metastable Equilibria in the System SiO₂-Al₂O₃. **Jornal of the American Ceramic Society**, United States, v. 58, n.11-12, 507-512, 2012.

ALVES, A. C. Estudo da Obtenção e Caracterização de Alumina α Nanoparticulada via Síntese Química e Tratamento Térmico Convencional. Dissertação (mestrado em engenharia e tecnologia espaciais/ciência e tecnologia de materiais e sensores) – **Instituto Nacionais de Pesquisas Espaciais**, São José do Campos, 2017.

AMORÓS, J.L.A. Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte III: Variáveis do Processo de Compactação. **Cerâmica Industrial**, v.6, n. 3, p. 27-33, 2001.

AMORÓS. J.L, M.J. Orts, J. García-Ten, *et. al.*, **J. Eur. Ceram. Soc.** 27(2007) 2295-2301.

ANFACER – Associação dos Fabricantes de Cerâmica de Revestimento. **Números do Setor Cerâmico**, 2021.

ASKELAND, D. R; FULAY, P.P.; WRIGHT, W.J. The Science and Engineering of Materials. 6. ed. USA: **Editora Cengage Learning**, 2011. 949p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 13006:2020**. Placas cerâmicas — Definições, classificação, características e marcação. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 10545: Informação e documentação: Referências**. Rio de Janeiro, p. 59. 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **ABNT NBR ISO 10545-3:2020**. Determinação da absorção de água, porosidade aparente, densidade relativa aparente e densidade aparente. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 10545-4:2020**. Determinação da resistência mecânica a flexão e carga de ruptura. 2020.

AYDIN, T.; KARA, A. Effect of spodumene addition on pyroplastic deformation of porcelain stoneware. **Journal of Ceramic Processing Research**, South Korea, v. 15, p. 486-491, 2014.

BAGWE, R. P., HILLIARD, L. R., TAN, W. Surface Modification of Silica Nanoparticles to Reduce Aggregation and Nonspecific Binding. **Langmuir**, 22, p.4357-4362, 2006.

BARBA, A. *et al.* Materias primas para la fabricacion de suportes de baldosas ceramicas. 2. ed. Castellon, Espana: **Instituto de Tecnologia Ceramica**, 2002, 291p.

BARBIERI, L. *et al.* Glass-Ceramics as tile glazes. In: MANFREDINI, T.; PELLACANI, G.C.; RINCÓN, J.M. Glass-Ceramic Materials – Fundamentals and Applications. **Modena, Mucchi Editore**, 1997. p. 201-211

BACCARIN, L.I.P. **Avaliação de simulações termodinâmicas químicas para formulações de cerâmicas triaxiais e do uso de resíduo de vidro como fundente**. Tese de Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais – UFRGS, Porto Alegre, 2022.

CONTARTESI, F. **Contribuição para a melhoria no desempenho ambiental de porcelanatos: Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) e o uso de fundentes enérgicos**. Tese Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, São Carlos, 2019.

BARSOUM, M. Fundamentals of ceramics. 2. ed. London: **IOP**, 2003. 603p.

BELNOU, F. *et al.* Nanosized alumina from boehmite additions in alumina porcelain: 1. Effect on reactivity and mullitisation. **Ceramics International**, United kingdom, v. 30, n. 6, p. 883–892, 2004.

BELL, N. S; SCHENDEL, M. E; PIECH, M., Rheological properties of nanopowder alumina coated. **Journal of Colloid and Interface Science**, United States,v. 287, p. 94–106, 2005.

BERGNA, H. E.; ROBERTS, W. O. Colloidal Silica: Fundamentals and applications. **CRC Press**, 2006.

BERNARDIN, A. M.; MEDEIROS, D. S.; RIELLA, H. G. Pyroplasticity in porcelain tiles. **Materials Science and Engineering: A**, Netherlands, v. 427, n. 1–2, p. 316–319, 2006.

BERNASCONI, A. *et al.* The role of firing temperature, firing time and quartz grain size on phase-formation, thermal dilatation and water absorption in sanitary-ware vitreous bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, Netherlands, v. 31, p. 1353-1360, 2011.

BERTONE, J. F. *et al.* Hydrothermal Synthesis of Quartz Nanocrystals. **Nanoletters**, v.3, n.5, p.655-659, 2003.

BEVERIDGE, P.; DOMÉNECH, I.; PASCUAL, E. O Vidro, Técnicas de Trabalho de Forno. São Paulo: **Editorial Estampa**. 2004.

BHATTACHARJEE, S; SINGH, B. P; BESRA, L. Effect of Additives on Electrokinetic Properties of Colloidal Alumina Suspension. **Journal of Colloid and Interface Science**, United States, v. 254, n. 1, p. 95–100, Outubro, 2002.

BIFFI, G. Il Gres Porcellanato: manuale di fabbricazione e tecniche di impiego. Faenza (Italy): **Faenza Editrice**, 1997, 221 p.

BINNER, J. G. P; MCDERMOTT, A. M. In-situ acidification of electrosterically dispersed alumina suspensions: Effect of coagulant structure. **Journal of Materials Science**, Netherlands, v. 41, p. 1893-1903, 2006.

BITTENCOURT, E. L.; BENINCÁ, E. Aspectos superficiais do produto grês polido. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 7, n. 4, p. 40-46, 2002.

BRESCIANI, A; RICCI, C., 2014. Continuous compaction of ceramic slabs with integrated fastening system. **Proc. XIII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento**, QUALICER, Castellon.

BRESCIANI, A.; SPINELLI, B. Porcelain tile pyroplastic deformation during firing and post-firing variations of planarity. **CFI Ceramic Forum International**, Germany, v.89, p. E41-E45, 2012.

BRESCIANI, A.; SPINELLI, B. Deformação Piroplástica em Porcelanato Durante a Queima e Variações de Planaridade Após a Queima. **Cerâmica Industrial**. São Paulo, v. 18 , n. 4, p. 16-20, 2013.

BROWN, M. E. Introduction to Thermal Analysis. London: **Champan and Hall**, 1988. 211 p.

BROWN, M.E. Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications. 2. ed. **Kluwer Academic Publishers**, Dordrecht, The Netherlands, 2001.

BUCHTEL, A. M., CARTY, W. M., & NOIROT, M. D. Pyroplastic deformation revisited. **Ceramic Engineering & Science Proceedings**, United States, v. 25, n. 2, p. 25-42, 2004.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2016. 910p.

CAMBIER, F.; LERICHE, A. Vitrification. In: R.W. Cahn, P. Hanson, E.J. Kramer (Eds.). **Processing of Ceramics Part II**, vol 17B, VCH Basel, pp. 124–144. 1996.

CAMPBELL, C. T.; PARKER, S. C.; STARR, D. E. The effect of size-dependent nanoparticle energetics on catalyst sintering. **Science, United States**, v. 298, p. 5594, p.811-814, 2002.

CAMPOS, Alex Fabiano C. **Introdução aos Sistemas Coloidais**. Universidade de Brasília – UnB. 2017. 11 slides. Disponível em: < <http://files.alexfabiano.com/200000328-516bd5265c/Aula%20-%20Introdu%C3%A7%C3%A3o%20aos%20Sistemas%20Coloidais.pdf>>. Acesso: 18 de abr. 2019.

CAMPOSINOS, Rui de Sousa. Fachadas pressurizáveis. Congresso Construção 2007 - 3º Congresso Nacional, 17 a 19/12/07, Universidade de Coimbra, Porto: **ISEP**, Coimbra, 2007.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. New York: **Springer**, 2007. 716 p.

CARTY, W. M. Observations on the glass phase composition in porcelains. **Ceramic Engineering and Science Proceedings**, United States, v. 23, p. 79-94, 2002.

CENTRO RICERCHE CERAMICHE SITI. **La Tecnologia Ceramica**. Italia: **Grafiche Lucchini**, 1994

CESARANO, J.; AKSAY, I. A. Stability of Aqueous -Al₂O₃ Suspensions with poly(methacrylic acid) polyelectrolyte. **Journal of the American Ceramic Society**, United States, v. 71, n. 4, p. 250-55, 1988.

CHAIM, R.; MARDER, R.; ESTOURNÈS, C.; SHEN, Z. Densification and preservation of ceramic nanocrystalline character by spark plasma sintering. **Advances in Applied Ceramics**, United Kingdom, v. 111, p. 280-285, 2012.

CHAIM, R.; LEVIN, M.; SHLAYER, A.; ESTOURNÈS, C. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review. **Advances in Applied Ceramics**, United kingdom v. 107, n. 3. p. 159-169, 2013.

CHAKRAVORTY, K. A.; GHOSH, K. D. **J. Am. Ceram. Soc.** Vol. 74, p. 401, 1991.

CHAVES, M. R. M. *et al.* Biogenic modified silica as a sorbent of cadmium ions: preparation and characterization. **Environmental Technology**, United States, v. 30, p. 663, 2009.

CHRISTOPH, G. G.; CORBATO, C. E.; HOFFMANN, D. A.; TOTTENHORST, R. T. The Crystal Structure of Boehmite. **Clays Clay Miner.** 27; 81-86, 1979.

CIESLA, U.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, Netherlands, v. 27, p. 131–149, 1999.

CONCEIÇÃO, M.M.; JÚNIRO, F.V.J.; SINFRONIO, F.S.M.; SANTOS, J.C.O.; SILVA, M.C.D.; FONSECA, V.M.; SOUZA, A. G. Evaluation of isothermal kinetic of sweetener. **Journal of Thermal Analysis**, p. 79:263, 2005.

CONSERVA, L. R. D. S. *et al.* Pyroplastic deformation of porcelain stoneware tiles: Wet vs. dry processing. **Journal of the European Ceramic Society**, Netherlands, n. 37, p. 333–342, 2017.

CONTARTESI, F. **Contribuição para a melhoria no desempenho ambiental de porcelanatos: Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) e o uso de fundentes enérgicos**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – UFSCar, São Carlos, 2019.

CONTE, S. *et al.* Viscosidad a alta temperatura de pastas de gres porcelánico. Qualicer 2018 - Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. **Anais Castellón**: 2018.

CONTE, S.; ZANELLI, CHIARA.; ARDIBT, MATEO.; CRUCIANIB GIUSEPPE.; DONDI MICHELE. Phase evolution during reactive sintering by viscous flow: Disclosing the inner workings in porcelain stoneware firing. **Journal of the European Ceramic Society** 40. 1738–1752. 2020.

CORNELL, J.A. Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixture Data. 2. ed. **John Wiley & Sons**, New York, NY, 1990.

CRUZ R.C.D. *et al.* Electrical conductivity and stability of concentrated aqueous alumina suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, United States, v. 286, p. 579–588, 2005.

CULLITY, B.D. Elements of X-Ray Diffraction. Second Edition. Massachusetts: **Addison-Wesley Publishing Company, Inc.**, 1978. 555p.

CUTLER, I. B.; HENRICHSSEN, R.E. Effect of particle shape on kinetics of sintering of glass. **Journal of the American Ceramic Society**, United States, v. 51, n. 10, p. 604, 1968.

DANA, J. D. Grupo dos Feldspatos. Manual de Mineralogia, vol..2, Rio de Janeiro: **Editora ao Livro Técnico SA**, 1970. p.536-556.

DAROLT, R.D. Influência da Distribuição de Tamanho de Partículas sobre a Piroplasticidade em Porcelanato Técnico em Função do Procedimento de Moagem. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 16, n. 3, p.29-34, 2011.

Deformação pirolástica, deformação pirolástica em gres porcelanato e uso de nanosílica e nanoboemita para melhorar a deformação pirolástica 2000-2021. **Science Direct**. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: Jan. de 2022.

Deformação pirolástica, deformação pirolástica em gres porcelanato e uso de nanosílica e nanoboemita para melhorar a deformação pirolástica 2000-2021. **Qualicer**. Disponível em: <<https://www.qualicer.org/en/>> Acesso em: Jan. de 2022.

Deformação pirolástica, deformação pirolástica em gres porcelanato e uso de nanosílica e nanoboemita para melhorar a deformação pirolástica 2000-2021. **The American Ceramic Society**. Disponível em: <<https://ceramics.org/>> Acesso em: Jan. de 2022.

Deformação pirolástica, deformação pirolástica em gres porcelanato e uso de nanosílica e nanoboemita para melhorar a deformação pirolástica 2000-2021. **SciELO**. Disponível em: <<https://scielo.org/>> Acesso em: Jan. de 2022.

DE NONI, A.J. **Estudo das Propriedades Mecânicas de Porcelanato através da Avaliação de Tensões Residuais Microscópicas e Macroscópicas Originadas Durante a Etapa de Resfriamento do Ciclo de Queima**. 2007. 125 (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

DE NONI, A.J. *et al.* Effect of quartz particle size on the mechanical behaviour of porcelain tile subjected to different cooling rates. **Journal of the European Ceramic Society**, Netherlands, v. 29, n. 6, p. 1039–1046, 2009.

DELAVI, Deyse Gonzaga Gomes. **Estudo do desenvolvimento de tensões residuais macroscópicas e do comportamento à fratura de porcelanatos**. 2016.128 p. Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis, SC, 2016.

DNPM. Feldspato - Sumário Mineral periódico- Minas Gerais: **DNPM**, 2014.

DONDI, Michele. **Porcelanato Matérias-primas, Tecnologias e Inovação.**, São Paulo: Santa Gertrudes, 2009.

DONDI, M.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles. In: PROCEEDINGS SINTERING 2003 International Conference on the Science, Technology & Applications of Sintering, September 15 - 17, Penn State University. Pennsylvania: **The Materials Research Institute and The Center for Innovative Sintered Products**, 2003.

DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P.C. Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. **Artliber**: São Paulo, 2006, 208p.

DUTROW, B.; KLEIN, C. Manual de Ciências dos Minerais. 23. ed., Porto Alegre: **Bookman**, 2012.

ELIASSI, A.; RANJBAR, M. Application of Novel Gamma Alumina Nano Struture for Preparation of Dimethyl Ether From Methanol. **International Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Switzerland, v 10, nº1, p. 13- 26, 2014.

EL-NADJAR, W. *et al.* Infrared Investigation on Sufarce Properties of Alumina Obtained Using Recent Templating Routes. **Microporous and Mesoporous Materials**, Netherlands, v 158, p. 88-98, 2012.

EMILIANI, T.; EMILIANI, E. Tecnologia dei Processo Ceramici. Faenza: **Ceramurgia**. S.R.L, 1982.

ESCARDINO, A. J.L; Amorós, F.;Negre, *et al.*, **Interbrick** 5 (1989) 26-31.

EXNER, H. E.; MÜLLER, C. Particle Rearrangement and Pore Space Coarsening During Solid-State Sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, United States, v. 92, n. 7, p. 1384-1390, 2009.

EXNER, H. E.; PETZOW, G. Shrinkage and rearrangement during sintering of glass spheres. In: International Conference on Sintering and Related Phenomena, 4, 1975, South Bend (EUA). New York: **Plenum Press**, 1975. p. 281-293.

FANG, Z. Z.; WANG, H. Densification and grain growth during sintering of nanosized particles. **International Materials Reviews**, v. 53, n. 6, p. 326-352, 2008.

FARAHMANDJOU, M.; GOLABIYAN, N. Solution Combustion Preparation of Nano-Al₂O₃: Synthesis and Characterization. **Trans. Phenom. Nano Micro Sales**, v 3, nº 2, p. 100-105, 2015.

FARIAS, T. M. B. **Estudo das Propriedades termoluminescentes e de Absorção Ótica de oito Variedades de Quartzo**. 81f. 2008.tese (doutorado em ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

FELDHEIN, D. L.; FOSS, C. A. Jr. Metal Particles: Synthesis, Characterization and Applications. Nova Iorque: **Marcel Dekker**, 2002. 352 p.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. D. C. Nanotechnology: general aspects and potential applications in catalysis. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.

FRENKEL, J. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. **Journal of Physics** (USSR), United States, v. 9, n. 5, p.385, 1945.

GALLO, J. **Estabilidade de suspensões aquosas de alumina alfa**. 2003. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

GALWEY, A.K.; BROWN, M.E. Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified. **Thermochimica Acta**, v.386, p.91-98, 2002.

GAN, Z. *et al.* Morphological Control of Mesoporous Alumina Nanostructures via Template-free Solvothermal Synthesis. **Materials Letter**, Netherlands, v 61, p. 3758-3761, 2007.

GERMAN, R. M. Solid-state sintering fundamentals. In: Sintering theory and practice. New York: **John Wiley & Sons**, 1996, p.67-306.

GEROTTO, M. V. *et al.* Utilização de caulim e meta-caulim em substituição à microssílica em concretos refratários aluminosos auto-escoantes. **Cerâmica**, São Paulo. v. 46, n. 300, p. 200–209, 2000.

GLEITER, H. Nanocrystalline materials. **Progress in Materials Science**, United Kingdom, v. 33, n. 4, p. 223-315, 1989.

GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica-parte II. **Cerâmica**, v. 34, p. 163-164, 1988.

GOMES, C. F. Argilas – o que são e para que servem. Lisboa, **Fundação Calouste Gulbenkian**, 1986. 457 p.

GOMES, C. F. *et al.* Disponibilidade de silício para a cultura do arroz, em função de fontes, tempo de incubação e classes de solo. **Pesquisa Agropecuária Tropical**. Goiânia, v. 41, n. 4, p. 531–538, 2011.

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. Silica and its peculiarities. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p. 1018–1038, 1 jul. 2018.

GRIM, R. E. Clay Mineralogy. New York: **McGraw-Hill**. 1958. 384 p. (Geological Science Series).

GROZA, J. R.; DOWDING, R. J. Nanoparticulate Materials Densification. **Nanostructured Materials**, United Kingdom, v. 7, n. 7, p. 749-768, 1996.

GU, Q. *et al.* Low-temperature sintering and enhanced dielectric properties of alkali niobate ceramics prepared from solvothermally synthesized nanopowders. **Ceramics International**, United Kingdom, v. 43, n. 1, p. 1135-1144, 2017.

GUALTIERI, A. F. Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld–RIR method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, n. 2, p. 267–278, 2000.

GUALTIERI, A. F. Thermal Behavior of the Raw Materials Forming Porcelain Stoneware Mixtures by Combined Optical and In Situ X-Ray Dilatometry. **Journal of the American Ceramic Society**, United states, v. 90, p. 1222-1231, 2007.

GUALTIERI, A. F., RIVA, V., BRESCIANI, A., MARETTI, S., TAMBURINI, M., VIANI, A., Accuracy in quantitative phase analysis of mixtures with large amorphous contents. The case of stoneware ceramics and bricks, **Journal of Applied Crystallography**, 835-846, 2014.

HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, M. Y. *et al.* Efeito da Substituição do Feldspato por Filito sobre a Deformação Piroplástica de Massas de Porcelanato Esmaltado. **Cerâmica industrial**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 15–19, 2019.

HERRING, Conyers. Effect of change of scale on sintering phenomena. **Journal of Applied Physics**, United States, v. 21, n. 4, p. 301-303, 1950.

HOBBSAW, E. Era dos extremos: O breve século XX. São Paulo: **Cia. das letras**, 1995.

HOCHLA, M. F.; Lower, S. K.; Maurice, P. A.; Penn, R. L.; Sahai, N.; Sparks, D. L.; Twining, B. S.; **Science** (80-.). 2008, 319, 1631.

HORSZCZARUK, E.; MIJOWSKA, E.; CENDROWSKI, K.; MIJOWSKA, S.; SIKORA, P. "Effect of incorporation route on dispersion of mesoporous sílica nanospheres in cement mortar", **Constr. Build. Mater.**, v. 66, (2014), pp. 418 – 421.

HUCKEL, W. Structural Chemistry of Inorganic Compounds. New York: **Elsevier**, 1951. p. 675-960.

HUNTER R.J. Zeta Potential in Colloid Science. London, UK: **Academic Press**, 1981.

ILER, R. K., The Chemistry of Silica. Nova Iorque: **John Wiley & Sons**, 1979. 867p.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Revista Cerâmica**, v. 26, p. 17-24, 1980.

ISO 13006:1998 (E). Ceramic Tiles – **Definitions, Classification, Characteristics and Marking**. 1998.

ISO/TS 27687:2008(en) **Nanotechnologies — Terminology and definitions for nano-objects** — Nanoparticle, nanofibre and nanoplate, 2008.

ISO/TS 80004-1:2010(en) **Nanotechnologies — Vocabulary — Part 1: Core terms**, 2010.

JEREMIAS, F. T. S. A. A. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Nova Lisboa. 1991. 222 p.

KANG, Suk-Joong L. Sintering: densification, grain growth, and microstructure. New York, USA: **Elsevier**, 2005. 265 p.

KANTERS, J.; EISELE, U.; RÖDEL, J. Effect of initial grain size on sintering trajectories. **Acta materialia**, United Kingdom, v. 48, n. 6, p. 1239-1246, 2000.

KESSLER, K. L. C. Colloidal dispersion and rheology study of nanoparticles. **Journal of Materials Science**, Netherlands, v. 41, n. 15, p. 5613–5618, 2007.

KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. Encyclopedia of Chemical Technology. v.2. 3. ed. New York: **John Wiley & Sons**, 1978. v.84.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K. UHLMANN, D. R. Introduction to Ceramics, USA: **John Wiley e Sons Inc.**, 1976.

KINGERY, W. D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase theory. **Journal of Applied Physics**, United States, v.30, n.3, p.301-306, 1959.

KLEIN, C.; HURLBUT, C. S.; DWIGHT, J. Manual of mineralogy. 21 ed. New York: **Wiley**, 1993. 456 p.

KUO, K. K. (1986). *Principles of Combustion*, New York, Jonh Wiley&Sons, 809 p.
LEE, W.E. *et al.* Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. **Journal Of The European Ceramic Society**, United Kingdom, v. 28, p.465-471, 2007.

LEONELLI, C.; MANFREDINI, T. Vidrados Vitrocerâmicos para Queima Rápida. **Cerâmica Industrial**, Criciúma, v. 1, n. 3, p. 31-34, jul/ago. 1996.

LEONELLI, C. *et al.* Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach. **Journal of the European Ceramic Society**, Netherlands, v. 21, p. 785-793, 2001.

LIRA H. L.; Neves G. A. Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Portugal, v. 83, p.110-117, 2013.

LU, H. Y.*et al.* Acicular mullite crystals in vitrified kaolin. **Journal of the American Ceramic Society**, United states, v. 87, n. 10, p. 1843-1847, 2004.

LU, J. *et al.* Effect of alumina source on the densification, phase evolution, and strengthening of sintered mullite-based ceramics from milled coal fly ash. **Construction and Building Materials**, United Kingdom, v. 229, p. 116851, 2019.

LUNDIN, S. T. Microstructure of porcelain. In: Microstructure of Ceramic Materials. **Proceedings of a Symposium, National Bureau of Standards Miscellaneous Publication 257**, 1964.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. Caulim. Rochas & minerais industriais: usos e especificações. Rio de Janeiro: **CETEM/MCT**, 2005, p. 231-262.

LYNCH, C. T. **Practical handbook of materials science**. Boca Raton, 1989. 636p.

MACÊDO, M. I.; BERTRAN, C. A.; OSAWA, C. C. Kinetics of the α -alumina phase transformation by quantitative X-ray diffraction. **Journal of Materials Science**, Netherlands, v. 42, n. 8, p. 2830-2836, 2007.

MACHADO, C. T. T.; ARAÚJO, A. P. Nutrição Mineral de Plantas. Lavras: **UFLA/FAEPE**, 2006.

MACHADO, F. B.*et al.* Enciclopédia Multimídia de Minerais. São Paulo: ed. **Unesp**, 2000.

MAGAGNIN, D. *et al.* Effect of kaolinite, illite and talc on the processing properties and mullite content of porcelain stoneware tiles. **Materials Science and Engineering**, Netherlands, v. A618, p. 533-539, 2014.

MANFREDINI, T.; Pellacani, G.C.; Romagnoli, M. Porcelainized Stoneware Tile. **American Ceramic Society Bulletin**, United States, v. 74, p. 76-79, 1995.

MARINONI, N. *et al.* Kinetic study of mullite growth in sanitary-ware production by in situ HT-XRPD. The influence of the filler/flux ratio. **Journal of the European Ceramic Society**, Netherlands, v. 31, p. 273-280, 2011.

MARTÍN-MÁRQUEZ, J.*et al.* Evolution with temperature of crystalline and amorphous phases in porcelain stoneware. **Journal of the American Ceramic Society**, United States, v. 92, p. 229-234, 2009.

MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, United Kingdom, v. 34, n. 8, p. 1867–1873, dez. 2008.

MASSARDO, S. B. **Nanoindentação em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio – fractografia e propriedades mecânicas**. 2011. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

MCFADYEN, P.; FAIRHURST, D. Zeta Potentials of Nanoceramic Materials - Measurement and Interpretation. **Brookhaven Instruments Corporation**, p. 173-186, 1993.

MELCHIADES, F.G; BOSCHI, A.O.;DOS SANTOS, L.R.;DONDI,M;ZANELLI, C.; PAGANELLI, M.; MERCURIO, V. El Fenómeno de la piroplasticidad em baldosa de gres porcelánico. Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento, **QUALICER**, Castellon. 2014a.

MELCHIADES, F.G. *et al.* Deformação piroplástica de porcelanatos. **Cerâmica Industrial**, Criciúma, v. 19, n. 1, p. 13-17, 2014.

MELCHIADES, F. G. Estudo comparativo entre as tecnologias via úmida e via seca para a preparação de massas de porcelanato. São Carlos, SP: **UFSCar**, 2011.

MENEGAZZO, A. P. M. *et al.* Grés Porcelanato. Parte I: Uma abordagem Mercadológica. **Cerâmica Industrial**, Criciúma, v. 5, p. 7–10, 2000.

MEYER, Chris; HAUGE, Doug. Gatan Software Team. Digital Micrograph 3.6.1, GatanInc. **Pleasanton**, CA, USA, 1999.

MIRJALILI, F. *et al.* Process for Producing Nano-Alpha-Alumina Powder. **International Scholarly Research Network**, United Kingdom, p. 1-5, 2011.

MONTEDO, Oscar R. K. **Apostila de difusão superficial**. Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais - Disciplina de Termodinâmica. Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2019.

MONTEDO, O.R.K. **Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico do sistema LZSA**. Tese (Doutorado em ciência e engenharia de materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

MORENO, R. **Reología de suspensiones cerámicas**. Editorial CSIC-CSIC Press, 2005.

MOTTA, J. F. M.; CABRAL, M. J.; TANNO, L. C. Panorama das matérias-primas utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos: desafios do setor produtivo. **Cerâmica Industrial**, Criciúma, v. 3, n. 4–6, p. 30–38, jul. 1998.

MÜLLER, R. *et al.* Effect of rigid inclusions on sintering of low temperature co-fired ceramics. **Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B**, United Kingdom, v. 48, n. 4, p. 259-266, 2007.

NALWA, H. S. (Org.). Nanostructured materials and nanotechnology. San Diego: **Academic Press**, 2002. 834 p.

NAPPER D., Polymeric stabilization of colloidal dispersions. London: **Academic Press**, 1983.

NAVARRO, J.M.F. El estado vítreo y la estructura de los vidrios. In.: **El Vidrio**. 2a ed., Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991.

NAVARRO, J.E.E.; ALBARO, J.L.A.; FUSTER, M.M. Tecnología de La Fabricación Cerámica. Secado y Cocción. In: UNIVERSIDAD DE VALENCIA. **Tecnología Cerámica**. Valencia, 1985. v.4, p. 490-790.

NELSON, S. A. Tectosilicates (Framework Silicates). **Tectosilicates, Carbonates, Oxides, & Accessory Minerals**, v.1, n.14, 2014.

NETO, B B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E; Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2. ed. São Paulo: Ed. da **UNICAMP**, 2001.

NICKEL, E.H. The Definition of a Mineral. **Canadian Mineralogist**, Canada, v. 33, p. 689-690, 1995.

NOGI, K. New technology to make nanocomposite particles for advanced functional materials. **CFI Ceramic forum international**, Göller, p. E23-E26, 2004.

NORTON, F. H. Ceramica fina: tecnologia y aplicaciones. 2o ed. Barcelona, Espanha: **Omega**, 1983, 505 p.

NSG GROUP. **Sítio da Empresa NSG Group de fabricação de vidro com a marca Pilkington**, 2021. Disponível em: <https://www.pilkington.com/pt-br/br/about-us/historia>. Acesso em: 9 ago. 2021.

OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos, **Cerâmica Industrial**, Criciúma, v. 3, n. 3, p. 34-41, 1998.

OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. **Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos**. Florianópolis: UFSC, 2011.

ORSI, C. Produção de sílica vítrea é viável no país, mostra tese. **Jornal da Unicamp**, Campinas, ano. 2013, n. 575, p. 5, 2013.

OTTEWILL, R. Shaw Dj-Introduction to Colloid and Surface Chemistry: soc chemical industry 14 belgrave square. 4. Ed. London: **Elsevier**, 1966.

PAGANELLI, M.; SIGHINOLFI, D. Effect of quartz particle size on porcelain stoneware sintering by means of optical dilatometry. **CFI Ceramic Forum International**, Germany, v. 86, p. E41-E45, 2009.

PAGANI, A.I. *et al.* Sanitary-ware vitreous body characterization method by optical microscopy, elemental maps, image processing and X-ray powder diffraction. **Journal of the European Ceramic Society**, Netherlands, v. 30, p. 1267-1275, 2010.

PANDOLFELI, V. C. *et al.* Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico. São Paulo: **Fazendo Arte**, 2000. 195p.

PAPIRER, E. Adsorption on Silica Surfaces. New York: **Marcell Dekker**, 2000.

PAVLOV, V. F.; MESHCHERYAKOVA, I. V. Reducing the coloring effects of iron oxides in porcelain bodies. **Glass and Ceramics**, United Kingdom, v. 40, n. 3, p. 150–152, 1983.

PAUL, A. Chemistry of glasses. New York, 2 ed. **Chapman and Hall**, 1990. p.367

PEIXOTO, E. M. A. Elemento Químico – Sílicio. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v.14, n. 1, p. 1 2001.

PIMENTEL-GOMES, F. Curso de estatística experimental. 15th ed. Piracicaba: **FEALQ**, 2009, 451 p.

PÉREZ, J. M.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Effect of moulding pressure on microstructure and technological properties of porcelain stoneware. **Ceramics International**, United Kingdom, v. 38, n. 1, p. 317-325, 2012.

PÉREZ, J. M., Romero, M., 2014. Microstructure and technological properties of porcelain stoneware tiles moulded at different pressures and thicknesses. **Ceramics International**, United Kingdom, v. 40, p. 1365-1377, 2014.

PORTE, F.*et al.* Creep viscosity of vitreous china. **Journal of the American Ceramic Society**, United States, v. 87, p. 923-928, 2004.

PRADO, M. O.; FREDERICCI, C.; ZANOTTO, E. D. Glass sintering with concurrent crystallization: part 2. nonisothermal sintering of jagged polydispersed particles. **Physics and Chemistry of Glasses**, United Kingdom, v. 43, n. 5, p. 215–223, 2002.

PRADO, M. O.; ZANOTTO, E. D.; FREDERICCI, C. Sintering polydispersed spherical glass particles. **Journal of materials research**, United Kingdom, v. 18, n. 6, p. 1347-1354, 2003.

PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E. Applied Colloid and Surface Chemistry. Nova York: **John Wiley & Sons**, 2004. 188 p.

PRASAD, D. H. *et al.* Superior sinterability of nano-crystalline gadolinium doped ceria powders synthesized by co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, Netherlands, v. 495, p. 238-241, 2010.

Quimicer- A Química da Inovação. Processo de produção de nanosílica por troca iônica. Disponível em: <<https://quimicer.com.br/>>. Acesso em: Fev de 2022.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. New York: Marcel Dekker, 1995, p. 374-595.

RAMBALDI, E. *et al.* Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body. **Ceramics International**, United Kingdom, v. 33, p. 727-733, 2007.

RATNER, M.; RATNER, D. Nanotechnology. Prentice Hall: **Upper Saddle River**, New Jersey, 2003.

REED, J. S. Principles of ceramics processing. 2. ed. Nova Iorque, EUA: **Wiley**, 1995, 340 p.

REIS, R. M. C. V. **Modelamento e testes experimentais da sinterização de vidros com cristalização concorrente**. 91p.2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia

de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

RENAU, R. G. Pastas y vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos. Castellón: **Faenza Editrice Ibérica**, 1994.

RESTREPO, J. J.; DINGER, D. R. Controle da Deformação Piroplástica em Massas de Porcelanas Triaxiais Usando a Análise Dilatométrica. **Cerâmica Industrial**, Criciúma, v.8, p. 37-48, 2003.

RIBEIRO, S.; STRECKER, K.; VERNILLI JR., F. Uso da técnica de dilatometria no estudo do efeito de diferentes aditivos na sinterização de Si_3N_4 . **Cerâmica**, v. 46, n. 297, p. 34–39, mar. 2000

RIBEIRO, F. S. N. (Coord.). O Mapa da Exposição à Sílica no Brasil. Rio de Janeiro: **UERJ**, Ministério da Saúde, 2010. 94 p.

RIELLA, H. G.; FRANJNDLICH, E. U. C.; DURAZZO, M. Caracterizacao e utilização de fundentes em massas ceramicas. **Cerâmica Industrial**, Criciúma, v. 7, n. 3, p. 33–36, jun. 2002.

RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Glass-Ceramics as Building Materials. **Materiales de Construcción**, Spain, v. 46, n. 242-243, p. 91-106. 1996.

RISBUD, S. H.; PASK, J. A. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Metastable Phase Equilibrium Diagram without Mullite. **Journal of Materials Science**, Netherlands, v.13, p. 2449-2454, 1978.

ROMERO, M.; MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. **Journal of the European Ceramic Society**, Netherlands, v. 26, p.1647-1652, 2006.

RYU, S. S. *et al.* On sinterability of Cu-coated W nanocomposite powder prepared by a hydrogen reduction of a high-energy ball-milled $\text{WO}_3\text{-CuO}$ mixture. **Journal of Materials Science**, Netherlands, v. 47, p. 7099-7109, 2012.

SADIQ, I. M., *et al.* Antimicrobial Sensitivity of Escherichia coli to Alumina Nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, United States, v 5, p. 282-286, 2009.

SANFELICE, Rafaela Cristina; PAVINATTO, Adriana; CORRÊA, Daniel Souza; Introdução à Nanotecnologia, p. 27 -48. In: **Nanotecnologia Aplicada a Polímeros**. São Paulo: Blucher, 2022.

SALEM, R. E. P. *et al.* Síntese de Pós de Alumina com *Seeds* pelo Método Pechini Utilizando O_2 como Atmosfera de Calcinação. 56° **Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Junho 2012.

SALEM, S., SALEM, A. Mechanisms of momentum transport in viscous flow sintering. United States: **INTECH Open Access Publisher**, 2013.

SÁNCHEZ, E. *et al.* Porcelain tile composition effect on phase formation and end products. **American Ceramic Society Bulletin**, United States, v. 80, p. 43-49, 2001.

SÁNCHEZ, E. Consideraciones Técnicas Sobre el Producto y el Proceso de Fabricación del gres porcelánico. **Cerámica Información**, n. 285, p. 73-91, 2002.

SÁNCHEZ, E. *et al.* Porcelain tile microstructure: implications for polished tile properties. **Journal of the European Ceramic Society**, Netherlands, v. 26, p. 2533-2540, 2006.

SÁNCHEZ, E. *et al.* Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific technological evolution. **Ceramics International**, United Kingdom, v. 36, n. 3, p. 831-845, 2010.

SÁNCHEZ, E. *et al.* Deformação de queima em grés porcelanato de grande formato: Efeito das variáveis de composição e de processo. **Cerâmica Industrial**, Criciúma v. 23, n. 2, p. 7–16, 2018.

SANTANA, J. G. A. **Desenvolvimento de cerâmicas multicamadas de carvão de silício destinadas a aplicações térmicas**. 2010. 204 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2010.

SANTOS, T. F. A., ANDRADE, M. S. **Avaliação dilatométrica da reversão das martensitas induzidas por deformação em um aço inoxidável austenítico do tipo ABNT 304**, *Matéria*, v. 13, n. 4, p. 587-596, 2008

SANTOS, P. Tecnologia de argilas aplicada as argilas brasileiras. São Paulo, SP: **Editora E. Blucher**, 1975, 340 p.

SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2a ed, São Paulo: **Editora Edgard Blucher Ltda.**, 1989. v. 1.

SANTOS, L. R. *et al.* A evolução da deformação piropiástica de porcelanatos durante a queima. **Cerâmica industrial**, Criciúma, v. 24, n. 3, p. 27–34, 2019.

SCHLEIER, R.; GALITESI, C. R. L.; FERREIRA, E. C. M. Silício e cálcio – uma abordagem antropológica. **Arte Médica Ampliada**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 102-113, 2014.

SCHMELZER, J.; POLYAKOVA, I. G. Glass: Selected Properties and Crystallization. De Gruyter: **Rostock**, 2014.

SCHERER, G. W. **Journal of American Ceramic Society**, United States, v. 60, n. 5-6, p. 236-239, 1977.

SCHROEDER, J. E.; GUERTIN, J. P. Extremely Higt Strength Porcelain. **McGraw-Edison Company**, Franksville, WI, 722, 1978.

SCHWAB, Klaus. A quarta revolução industrial. São Paulo: **Edipro**, 2016.a

SHAW, Duncan J. Introdução a Química dos Coloides e de Superfícies. **Ed. Edgard Blucher**, 1975.

SHAW, D. J. Introduction to colloid and surface chemistry. 4. ed. Grã-Bretanha: **Butterworth Heinemann**, 1992. 306 p.

SHI, Weidong; SONG, Shuyan; ZHANG, Hongjie. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. **Chemical Society Reviews**, United States, v. 42, n. 13, p.5714-5743, 2013.

SEGEMAR. Feldspato y Mica, SEGEMAR-Serviço Geológico Minero Argentino, INTEMIN Instituto de Tecnología Minera, IGRM - Instituto de Geología y Recursos Minerales, **Publicación Técnica SEGEMAR – UNSAM**, nº 5, marzo 2000, 91 p.

SILVA, A. P.; SILVA, D. M.; FERREIRA, M. L. S.; COSTA, M. C.; CÔRREA, P. A. **Monografia de Conclusão de Curso**, Universidade de Uberaba, Minas Gerais, 2009.

SILVA, H.C, SILVAB, N.S, HOTZA, D. Influência do Quartzo na Deformação Pirolástica de Porcelanas Triaxiais. **Cerâmica Industrial**, v.9, p. 42-46, 2004.

SOARES, Viviane Faria. **Dispersão e Estabilização de Partículas Submicrométricas de Óxido de Alumínio em Sistemas Líquidos Destinados à Produção de Materiais Refratários**. 138f. 2009. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química. 2009.

SOSMAN, R. B. The Phases of Silica. New York: **Marcel Dekker**, 1965.

SOUZA, F. J. P. *et al.* Kinematics of a single abrasive particle during the industrial polishing process of porcelain stoneware tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, Netherlands, v. 27, n 10, p. 3183-3190, 2007.

SOUZA SANTOS, P.; VIEIRA-COELHO, A.C.; SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, P.K. Hydrothermal synthesis of well-crystallised boehmite crystals of various shapes. **Materials. Research**. 2009, 12 (4), p. 437-445, 2009.

STATHIS, G. *et al.* Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, Netherlands, v. 24, n. 8, p. 2357–2366, 2004.

STATSOFT, INC. **Statistica (data analysis software system)**, version trial 12, 2014.

TARI, G; FERREIRA, J. M. F; LYCKFELDT, O. Influence of the Stabilising Mechanism and Solid Loading on Slip Casting of Alumina, **Journal of the European Ceramic Society**, Netherlands, v. 18, n. 5, p. 479-486, 1998.

TAVARES, S. T. P. *et al.* A importância da caracterização química e mineralógica do feldspato para a sua utilização na indústria cerâmica e vidreira. **Cerâmica Industrial**, Criciúma, v. 10, n. 4, p. 22-27, 2005.

THUMMLER, F.; R.; OBERACKER. An Introduction to Powder Metallurgy. London: **British Library Cataloguing-in-publication** Data, 1993. 347p.

TISCHER, C. A.; TISCHER-FARIA, P. C. S. Nanobiotechnology: platform technology for biomaterials and biological applications the nanostructures. **Biochemistry and Biotechnology Reports**, v. 1, n. 1, p. 32-53, 2012.

TODOR, D. N.; Thermal Behaviour of Minerals. Kent, **Abacus Press**. P. 107-108, 1976.

TOGASHI, M.M. **Estudo da cinética de sinterização assistida por micro-ondas de pós cerâmicos nano e submicrométricos, com diferentes propriedades dielétricas**. São Carlos, SP: UFSCar, 2017.

TUCCI, A. *et al.* New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics. **Journal of the European Ceramic Society**, Netherlands, v. 27, n. 2, p. 21875-1881, 2007.

TUKEY, J. W. The problem of multiple comparisons. **Unpublished Dittoed Notes**, Princeton University, 1953.

TULYAGANOV, D.U. *et al.* Influence of lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, Netherlands, v. 26, p.1131–1139, 2006.

TUNÇEL, Derya Yeşim; KARA, Mustafa Kerim; ÖZEL, Emel. Effect of the Chemical Composition on The Pyroplastic Deformation of Sanitaryware Porcelain Body. In: SYMPOSIUM: INNOVATION IN REFRACTORIES AND TRADITIONAL CERAMICS, 18., 2011, Estados Unidos. **Anais [...]**. Estados Unidos: Iop, 2011. p. 1-5. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/18/22/222025/pdf>. Acesso em: 28 nov. 2021.

VAN VLACK, L.H. **Physical Ceramics for Engineers**, Michigan [USA]: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1964.

VIEIRA, A. C. C.; SANTOS, P. D. S.; SANTOS, H. D. S. Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, Brasil, v. 30, n. 1, p. 146–152, 2007.

VIEIRA, Angela Waterkemper. **Comparação entre métodos para determinação da absorção de água em placas cerâmicas de revestimento - porcelanato**. 2016.

151 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Sul de Santa Catarina, Criciúma, 2016.

VLACH, S. R. F. A classe dos tectossilicatos: guia geral da teoria e exercício. Geologia USP. **Série Didática** 2002, p. 1,4.

WENDLANT, W. W. Thermal Analysis. New York: 3 th Edition. **Jonh Wiley and Sons**, 1986.

W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, The Structure and Properties of Materials, Vol. I, Structure, p. 77. Copyright © 1964 por **John Wiley & Sons**, Nova York, NY. Reimpresso com permissão de John Wiley & Sons, Inc.

WOOLFREY, J. L.; BANNISTER, M. J. Nonisothermal techniques for studying initial-stage sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, n. 8, p. 390-394, 1972.

WORRALL, W. E. Clays: their nature, origin and general properties. Londres, Inglaterra: **Maclaren**, 1968. 128 p.

YANAGISAWA, K.; GUSHI, D.; ONDA, A.; KAJIYOSHI, K. Hydrothermal synthesis of boehmite plate crystals. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, Japão, v. 115, n. 12, p. 894-897, 2007.

ZABARA, Mohammed. **Metallic Nanoparticles, part II (Top-Down and Bottom-Up)**, 2018. Disponível em: <https://nanografi.com/blog/metallic-nanoparticles-part-ii-top-down-and-bottomup/>. Acesso em: 12 out. 2021.

ZANELLI, C.; DONDI, M.; RAIMONDO, M. Phase transformations during liquid phase sintering of porcelain stoneware tiles: a petrological approach. In Proceedings of SINTERING 2003, **International Conference on the Science, Technology and Applications of Sintering**. Penn State University, USA, 2003, 6p.

ZANELLI, C. *et al.* Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles. **Proceedings Qualicer**, Espanha, p. 247-259, 2004.

ZANELLI, C. *et al.* Glass–ceramic frits for porcelain stoneware bodies: Effects on sintering phase composition and technological properties. **Ceramics International**, United Kingdom, v. 34, 455-465, 2008.

ZANELLI, C. *et al.* The vitreous phase of porcelain stoneware: composition, evolution during sintering and physical properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Netherlands, v. 357, p. 3251-3260, 2011.

ZANELLI, C. *et al.* Sinterização de porcelanatos com fluxo viscoso: Uma revisão. **Cerâmica industrial**, v. 24, n. 2, p. 7–12, 2019.

ZENG, P.; ZAJAC, S.; CLAPP, P. C.; RIFKIN, J. A. Nanoparticle sintering simulations. **Materials Science and Engineering A**, Netherlands, v. 252, p. 301-306, 1998.

ZORZATTO, J. R. **Comparações múltiplas em pares de médias**. 1985. 77 p. Dissertação (Mestrado em Estatística) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1985.

ZUPANCIC A; LAPASIN R; KRISTOFERSSON A. Influence of Particle Concentration on Rheological Properties of Aqueous α -Al₂O₃ Suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, Netherlands, v. 18, n. 5, p. 467-477, Maio, 1998.

ZHURAVLEV, V. D. *et al.* Solution Combustion Synthesis of α -Al₂O₃ Using Urea. **Ceramics International**, United Kingdom, v 39, p. 1379-1384, 2013.