



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Vanessa Baldo

Desenvolvimento de vidro mate sedoso com baixo brilho para porcelanato

FLORIANÓPOLIS

2022

Vanessa Baldo

Desenvolvimento de vidro mate sedoso com baixo brilho para porcelanato

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira.

Coorientador: Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo.

FLORIANÓPOLIS

2022

Ficha de identificação da obra

Baldo, Vanessa

Desenvolvimento de vidrado mate sedoso com baixo brilho para porcelanato / Vanessa Baldo ; orientador, Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, coorientador, Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo, 2022.

114 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Revestimentos cerâmicos. 3. Vidrado mate. 4. Sedosidade. 5. Baixo brilho. I. Oliveira, Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de . II. Montedo, Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Vanessa Baldo

Desenvolvimento de vidro mate sedoso com baixo brilho para porcelanato

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Prof^a. Sabrina Arcaro, Dra.
Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC

Elisângela Guzi de Moraes, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto
Coordenador do PGMAT

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira
Orientador

Florianópolis, 12 de outubro de 2022.

Este trabalho é dedicado à minha mãe Lucia e a minha família, ao meu namorado Fabio, meus amigos e colegas de trabalho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela dádiva da vida e pela saúde, por ter iluminado os meus passos para chegar até aqui. Agradeço por ter me fortalecido nos momentos difíceis, permitindo superar as dificuldades e alcançar esse sonho tão almejado da minha vida.

Agradeço a minha família, namorado e amigos pelo amor, apoio, compreensão, orações, por me inspirarem e darem autoconfiança e força para seguir em frente, a todos minha gratidão eterna.

Ao professor orientador Antonio Pedro Novaes de Oliveira e ao professor coorientador Oscar Rubem Klegues Montedo, agradeço pela orientação, pela dedicação, confiança e paciência, que permitiram tornar esse sonho possível.

A UFSC, ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT) e toda a direção, agradeço pelo ambiente acolhedor e inspirador, por todo o aprendizado e pela oportunidade de realização deste mestrado.

A UNESCO e aos professores Oscar Rubem Klegues Montedo e Sabrina Arcaro pela colaboração na realização das caracterizações de amostras.

A Dexco Revestimentos Cerâmicos pela infraestrutura e incentivo; e aos colegas e amigos de trabalho pelo apoio e colaboração durante todo o desenvolvimento desse projeto.

Às empresas Torrecid do Brasil, Esmalglass do Brasil, Smalticeram e Colorobbia do Brasil, pelo apoio dedicado no fornecimento de matérias-primas e na realização de ensaios para o desenvolvimento dessa pesquisa.

E a todos(as) os(as) meus(minhas) amigos(as) que contribuíram de alguma forma durante essa caminhada, de coração, muito obrigada!

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

(Albert Einstein)

RESUMO

O porcelanato é um revestimento, esmaltado ou não esmaltado, muito bem consolidado no mercado mundial devido, em particular, às suas propriedades técnicas e estéticas. No entanto, evidenciou-se a necessidade de revestimentos cerâmicos esmaltados com superfície fosca e com textura sedosa. Com esta finalidade, desenvolveu-se, neste trabalho, um vidrado mate com baixo brilho superficial (9 a 14 UB) e com a textura sedosa ao toque. Com base nesta premissa, realizou-se a caracterização de um vidrado referência e a seleção de fritas e matérias-primas que atendessem as exigências técnicas do trabalho. Em uma etapa posterior, procedeu-se com a caracterização química dessas matérias-primas individuais e definiu-se 16 propostas de formulações de vidrados cerâmicos. As análises físicas e químicas dessas formulações propostas permitiu avaliar a influência dos teores de alumina e óxido de zinco nas formulações e avaliar sua correlação com a textura. As análises térmicas de dilatométrica de contato, permitiram avaliar o acoplamento adequado do suporte/vidrado e, concomitantemente, com a microscopia de aquecimento, a determinação da curva de viscosidade dos materiais, sua relação com o brilho superficial e, conseqüentemente, a textura do material. A análise cristalográfica por difração de raios X (DRX) do material, após queima, e o refinamento pelo Método de Rietveld, permitiram a identificação das fases presentes nos vidrados, isto é, anortita, albita, quartzo e alumina/coríndon e a fase amorfa. Os resultados de difração de raios X permitiram também a sua correlação com as medidas de brilho do vidrado. Assim, foi possível selecionar uma formulação otimizada (Formulação 14) para um teste piloto – escala semi-industrial. As placas cerâmicas esmaltadas com o vidrado otimizado apresentaram boa trabalhabilidade em condições de produção com brilho e textura adequados, e atendimento das demais características técnicas da norma vigente tais como excelente resistência ao manchamento (classe 5), boa resistência ao ataque químico (GA/GLB), boa resistência à abrasão superficial (PEI 4), resistência ao gretamento, coeficiente de atrito molhado $\leq 0,40$, condizente com a textura sedosa/acetinada. Com relação à viabilidade econômica, pode-se dizer que as placas cerâmicas esmaltadas apresentaram uma proposta atrativa, para ampla utilização industrial.

Palavras-chave: Vidrado mate. Sedosidade. Baixo brilho. Porcelanato. Revestimentos cerâmicos.

ABSTRACT

Porcelain stoneware tiles are coatings, glazed or unglazed, very well established in the world market due, in particular, to its technical and aesthetic properties. However, the need for glazed ceramic coatings with a matte surface and a silky texture was evident. For this purpose, a matte glaze with low surface gloss (9 to 14 UB) and with a silky texture to the touch was developed in this work. Based on this premise, the characterization of a reference glaze was carried out and the selection of frits and raw materials that met the technical requirements of the work was carried out. In a later stage, the chemical characterization of these individual raw materials was carried out and 16 proposals for formulations of ceramic glazes were defined. The physical and chemical analyzes of these proposed formulations allowed us to evaluate the influence of alumina and zinc oxide contents in the formulations and to evaluate their correlation with texture. Thermal analyses by contact dilatometry allowed the evaluation of the adequate coupling of the support/glaze and, concomitantly, with the heating microscopy, the determination of the viscosity curve of the materials, its relationship with the surface gloss and, consequently, the texture of the material. The crystallographic analysis by X-ray diffraction (XRD) of the material, after firing, and the refinement by the Rietveld Method, allowed the identification of the phases present in the glazes, that is, anorthite, albite, quartz and alumina/corundum and the amorphous phase. The X-ray diffraction results also allowed their correlation with the glaze gloss measurements. Thus, it was possible to select an optimized formulation (Formulation 14) for a pilot test – semi-industrial scale. The glazed ceramic tiles with optimized glaze showed good workability under production conditions with adequate brightness and texture, and compliance with the other technical characteristics of the current standard, such as excellent resistance to staining (class 5), good resistance to chemical attack (GA/GLB), good resistance to surface abrasion (PEI 4), resistance to cracking, wet friction coefficient ≤ 0.40 , consistent with the silky/satin texture. Regarding the economic viability, it can be said that the glazed ceramic tiles presented an attractive proposal for wide industrial use.

Keywords: Matte glaze. Sedosity. Low brightness. Porcelain stoneware tiles. Ceramic tiles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática das camadas de um revestimento cerâmico (placa prensada) e esmaltada.	25
Figura 2: Fluxograma representativo do processo de fritagem.	27
Figura 3: Interação da luz incidente com as fases cristalinas e amorfa do vidrado. ...	34
Figura 4: Curva dilatométrica de um engobe.....	35
Figura 5: Curva de expansão térmica de um vidrado homogêneo (vidro).....	36
Figura 6: Sistema de captura do microscópio óptico de aquecimento.	37
Figura 7: Variações de forma observadas em amostras vítreas em microscópio óptico de aquecimento.....	38
Figura 8: Processo de fabricação de revestimentos cerâmicos.	43
Figura 9: Curva de queima e os principais eventos.....	48
Figura 10: Procedimento de limpeza, padronizado pela ABNT NBR ISO 10.545-14 /2017.	52
Figura 11: Micrografia (MEV) referente a superfície de um vidrado mate acetinada.	55
Figura 12: Representação esquemática dos mecanismos de ataque químico nos vidrados mates.	56
Figura 13: Micrografia (MEV) referente a superfície vidrada, com retenção de bolhas.	58
Figura 14: Dureza segundo a Escala Mohs.....	60
Figura 15: Interpretação gráfica dos parâmetros de rugosidade.....	62
Figura 16: Fluxograma referente ao procedimento experimental utilizado neste trabalho.	65
Figura 17: Fotografia do suporte engobado com aplicação do vidrado em binil, com dimensões de 9 cm de largura x 12 cm de altura. Queimado em forno industrial, a 1192 °C por 45 min.	71
Figura 18: Curva de queima do forno industrial, com temperaturas de até 1192 °C por 45 min.	72
Figura 19: Fotografia mostrando o equipamento utilizado para medir o brilho (<i>Glossmeter</i>).....	73

Figura 20: Curva de queima do forno de laboratório, com temperaturas de até 1195 °C por 37 min para caracterização por dilatométrica por contato e difração de raios X.	75
Figura 21: Curvas de dilatométrica de contato dos vidrados formulados e queimados em 1195 °C.	85
Figura 22: Curvas de microscopia de aquecimento dos vidrados formulados.	86
Figura 23: Curvas de viscosidade das formulações selecionadas e suas respectivas equações.....	88
Figura 24: Curvas de viscosidade ampliada na faixa de 1120 a 1160 °C.	89
Figura 25: Diagrama ternário da composição química da formulação 01 (F01), formulação 04 (F04), formulação 09 (F09), formulação 14 (F14) e formulação 15 (F15).	90
Figura 26: Difractogramas de raios X dos vidrados da formulação 01 (F01), formulação 04 (F04), formulação 09 (F09), formulação 14 (F14) e formulação 15 (F15), queimado a temperatura de 1195 °C por 37 min.	92
Figura 27: Fotografia mostrando o vidro da Formulação 14, aplicado e queimado em condições industriais, com ciclo de queima de 45 min e temperatura de 1192 °C, em escala semi-industrial.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Grupos de absorção de água em função do processo de conformação. ..	23
Tabela 2: Classificação dos revestimentos cerâmicos (placas prensadas), de acordo com a absorção de água e resistência à ruptura por flexão.	24
Tabela 3: Funções e características dos principais óxidos constituintes das fritas cerâmicas.	28
Tabela 4: Principais reações que ocorrem durante a queima de revestimentos cerâmicos.	48
Tabela 5: Especificação das classes de manchas em superfícies de placas cerâmicas.	53
Tabela 6: Classificação da análise visual de produtos químicos de uso doméstico e de piscinas e de ácidos e álcalis de baixa concentração.	54
Tabela 7: Estágios de abrasão de acordo com o método PEI.	57
Tabela 8: Resistência à abrasão (PEI).	58
Tabela 9: Composição química das matérias-primas, apresentada na ficha técnica do fornecedor.	63
Tabela 10: Constituintes (matérias-primas) do vidrado de referência e suas respectivas frações.	67
Tabela 11: Formulações estudadas.	68
Tabela 12: Composição química das matérias-primas utilizadas neste trabalho.	79
Tabela 13: Caracterização física das formulações estudadas.	81
Tabela 14: Composição química das formulações estudadas (% em massa).	82
Tabela 15: Formulações selecionadas.	83
Tabela 16: Características térmicas dos vidrados formulados medidas por meio de dilatométrica de contato.	85
Tabela 17: Características térmicas dos vidrados selecionados obtidas por dilatométrica de contato e por microscopia de aquecimento.	87
Tabela 18: Temperaturas características dos vidrados.	87
Tabela 19: Quantificação de fases cristalinas e amorfa pelo Método de Rietveld.	92
Tabela 20: Análise do brilho superficial.	93
Tabela 21: Resultados de resistência ao manchamento, com agentes manchantes normativos e não normativos da Formulação 14.	96

Tabela 22: Resultados do ensaio de resistência ao ataque químico da Formulação 14.	97
Tabela 23: Custo da composição testada (Formulação 14).	100
Tabela 24: Análise comparativa da viabilidade econômica Formulação referência x Formulação 14.	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANFACER - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos,
Louças Sanitárias e Congêneres
ASTM – *American Society for Testing and Materials*
BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
CETL - Coeficiente de expansão térmica linear
CMC – Carboximetilcelulose
FRX – Fluorescência de Raios X
MME - Ministério de Minas e Energia
P.F - Perda ao fogo
PEI – *‘Porcelain Enamel Institute’*
PIB - Produto Interno Bruto
TPF - Tripolifosfato de sódio
UB – Unidade de brilho

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVOS	21
1.1.1	Objetivo Geral	21
1.1.2	Objetivos Específicos	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	CLASSIFICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS CERÂMICOS	23
2.2	VIDRADOS CERÂMICOS	26
2.2.1	Definição de vidrados / esmaltes cerâmicos	26
2.2.2	Fritas cerâmicas	27
2.2.3	Matérias-primas para formulação de vidrados cerâmicos.....	29
2.2.3.1	Formadores de vidro.....	29
2.2.3.2	Estabilizadores de rede	30
2.2.3.3	Modificadores de rede	30
2.2.3.4	Opacificantes e Aditivos	31
2.2.4	Propriedades dos vidrados cerâmicos.....	32
2.2.4.1	Viscosidade	32
2.2.4.2	Tensão superficial.....	33
2.2.4.3	Transparência e opacidade	33
2.2.4.4	Dilatação térmica	34
2.2.4.5	Fusibilidade	36
2.2.5	Classificação dos vidrados cerâmicos.....	38
2.2.5.1	Vidrados transparentes brilhantes ou “cristalinas”	39
2.2.5.2	Vidrados opacos brilhantes	40
2.2.5.3	Vidrados mates.....	40
2.2.5.4	Formulações de vidrados cerâmicos	41
2.3	PROCESSAMENTO CERÂMICO.....	42

2.3.1	Dosagem de matérias-primas e preparação da massa	43
2.3.2	Prensagem e Secagem.....	44
2.3.3	Preparação do vidrado	44
2.3.3.1	Moagem de esmalte	44
2.3.3.2	Peneiramento e armazenamento dos esmaltes	45
2.3.4	Esmaltação.....	46
2.3.5	Queima	46
2.3.5.1	Estágios da queima	46
2.3.5.2	Curva de queima	47
2.3.6	Inspeção	49
2.4	ENSAIOS TÉCNICOS PARA CLASSIFICAÇÃO DOS VIDRADOS.....	50
2.4.1	Resistência ao manchamento	50
2.4.1.1	Aspectos químicos do manchamento	50
2.4.1.2	Aspectos físicos do manchamento	51
2.4.1.3	Ensaio de Resistência ao Manchamento e processo de limpeza	51
2.4.2	Resistência ao ataque químico	53
2.4.2.1	Mecanismo de ataque químico dos vidrados.....	54
2.4.2.2	Suscetibilidade dos vidrados mates ao ataque químico	56
2.4.3	Resistência à abrasão superficial	57
2.4.3.1	Processo de desgaste do revestimento.....	58
2.4.3.2	Fatores relevantes para o Método PEI	59
2.4.4	Resistência ao Risco: Dureza segundo a escala Mohs.....	60
2.4.5	Resistência ao escorregamento: Coeficiente de atrito	61
2.4.6	Brilho	61
2.4.7	Rugosidade	62
3	MATERIAIS E MÉTODOS	63
3.1	MATÉRIAS-PRIMAS	63

3.2	MÉTODOS	64
3.2.1	Caracterização do vidro de referência.....	65
3.2.2	Caracterização das matérias-primas	67
3.2.3	Formulações de vidrados mate sedoso	67
3.2.4	Preparação dos vidrados formulados	70
3.2.5	Queima dos vidrados formulados.....	71
3.2.6	Caracterização dos vidrados formulados	72
3.2.7	Seleção dos vidrados mais apropriados	73
3.2.8	Teste piloto – semi-industrial	76
3.2.9	Caracterização do produto acabado.....	77
3.2.10	Avaliação da viabilidade econômica.....	77
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
4.1	MATÉRIAS-PRIMAS E FORMULAÇÕES PROPOSTAS	79
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	79
4.2.1	Caracterização química.....	79
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES.....	80
4.3.1	Caracterização física	80
4.3.2	Caracterização química.....	82
4.3.3	Caracterização térmica	84
4.3.4	Caracterização cristalográfica.....	91
4.4	TESTE PILOTO – SEMI-INDUSTRIAL.....	94
4.4.1	Ensaio de caracterização do produto acabado.....	95
4.4.2	Avaliação da viabilidade econômica.....	99
5	CONCLUSÃO.....	101
5.1	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	102
	REFERÊNCIAS	103
	ANEXO A - Termo de autorização para divulgação de informações de empresas.....	114

1 INTRODUÇÃO

O setor cerâmico voltado à produção de revestimentos cerâmicos constitui um dos segmentos da indústria de transformação, que juntamente com a cerâmica estrutural vermelha, as louças e o vidro, representam a cadeia produtiva do complexo industrial de materiais para a construção civil.

As atividades do segmento de revestimentos cerâmicos abrangem a produção de placas cerâmicas de parede, piso, bancada, piscina e fachada, em ambientes internos e externos. Estes produtos podem ser classificados como porcelanato, grês, pastilhas, monoporosa, dentre outros. A cerâmica é um material muito versátil, com diversas aplicações, graças às pesquisas realizadas no processo de fabricação e pós-fabricação (ECHARRI-IRIBARREN e RIZO-MAESTRE, 2020).

Segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças sanitárias e Congêneres, ANFACER (2022a), o Brasil ocupa uma posição de destaque no mercado mundial, sustentando a posição de terceiro maior produtor e segundo maior consumidor de revestimentos cerâmicos, superado apenas pela China e Índia. Dados do ano de 2021 revelam que foram produzidos 1.048 milhões de metros quadrados e 86,0% deste volume foi comercializado no mercado interno.

Alguns fatores como a elevada produtividade, baixos custos de produção, disponibilidade de matérias-primas e insumos energéticos consolidam a expansão desse segmento de mercado e sustentam dois importantes *clusters* brasileiros em Santa Gertrudes/SP e em Criciúma/SC (CABRAL JUNIOR *et al.*, 2010).

Conforme dados da ANFACER (2022b), do total produzido no ano de 2021, 55,9% foram de revestimentos para pisos, 20,9% foram de revestimentos para parede, 20,7% foram de porcelanatos e 2,4% de revestimentos para fachadas.

Cabe enfatizar que o porcelanato vem ganhando expressivo destaque, pois é um produto vitrificado e de baixa porosidade aberta. Essas características conferem ao material propriedades mecânicas e químicas melhores que aquelas dos demais produtos desta categoria, isto é, alta resistência à ataque químico, boa limpabilidade do revestimento, além de excelente resistência à abrasão, suportando tráfegos intensos com alta durabilidade e não inflamabilidade (SELLI, 2020; GENNARI, 2011; SÁNCHEZ *et al.*, 2010).

Nesse contexto, com a ascensão do porcelanato, novos mercados passaram a buscar intensivamente esse produto. Entretanto, estes novos clientes exigem algumas características técnicas do revestimento cerâmico, que até então não eram uma exigência comercial.

Como exemplo dessa situação, pode-se citar o ingresso em um grande mercado do segmento de exportação, o norte-americano. Com o fechamento de negócios com o grupo *Mohawk Industries*, iniciou-se o processo de desenvolvimento de produtos, produção e exportação para os Estados Unidos da América e Canadá. Entretanto, esse canal em específico, exige além do atendimento das características técnicas normativas da ABNT NBR ISO 10.545/2017, o atendimento de coeficiente de atrito e ataque químico segundo a norma técnica ASTM (*American Society for Testing and Materials*). E aponta a necessidade de revestimentos cerâmicos esmaltados com superfície fosca, baixo brilho superficial na faixa de 9 a 14 UB e com textura sedosa ou acetinada.

De acordo com a literatura, os vidrados são compostos formados por uma fase vítrea ou amorfa dominante, poros e uma pequena quantidade de fase(s) cristalina(s). Em seus estudos, Sheikhattar *et al.* (2016) quantificaram a cristalinidade da superfície: vidrados transparentes e brilhantes tiveram grau mínimo de cristalinidade de 2,1 a 5,2%; vidrados opacos apresentaram grau de cristalinidade da superfície na faixa de 11,3 a 12,8%, enquanto que vidrados foscos apresentaram grau máximo de cristalinidade superficial de 25,4%. De acordo com Parmelee e Harman (1973), a condição de formação da fase cristalina é crítica para se determinar como controlar a quantidade de fase cristalina e, portanto, a qualidade da superfície do vidrado (brilhantes, foscas ou acetinadas).

Amorós *et al.* (2016) correlacionaram as diferentes tipologias de vidrados não contendo fritas durante o processo de queima. Como resultados da pesquisa, os vidrados foscos (de baixo brilho) e os vidrados acetinados (que possuem textura similar a sedosa) apresentaram complexos processos de sinterização em três etapas paralelas e sobrepostas e pouco estudadas na literatura.

De acordo com Hupa *et al.* (2005), com o aumento do teor de cristais no vidrado, há uma diminuição dos valores de brilho e um aumento da rugosidade da superfície. Essa microrugosidade ou macrorugosidade está associada a composição química das fases cristalinas na superfície, especificamente a dois fatores, a cristalinidade do vidrado e a morfologia (tamanho e quantidade de cristais) da superfície do mesmo (SHEIKHATTAR *et al.*, 2016).

Diante desse cenário, enormes dificuldades industriais foram encontradas, pois, ao trabalhar com vidrados fritados que atendam à solicitação de superfície fosca de baixo brilho, encontram-se dificuldades para obter a textura acetinada e/ou os vidrados tornam-se suscetíveis ao ataque químico de ácidos ou bases (MATIOLA *et al.*, 2012; REGO *et al.*, 2006b), ou suscetíveis ao manchamento superficial, de acordo com a norma ABNT NBR ISO 10.545/2017.

Durante essa fase do trabalho, buscou-se auxílio externo com os coloríficos parceiros de negócio: Torrecid do Brasil, Esmalglass do Brasil, Colorobbia Brasil e Smalticeram do Brasil. Recentemente, um dos coloríficos parceiros apresentou uma proposta de vidro, que atende parcialmente a solicitação comercial, entretanto, ainda apresenta brilho acima da faixa desejada e alto custo.

Por este motivo, este problema será o foco deste estudo, a busca de um vidro mate sedoso de baixo brilho, que atenda todas as características técnicas exigidas pelo cliente e apresente custo compatível com os vidrados aceitos pelo mercado.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho está relacionado a formulação, produção e caracterização de um vidro mate para placas de porcelanato com característica de baixo brilho (9 a 14 UB), com textura sedosa, de custo compatível com os vidrados aceitos pelo mercado e com características técnicas que atendam as normas técnicas vigentes.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para garantir o atingimento do objetivo geral, o trabalho foi dividido nos seguintes objetivos específicos:

- Selecionar matérias-primas apropriadas, com base em dados e informações técnicas da literatura e da indústria, a fim de garantir a produção de um revestimento cerâmico com características de baixo brilho e textura sedosa.

Como referência, será utilizado e caracterizado um vidrado mate acetinado de porcelanato com brilho de 22 a 23 UB, que poderá servir de base para a seleção de algumas das matérias-primas;

- Caracterizar os vidrados obtidos, a partir das formulações definidas, com base nas características técnicas dos revestimentos cerâmicos, tais como: baixo brilho, textura acetinada, elevada resistência ao manchamento e ao ataque químico de acordo com a norma técnica ABNT NBR ISO 10.545/2017, além de ensaios de resistência ao risco (Dureza Mohs) e resistência à abrasão, a fim de avaliar o comportamento dos vidrados resultantes;
- Realizar um teste industrial, com a formulação que apresentar os melhores resultados e que atender as premissas deste trabalho, a fim de comprovar a efetividade do vidrado cerâmico para utilização industrial;
- Avaliar a viabilidade econômica da formulação aprovada em escala industrial, para utilização em larga escala na indústria.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esse capítulo abordará a classificação geral dos revestimentos cerâmicos levando em conta também a sua constituição. Em particular será dada ênfase aos vidrados cerâmicos, suas tipologias e propriedades. Em uma etapa sucessiva, serão descritas as etapas do processo cerâmico e a caracterização do produto acabado sob o ponto de vista da Norma Técnica ABNT NBR ISO 10.545/2017 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2017).

2.1 CLASSIFICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Os revestimentos cerâmicos são placas de natureza cerâmica empregadas para cobrir paredes (azulejos) e pavimentos (pisos). Esses, podem ser classificados de acordo com o método de conformação, isto é, prensados, extrudados ou produzidos por meio de outras técnicas, ou classificados por meio do grupo de absorção de água (AA%), conforme mostrado na Tabela 1, ou ainda de acordo o tipo de superfície e/ou acabamento da superfície (esmaltada ou não esmaltada) (OLIVEIRA e HOTZA, 2011).

Tabela 1: Grupos de absorção de água em função do processo de conformação.

Nomenclatura Comercial	Absorção de água (%)	Processo de conformação		
		Extrudado (A)	Prensado (B)	Outros (C)
Porcelanato	$AA \leq 0,5$	AI	Bla	CI
Grês	$0,5 < AA \leq 3,0$	AI	B1b	CI
Semigrês	$3,0 < AA \leq 6,0$	AIIa	BIIa	CIIa
Semiporoso	$6,0 < AA \leq 10,0$	AIIb	BIIb	CIIb
Poroso ou monoporosa	$AA > 10,0$	AIII	BIII	CIII

Fonte: Adaptado de Associação Brasileira De Normas Técnicas (2017); Centro Cerâmico Brasileiro (2018).

As propriedades mais relevantes desses materiais são as suas características técnicas (mecânicas) e estéticas. O método de prensagem é amplamente utilizado no Brasil, sendo o foco desse trabalho. Dessa forma, segue abaixo suas principais características técnicas, de acordo como os grupos de absorção de água (Tabela 2).

Tabela 2: Classificação dos revestimentos cerâmicos (placas prensadas), de acordo com a absorção de água e resistência à ruptura por flexão.

Produto	Grupo de absorção de água	Absorção de água (AA%)	Módulo de resistência à flexão (MPa)	Carga de ruptura (N) para espessura $\geq 7,5$ mm
Porcelanato	Bla	$AA \leq 0,5$	≥ 35	≥ 1.300
Grês	BIIb	$0,5 < AA \leq 3,0$	≥ 30	≥ 1.100
Semigrês	BIIa	$3,0 < AA \leq 6,0$	≥ 22	≥ 1.000
Semiporoso	BIIIb	$6,0 < AA \leq 10,0$	≥ 18	≥ 800
Poroso ou monoporosa	BIII	$AA > 10,0$	≥ 15	≥ 600

Fonte: Adaptado de Oliveira e Hotza (2011).

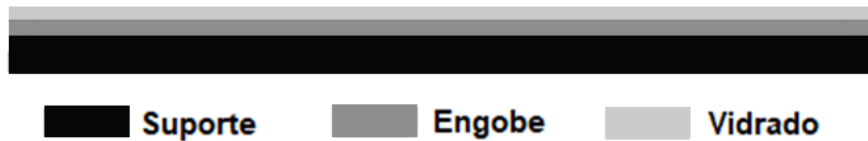
A absorção de água é uma propriedade importante do revestimento cerâmico, sendo uma relação direta entre a porosidade e/ou a permeabilidade da água na peça cerâmica. Quanto mais compactado o material, menor será a sua absorção de água e maior será sua resistência mecânica. Essa informação é de suma importância, para a correta especificação do revestimento ao local de uso (OLIVEIRA e HOTZA, 2011).

A crescente produção de porcelanato no mercado mundial é consequência das possibilidades estéticas oferecidas e de suas possibilidades de utilização em ambientes industriais, comerciais e de alto tráfego, devido às elevadas resistência mecânica, resistência à abrasão superficial, dureza Mohs e resistência química (DURÁN *et al.*, 2002).

Em relação ao tipo de superfície e/ou acabamento da superfície, os revestimentos cerâmicos não esmaltados, em geral conhecidos como “porcelanato técnico”, são oriundos de um processo com massa única, prensados e queimados a temperaturas elevadas. Esses materiais não recebem camada de material vítreo na sua superfície. Como característica obtém-se um material muito denso, com alta resistência mecânica, elevada resistência à abrasão e com absorção de água menor que 0,1% (OLIVEIRA e HOTZA, 2011).

Os revestimentos cerâmicos esmaltados, foco desse trabalho, são placas que podem ser constituídas normalmente por três camadas sobrepostas: o suporte ou base (camada inferior), o engobe (camada intermediária) e o vidrado ou esmalte (camada superior da placa cerâmica), conforme mostra a Figura 1.

Figura 1: Representação esquemática das camadas de um revestimento cerâmico (placa prensada) e esmaltada.



Fonte: Adaptado de Allegretti (2004).

Estas camadas apresentam características e funções específicas, tais como:

- **Suporte ou base ou massa cerâmica:** representa a camada estrutural do revestimento, apresentando maior espessura que as demais camadas. Geralmente possuem espessuras na faixa de 6 a 15 mm. É responsável por conferir grande parte da resistência mecânica da placa cerâmica, o que lhe atribui a classificação de tipo de produto (azulejo ou pavimento), a qual está relacionada a absorção de água (AA%) (DURÁN *et al.*, 2002);
- **Engobe:** camada intermediária entre o vidrado e o suporte/massa cerâmica, com espessuras entre 150 e 500 μm . Sua função é promover a cobertura e homogeneização do corpo cerâmico, a fim de possibilitar o emprego de decorações com vidrados transparentes e servir como fundo de decoração (engobes brancos). Também tem a função de formar uma interface entre o suporte e o vidrado, ajustar o coeficiente de expansão térmica linear da massa/vidrado e promover a formação de uma camada impermeável (GENNARI, 2011; DURÁN *et al.*, 2002);
- **Vidrado (esmalte cerâmico):** responsável pela característica vítrea da superfície após o processo de queima. Apresenta, normalmente, espessuras entre 75 e 500 μm . Têm funções de impermeabilização da placa cerâmica, atribuir características estéticas e decorativas, além de conferir propriedades mecânicas, químicas e térmicas. Além disso, este deve aderir adequadamente a superfície do substrato e ser dilatometricamente compatível com o mesmo. De modo geral, pode-se definir o **esmalte cerâmico** como uma suspensão ou barbotina aplicada no suporte cerâmico a cru, que após a consolidação da queima, produz a camada do **vidrado** –

característica vítrea da superfície do revestimento cerâmico (PRADELL e MOLERA, 2020; GENNARI, 2011; DURÁN *et al.*, 2002; TAYLOR e BULL, 1986).

Os engobes e vidrados são produzidos a partir de matérias-primas sob a forma de óxidos tais como formadores de vidro (SiO_2 e B_2O_3); estabilizadores de rede (Al_2O_3); modificadores de rede (ZnO, PbO, metais alcalinos e alcalinos terrosos); opacificantes (TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2); e corantes - óxidos de metais de transição (PRACIDELLI, 2008).

2.2 VIDRADOS CERÂMICOS

2.2.1 Definição de vidrados / esmaltes cerâmicos

Os vidrados cerâmicos, de aplicação a úmido, são uma mistura de fritas, outras matérias-primas naturais e sintéticas (feldspatos, nefelina, óxido de zinco, silicato de zircônio, coríndon, entre outros) e aditivos (OLIVEIRA e HOTZA, 2011).

Segundo Nandi (2013), o esmalte cerâmico pode ser considerado como uma suspensão de uma ou mais fritas moídas, outros constituintes e aditivos. Assim, para se obter um vidrado com as características desejadas é possível utilizar uma frita fundente com outra dura ou refratária, ou fritas com diferentes coeficientes de dilatação e graus de opacidade.

Chiti (1988) define o vidrado cerâmico como uma cobertura vítrea ou semivítrea, transparente ou opaca, brilhante ou mate, colorida ou incolor, que se aplica sobre as peças cerâmicas por razões funcionais e decorativas, e que se funde parcial ou totalmente dentro de um forno, com temperaturas baixas ou altas, até adquirir as características desejadas.

Durante esse processo de queima do vidrado, ocorre a formação de uma fase vítrea, até o ponto em que o conjunto de matérias-primas que compõem a formulação comportam-se como um líquido viscoso. Este líquido flui nas superfícies verticais ou inclinadas, preenchendo vazios e produzindo, durante o processo de resfriamento, um vidrado, que confere várias propriedades de superfície ao produto acabado (DURÁN *et al.*, 2002).

Geralmente, o vidrado cerâmico é composto por uma fase amorfa dominante, poros fechados e uma pequena quantidade de fase cristalina (SHEIKHATTAR *et al.*, 2016).

2.2.2 Fritas cerâmicas

As fritas são vidros insolúveis, preparados com diferentes matérias-primas de natureza cristalina, que são incorporadas aos vidrados cerâmicos como matérias-primas (NAVARRO e MEDALL, 1985).

São obtidas por meio da fusão, a temperaturas elevadas, da mistura das matérias-primas (solúveis) em um forno de fusão, formando uma massa fundida. Ao final do processo, essa massa fundida é vazada em um tanque com água fria (a temperatura ambiente, ~ 25 °C) e, assim é resfriada instantaneamente evitando a cristalização, e mantendo a estrutura vítrea, conforme fluxograma mostrado na Figura 2. Esse processo dá origem a pequenos fragmentos de forma irregular, chamados de fritas, que facilitam o processo de moagem (CASASOLA *et al.*, 2012; BENLLOCH, 2001; CHITI, 1987; NAVARRO e MEDALL, 1985).

Figura 2: Fluxograma representativo do processo de fritagem.



Fonte: Adaptado de Navarro e Medall (1985).

De acordo com Pracidelli (2008), as fritas são responsáveis por conferir ao vidrado a estrutura vítrea básica e cujas propriedades são alteradas pelos demais componentes da formulação. Segundo Nandi (2013), elas são um dos componentes mais importantes da maioria dos vidrados e engobes industriais, que permitem a produção de vidros mais homogêneos.

Para uma mesma composição, os vidrados que contêm fritas, fundem-se e maturam-se em temperaturas e/ou tempos de queima menores que os vidrados sem fritas, além de conferir a superfície dos mesmos uma textura mais lisa e brilhante, após o processo de queima (KRONBERG e HUPA, 2019; DURÁN *et al.*, 2002; NAVARRO e MEDALL, 1985).

Esse processo de fritagem torna mais estável e constante o vidrado cerâmico, aspecto fundamental para a produção industrial em grande escala (SÁNCHEZ, 1997; CHITI, 1987). Além disso, diminuem a toxicidade de alguns elementos, ao reduzir a

tendência de volatilização (ex.: PbO), aumentam o intervalo de queima e proporcionam maior uniformidade à composição.

Os principais óxidos constituintes das fritas, bem como suas funções e características, são apresentados na Tabela 3 (SCHABBACH, 1999).

Tabela 3: Funções e características dos principais óxidos constituintes das fritas cerâmicas.

Óxidos	Funções	Principais características
SiO ₂	Vitrificante	Principal constituinte na formação do vidro. Proporciona resistência química e elevada dureza. Diminui o coeficiente de expansão térmica do vidro.
B ₂ O ₃	Vitrificante Fundente	Utilizado para vidros especiais de baixa densidade e elevada transparência. Diminui a viscosidade do vidro e melhora o brilho.
PbO	Fundente Estabilizante	Diminui a temperatura de fusão e aumenta o brilho. Baixo coeficiente de expansão térmica.
K ₂ O	Fundente	Elevada atividade química; forte fundente. Aumenta a viscosidade do vidro e o coeficiente de expansão térmica.
Na ₂ O	Fundente	Elevada atividade química; forte fundente. Reduz o ponto de amolecimento do vidro e aumenta o brilho. Aumenta o coeficiente de expansão térmica.
Li ₂ O	Fundente	Elevada atividade química; forte fundente. Diminui o coeficiente de expansão térmica.
Al ₂ O ₃	Estabilizante	Aumenta a dureza. Aumenta a resistência à abrasão e a viscosidade.
CaO	Estabilizante Devitrificante	Diminui a suscetibilidade a cristalização e aumenta a durabilidade química. Diminui o coeficiente de expansão térmica. Atua como fundente em temperaturas superiores a 1100 °C.
MgO	Estabilizante Devitrificante	Possui as mesmas características do CaO, reduz a tensão superficial.
ZnO	Estabilizante Devitrificante	Aumenta o brilho e a resistência química. Diminui o coeficiente de expansão térmica dos vidros.
TiO ₂	Opacificante Devitrificante	Melhora a resistência química Aumenta a resistência à abrasão e a dureza.
ZrO ₂	Opacificante	Opacificante mais usado industrialmente. Estabilizador de cores.

Fonte: Schabbach (1999).

De acordo com Oliveira e Hotza (2011), a tipologia do vidro está diretamente relacionada com a composição das fritas utilizadas.

Segundo Pracidelli (2008), uma mistura de fritas deve apresentar algumas propriedades desejáveis, tais como fundência apropriada à temperatura e ao ciclo de queima, com o intuito de formar uma boa interface na temperatura de maturação; coeficiente de expansão térmica linear apropriado ao suporte cerâmico; resistência química, textura e brilho adequado ao produto almejado.

2.2.3 Matérias-primas para formulação de vidrados cerâmicos

Os vidrados cerâmicos têm composições variadas. Seus componentes químicos são incorporados à formulação a partir de diferentes matérias-primas, inclusive matérias-primas previamente fritadas (NAVARRO e MEDALL, 1985). Segue abaixo a classificação conforme os óxidos introduzidos na composição, bem como suas funções:

2.2.3.1 Formadores de vidro

As matérias-primas formadoras de vidro, introduzem dióxido de silício ou sílica (SiO_2) e óxido bórico (B_2O_3) na formulação.

As matérias-primas fontes de SiO_2 são as areias quartzíferas, quartzo, argilas, silicatos (feldspatos, caulim, wollastonita, talco, dentre outras). Podem apresentar-se na forma cristalina (quartzo, tridimita) ou na forma amorfa (diatomita, opala). Estas matérias-primas tem a função de formador de vidros (regulam a temperatura de maturação); eleva a viscosidade dos vidrados e melhoram a resistência química à ácidos e a resistência mecânica (PRACIDELLI, 2008; DURÁN *et al.*, 2002;). O percentual de sílica, em grande parte das formulações, é maior que 50% (CASASOLA *et al.*, 2012; DURÁN *et al.*, 2002).

As matérias-primas que introduzem B_2O_3 são o ácido bórico e o bórax ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) empregados nas fritas, e a colemanita ($3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) empregada em vidrados crus. Atuam como formadores de vidro (fundente), diminuem a tensão superficial e a viscosidade (facilitando a eliminação de bolhas durante a queima), diminuem o coeficiente de expansão térmica linear, limitam a devitrificação (cristalização) do vidro,

aumentam o brilho e, em elevada proporção promovem opalescência (PRACIDELLI, 2008; NAVARRO e MEDALL, 1985).

2.2.3.2 Estabilizadores de rede

As matérias-primas que introduzem a alumina (Al_2O_3) são alumina calcinada, coríndon, hidróxido de alumínio, caulins e feldspatos. Atuam como estabilizadores de rede, aumentam a refratariedade e a viscosidade dos fundidos, diminuem a tendência à devitrificação, apresentam coeficiente de expansão térmica linear médio/baixo, aumentam a resistência química, mecânica e a opacidade do vidro (PRACIDELLI, 2008; DURÁN *et al.*, 2002; CHITI, 1988).

2.2.3.3 Modificadores de rede

As principais matérias-primas que introduzem óxidos alcalinos são os feldspatos sódicos, albita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), nefelina ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$), carbonato sódico, bórax, feldspato potássico ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), petalita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$) e espodumênio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$). Desempenham papel de modificadores da rede cristalina (atuam como fundentes, Na_2O , K_2O , Li_2O), diminuem a viscosidade do fundido, aumentam o coeficiente de expansão térmica linear, diminuem a resistência química e mecânica, e aumentam o brilho do vidro (PRACIDELLI, 2008; DURÁN *et al.*, 2002).

As matérias-primas que fornecem óxido de cálcio são os feldspatos cálcicos, anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{Ca} \cdot \text{Mg} \cdot (\text{CO}_3)_2$) e a Wolastonita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) que se torna importante já que não gera gases por decomposição dos carbonatos, mas é suscetível ao ataque químico (tanto ácido quanto básico). Os elementos alcalinos terrosos atuam como fundentes em temperaturas acima de 1150°C , aumentam a viscosidade do fundido, apresentam coeficiente de expansão térmica linear médio, têm tendência a devitrificação (cristais de silicato de cálcio) e melhoram a resistência mecânica do vidro (CASASOLA *et al.*, 2012; PRACIDELLI, 2008; DURÁN *et al.*, 2002).

As matérias-primas que introduzem óxido de magnésio (MgO) são o carbonato de magnésio ou magnesita (MgCO_3), talco ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e dolomita. As funções do óxido de magnésio no vidro são elevar a viscosidade, diminuir o coeficiente de expansão térmica linear e diminuir a tendência à devitrificação do cálcio, quando utilizado em baixos teores (PRACIDELLI, 2008; DURÁN *et al.*, 2002).

As matérias-primas que fornecem óxido de bário (BaO) são o carbonato de bário (BaCO_3) que é tóxico, sulfato de bário (BaSO_4) e feldspato de bário ou de cério ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Atuam como fundentes enérgicos a elevadas temperaturas, diminuem a viscosidade dos vidrados, apresentam coeficiente expansão térmica linear médio e aumentam o brilho dos vidrados (PRACIDELLI, 2008; DURÁN *et al.*, 2002).

O óxido de zinco (ZnO) é um importante constituinte de muitos tipos de vidrados e é um eficiente fundente a temperaturas médias e altas. Em baixos teores, o ZnO proporciona um bom brilho e textura a superfície esmaltada. Atua como estabilizante, aumenta o brilho, melhora a resistência química e mecânica, e diminui o coeficiente de expansão térmica linear dos vidrados. O excesso de ZnO provoca a devitrificação (formação de cristais), produzindo vidrados mates de baixa resistência química (CASASOLA *et al.*, 2012; PRACIDELLI, 2008; DURÁN *et al.*, 2002).

2.2.3.4 Opacificantes e Aditivos

As matérias-primas opacificantes que introduzem dióxido de zircônio (ZrO_2) são silicato de zircônio ou zirconita (ZrSiO_4), areias de zircônio e micronizado de zircônio. Atuam como opacificantes, aumentam a temperatura de maturação do vidrado e a viscosidade de fundido (aumentando a possibilidade de apresentar defeitos superficiais), reduz o coeficiente de expansão térmica linear, aumenta a resistência mecânica, química e a resistência à abrasão. É um opacificante caro (CASASOLA *et al.*, 2012; PRACIDELLI, 2008; NAVARRO e MEDALL, 1985). O óxido de titânio (TiO_2) apresenta-se nos minerais rutilo e anatásio, atuam como opacificante em vidrados com presença de boro e ricos em alumina (diminuindo a fundência do vidrado), aumentam a viscosidade e melhoram a resistência química e mecânica. Em teores próximos a 5% a opacificação é completa. Em teores superiores a 10%, a superfície adquire o efeito mate, devido à formação de cristais e tende à tonalidade amarelada (CASASOLA *et al.*, 2012; PRACIDELLI, 2008; DURÁN *et al.*, 2002).

Os aditivos são substâncias orgânicas ou inorgânicas adicionadas na moagem a úmido ou durante o ajuste composicional da barbotina para aplicação, em pequenas quantidades. Tem a função de melhorar as propriedades reológicas e sua aderência ao corpo cerâmico. Os estabilizantes e dispersantes auxiliam para manter a barbotina em

suspensão (partículas sólidas bem dispersas), evitando sua sedimentação. Exemplos: argilas como caulins e bentonita.

Os defloculantes reduzem a viscosidade aparente, tornando a barbotina mais fluida e facilitando sua aplicação. Exemplos: tripolifosfato de sódio (TPF), metassilicato de sódio.

Já os ligantes aumentam a aderência da camada do vidrado ao suporte cerâmico e regulam a velocidade de evaporação da água da camada de aplicação. Exemplos: carboximetilcelulose (CMC), polietilenoglicol (PRACIDELLI, 2008; DURÁN *et al.*, 2002; NAVARRO e MEDALL, 1985).

2.2.4 Propriedades dos vidrados cerâmicos

As propriedades de uma superfície vidrada dependem das características físicas e químicas dos materiais de partida e do desenvolvimento de cada uma das etapas do processo. Para isso é imprescindível nas temperaturas e ciclos de queima utilizados, além de mínima porosidade do vidrado, que as transformações do processo de queima ocorram nas extensões necessárias. Isso caracteriza a existência de valores adequados de viscosidade, tensão superficial e quantidade de fase líquida na temperatura de queima (AMORÓS ALBARO, 2001).

2.2.4.1 Viscosidade

A viscosidade é definida como a resistência ao deslizamento existente entre as moléculas, representada pelo coeficiente de viscosidade (NAVARRO e MEDALL, 1985).

Como os materiais vítreos têm estrutura de ordenamento de curto alcance, suas ligações interatômicas apresentam um intervalo de energias reticulares, razão pela qual as ligações mais fracas rompem-se a temperaturas mais baixas, pois requerem menor energia. À medida que a temperatura do processo aumenta, mais ligações são rompidas e a viscosidade da massa vítrea diminui gradualmente (DURÁN *et al.*, 2002).

Os fatores que afetam a viscosidade são:

- **Fatores estruturais e químicos:** a estabilidade será maior, quanto maior for o número de pontes de hidrogênio. Por exemplo, corpos vítreos com somente óxido formador de SiO₂ (tetraédricos), tem alto grau de polimerização e elevada viscosidade. Pequenas alterações de composição

geram variações apreciáveis de viscosidade (DURÁN *et al.*, 2002; NAVARRO e MEDALL, 1985);

- **Temperatura:** em todos os corpos cerâmicos, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, devido a ruptura das ligações reticulares por efeito das vibrações térmicas. Contudo, a velocidade dessa alteração depende fortemente da composição química (DURÁN *et al.*, 2002; CHITI, 1988);
- **Tempo:** mantendo a temperatura constante, a viscosidade do vidro diminui com o tempo. Se a viscosidade do vidro é alta e a curva de queima é curta, as bolhas não ocasionam problemas pois não tem tempo suficientes para chegar na superfície. Todavia, se o vidro tem viscosidade menor e tempo de queima prolongado, as bolhas têm maior mobilidade e tendem aparecer como furos no vidro (DURÁN *et al.*, 2002; CHITI, 1988).

2.2.4.2 Tensão superficial

Os fluidos com alta tensão superficial têm dificuldade de espalhar-se sobre uma superfície plana, molhando-as inadequadamente. A capacidade de molhabilidade depende da tensão superficial do sistema, expressa pelo ângulo de contato (Θ).

Uma diminuição do ângulo de contato significa um aumento de molhabilidade do suporte, que pode ser alcançado pelo aumento da temperatura de queima. Qualquer circunstância que modifique a energia das ligações químicas dos componentes de uma massa vítrea provocará uma modificação na tensão superficial.

Quanto mais baixa a tensão superficial de um corpo vítreo fundido, mais regular será a camada formada, a superfície será mais lisa, com maior facilidade de desaparecerem bolhas ou furos e mais brilhante será a superfície do vidro. Para o caso contrário, uma tensão superficial alta favorece o aparecimento de bolhas no resfriamento, provocando o defeito conhecido como “enrugado” (DURÁN *et al.*, 2002; CHITI, 1988; NAVARRO e MEDALL, 1985).

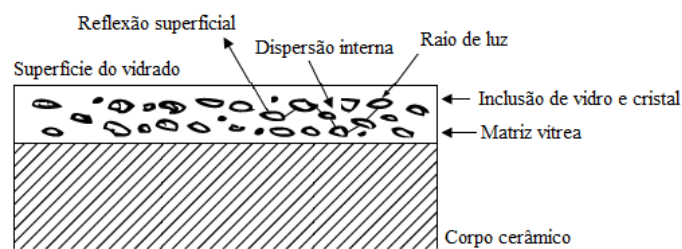
2.2.4.3 Transparência e opacidade

A transparência é uma propriedade óptica extremamente importante dos vidros, já que garante suas características estéticas e fins decorativos.

O efeito opaco ocorre quando uma luz incide sobre um corpo com fases cristalinas ou poros dispersos na fase vítrea e resulta na dispersão dos raios luminosos (SELLI e BASARAN, 2022; ZHAN *et al.*, 2019; DURÁN *et al.*, 2002). Para obtenção do efeito opaco, faz-se necessário matérias-primas que tendam a devitrificar, produzindo fases cristalinas insolúveis ou parcialmente solúveis na fase vítrea, permanecendo no estado cristalino na referida matriz vítrea (DURÁN *et al.*, 2002).

O grau de opacidade depende da relação entre os índices de refração das fases, do número, tamanho e forma das partículas da fase dispersa e da espessura do vidro (Figura 3). De maneira geral, os materiais opacos refletem altas frações da luz incidente, enquanto que nos materiais transparentes a maior parte da luz deve ser transmitida e apenas uma pequena parte é refletida (CAI *et al.*, 2018a; CAI *et al.*, 2018b; TUNALI, *et al.*, 2015; MELCHIADES *et al.*, 2010).

Figura 3: Interação da luz incidente com as fases cristalinas e amorfa do vidro.



Fonte: Adaptado de Pracidelli (2008).

Segundo Llusar *et al.* (2005), normalmente nos vidrados cerâmicos a adição de fases cristalinas altamente refratárias, com altos valores de dureza e/ou resistência mecânica (como o zircônio, coríndon, mulita, dentre outras), permanecem estáveis e insolúveis na matriz vítrea ou podem devitrificar a fase de reforço no recozimento do vidro. Esse processo confere opacidade e melhoria das propriedades mecânicas do material.

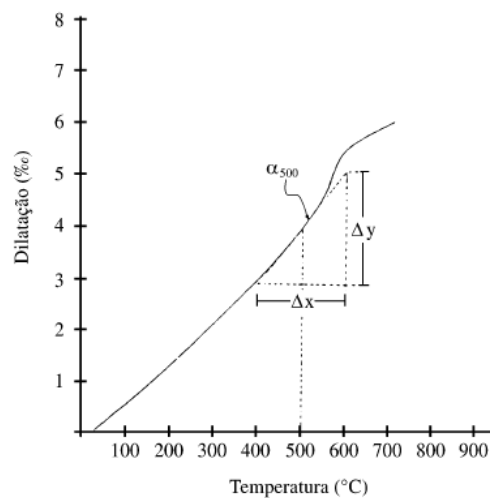
2.2.4.4 Dilatação térmica

A maioria dos materiais sofre, pela ação do calor, aumento de sua energia interna o que resulta em uma mudança dimensional. A variação dimensional depende da temperatura de fusão de cada material e, portanto, da energia de ligação química dos átomos que compõem a sua estrutura. A proporção entre a variação dimensional

(deformação) e o inverso da variação de temperatura permite definir o coeficiente de expansão térmica, α ($^{\circ}\text{C}^{-1}$).

O coeficiente de expansão térmica é determinado pela tangente da curva de dilatação do material, nessa temperatura ou intervalo linear de temperatura, conforme mostra a Figura 4 (AMORÓS *et al.*, 1997).

Figura 4: Curva dilatométrica de um engobe.

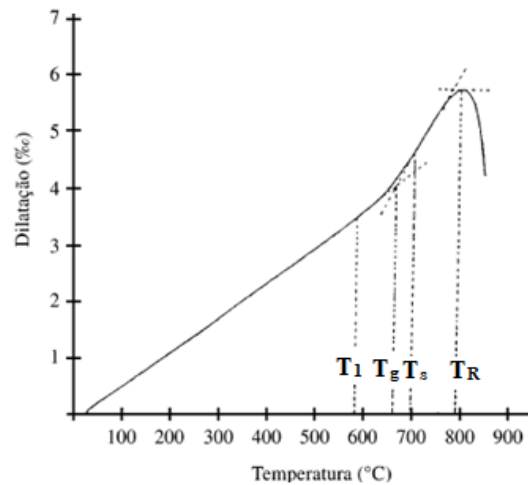


Fonte: Adaptado de Rodrigues (2017).

O comportamento dilatométrico de um material é praticamente linear, em função da temperatura, desde que não ocorram transformações estruturais. Quando se iniciam essas transformações estruturais, a curva dilatométrica muda sua inclinação, com aumento progressivo da tangente, até chegar a T_s , onde volta a ser uma reta. A seguir, a tangente à curva começa a diminuir até atingir T_R (pico máximo), ponto que sinaliza a temperatura de amolecimento dilatométrico (T_R) do vidro (AMORÓS *et al.*, 1997).

O intervalo em que ocorre a mudança de inclinação da curva é definido como intervalo de relaxação, identificado na Figura 5 entre os pontos T_1 e T_s . A intersecção das tangentes desses dois trechos é considerada o ponto de transição vítrea (T_g). Em temperaturas acima desse ponto, o vidro é considerado estar em estado viscoelástico até sofrer fusão completa (RODRIGUES, 2017; AMORÓS *et al.*, 1997).

Figura 5: Curva de expansão térmica de um vidro homogêneo (vidro).



Fonte: Adaptado de Amorós *et al.* (1997).

O coeficiente de expansão térmica linear do vidro deve promover um acoplamento consistente, com valor muito semelhante ao do substrato/massa cerâmica (CASASOLA *et al.*, 2012). Caso as curvas de expansão térmica apresentem diferenças significativas, durante o processo de resfriamento da peça, desenvolvem-se tensões entre as camadas, que se traduzem em curvaturas, lascamento ou gretamento do vidro (AMORÓS ALBARO, 2001).

Em função dos vidrados apresentarem maior resistência aos esforços de compressão do que os de tração, somente devem ser empregados vidrados que apresentam coeficientes de expansão térmico ligeiramente inferiores ao suporte cerâmico, para que o vidro permaneça submetido aos esforços de compressão. Nessa condição também, retarda-se ou impede-se o processo de gretamento retardado, causado pela expansão por umidade do suporte cerâmico (CASASOLA *et al.*, 2012; AMORÓS ALBARO, 2001).

2.2.4.5 Fusibilidade

A fusibilidade expressa o grau de fluidez alcançado pelo corpo vítreo na temperatura de maturação, quando fases cristalinas sólidas estão totalmente dissolvidas na fase vítrea e estas fluem na superfície da peça para formar uma cobertura homogênea (DURÁN *et al.*, 2002).

Na maturação do vidro, uma sequência de eventos ocorre no processo de queima, envolvendo as seguintes etapas: sinterização das partículas de frita, amolecimento

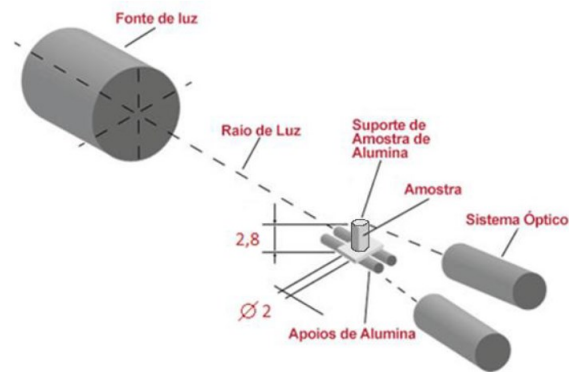
progressivo do sinterizado, distribuição uniforme sobre o suporte e solidificação (BORDIGNON, 2013).

As diferentes etapas de fusão que um vidro cru passa, desde a formação dos primeiros líquidos até a fusão total de todos os componentes cristalinos e o estado de fluidez total, são condicionadas pela composição química dos vidrados. Quanto menor a temperatura de fusão da primeira fase líquida, maior será a velocidade do processo (DURÁN *et al.*, 2002, CHITI, 1988).

Para uma determinada composição a velocidade com que se desenvolve a fusão, ou seja, o processo cinético, depende da granulometria dos materiais e do gradiente de temperatura aplicado (DURÁN *et al.*, 2002; CHITI, 1988).

Uma técnica de análise empregada para avaliar a fusibilidade dos materiais é a microscopia óptica de aquecimento. Essa técnica emprega um sistema óptico, que monitora as variações de forma da amostra, em função do aumento de temperatura, conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6: Sistema de captura do microscópio óptico de aquecimento.



Fonte: Adaptado de Rodrigues (2017).

Esse monitoramento ocorre por meio da mensuração da sombra da amostra, apoiada em uma placa refratária de alumina, durante o ciclo térmico projetado, identificando as deformações sofridas (KRONBERG e HUPA, 2019; RODRIGUES, 2017).

As variações de forma registradas pelo equipamento denominam-se temperaturas de sinterização, de amolecimento, de esfera, de meia esfera e de fusão, conforme mostrado na Figura 7.

Figura 7: Variações de forma observadas em amostras vítreas em microscópio óptico de aquecimento.



Temperatura de início de sinterização: registrada quando a amostra apresenta apenas 95% do tamanho inicial.



Temperatura de amolecimento ou temperatura de deformação inicial (fim do processo de sinterização): registrada quando é identificado o arredondamento dos cantos da amostra.



Temperatura de formação de esfera: é registrada quando a altura da amostra é igual à largura.



Temperatura de formação de meia esfera: registrada quando a altura da amostra é a metade da largura ou a amostra exibe a forma de uma meia esfera (ângulo de contato igual a 90°).



Temperatura de fusão: é registrada quando a altura da amostra é um terço da largura.

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2017).

Com esta análise, é possível identificar materiais com diferentes fusibilidades em diferentes temperaturas.

2.2.5 Classificação dos vidrados cerâmicos

Segundo Durán *et al.* (2002), a microestrutura e as propriedades ópticas permitem classificar os vidrados em relação às suas características predominantes.

Quanto ao grau de transparência e opacidade, os vidrados podem ser classificados em vidrados transparentes brilhantes ou “cristalinas”, vidrados opacos brilhantes e vidrados mates ou foscos.

2.2.5.1 Vidrados transparentes brilhantes ou “cristalinas”

Formulados com altos teores de fritas de baixa fusibilidade, compostos por elevado teor de sílica e uma quantidade controlada de óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos (DURÁN *et al.*, 2002). Os vidrados brilhantes são quase totalmente vítreos, que dão origem à sua superfície brilhante, mas também podem apresentar fases cristalinas introduzidas (AMORÓS *et al.*, 2016). Estes vidrados são utilizados para recobrimento de diversas tipologias de produtos, dentre os quais destacam-se revestimentos para parede e porcelanato esmaltado.

Empregam fritas transparentes brilhantes ou “cristalinas”, que apresentam brilho elevado, ausência de coloração, inexistência de opacidade e bom estiramento superficial (NAVARRO e MEDALL, 1985). Compõem-se de baixos teores de B_2O_3 e fundentes de metais alcalinos terrosos (cálcio, magnésio) e ZnO. Sua composição apresenta maior teor de Al_2O_3 para o controle da viscosidade e impedir o processo de devitrificação (DURÁN *et al.*, 2002).

Como características, destacam-se o retardo do início do processo de amolecimento e a estabilidade em temperaturas mais altas, que possibilita a passagem de gases provenientes dos diversos processos químicos que ocorrem no suporte - descarbonatação do $CaCO_3$, remoção de água quimicamente ligada às argilas, processos oxidativos da matéria orgânica das argilas, entre outros (NANDI, 2013; NAVARRO e MEDALL, 1985). Uma baixa tensão superficial favorece a eliminação de eventuais bolhas de gás presentes na fase vítrea, que formam o vidro durante a queima, e baixos valores de viscosidade melhoram a molhabilidade da superfície formando uma camada mais regular, com superfície mais lisa, maior facilidade de desaparecerem bolhas e furos, além de promover uma superfície mais brilhante ao vidro (OLIVEIRA e HOTZA, 2011).

Como limitações dos vidrados brilhantes, podem-se destacar a ocorrência de bolhas ou furos, “*pin holles*” ou a formação de uma camada superficial com bolhas, defeito conhecido como “enrugado” (DURÁN *et al.*, 2002; CHITI, 1988; NAVARRO e MEDALL, 1985).

2.2.5.2 Vidrados opacos brilhantes

São obtidos por meio de formulações específicas para este fim, que empregam majoritariamente fritas opacas de zircônio, com incorporação de argilas e caulins como estabilizantes e silicato de zircônio micronizado para complementar a opacidade (DURÁN *et al.*, 2002).

Empregam fritas de zircônio, com brilho e índice de alvura elevados. O ZrO_2 se comporta como um elemento estabilizante (NAVARRO e MEDALL, 1985). Além do silicato de zircônio, a alumina também é amplamente empregada (COOK *et al.*, 2016). Possuem características e aplicações similares às cristalinas, porém são brancas (OLIVEIRA e HOTZA, 2011).

A opacidade destes vidrados deve-se ao fato de que os raios de luz incidentes, em uma trajetória ao longo da matriz vítrea encontram micro-heterogeneidades, que são as fases cristalinas ou as fases vítreas imiscíveis na fase vítrea principal; estas micro-heterogeneidades são capazes de dispersar os raios de luz, desviando-os de sua direção original por reflexão, refração e difração e diminuir a intensidade da luz transmitida através da camada do vidro, provocando, dessa forma, a opacidade no material (BENLLOCH, 2001; NAVARRO e MEDALL, 1985).

Estes vidrados, além do brilho e opacidade, apresentam dureza, alta resistência à abrasão e alta resistência química (DURÁN *et al.*, 2002).

Como limitações desses vidrados, destacam-se o aparecimento de bolhas ou furos, “*pin holles*” ou a formação de uma camada superficial com bolhas ou “enrugado” (DURÁN *et al.*, 2002; CHITI, 1988; NAVARRO e MEDALL, 1985).

2.2.5.3 Vidrados mates

Obtidos por meio de fritas mates, transparentes, opacas, entre outros compostos cristalinos como wollastonita, feldspatos, coríndon, TiO_2 , silicato de zircônio e óxido de zinco, têm o intuito de garantir o equilíbrio entre aspectos de opacidade, fusibilidade e requisitos físico e químicos (OLIVEIRA e LABRINCHA, 2008; DURÁN *et al.*, 2002).

As fritas opacas e sem brilho apresentam bom estiramento superficial, facilidade de coloração e textura adequada. As mais comuns são as fritas de cálcio e de zinco (OLIVEIRA e HOTZA, 2011; DURÁN *et al.*, 2002; NAVARRO e MEDALL, 1985). De modo geral, apresentam teores apreciáveis de elementos modificadores de rede, tais como o cálcio, zinco, magnésio, bário e titânio. A proporção relativa entre estes óxidos vai determinar as

características da rede vítrea e, conseqüentemente, as propriedades finais do vidro (OLIVEIRA e HOTZA, 2011; MELCHIADES *et al.*, 2009).

Segundo Oliveira e Labrincha (2008), o vidro mate caracteriza-se por fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea. A formação desta superfície mate é associada à presença de cristais de índice de refração diferentes da matriz vítrea. Dessa forma, diferentes materiais geram diferentes graus de opacidade/matização.

Na superfície desse vidro, as fases cristalinas dão origem a uma textura áspera, resultando no acabamento fosco (AMORÓS *et al.*, 2016).

Nesses vidros mate, faz-se necessário certa atenção aos aspectos superficiais brilho e textura, defeitos superficiais de bolhas ou furos, “*pin holles*”, além da análise da resistência ao ataque químico, que pode ser intensificado pela presença do zinco (OLIVEIRA e HOTZA, 2011).

A obtenção de um vidro mate é o objetivo do presente trabalho. O intuito é um vidro mate de baixo brilho superficial e com superfície sedosa ou acetinada ao toque. Entretanto, para o desenvolvimento desse vidro, tem-se algumas variáveis importantes envolvidas, como por exemplo, o efeito mate x brilho, mensurada por meio do equipamento *glossmeter*; outra variável importante é a textura sedosa x seca, avaliada por intermédio do tato. Em geral, à medida que o vidro vai incorporando cristais, a superfície vai sendo matizada (baixando seu brilho superficial); entretanto, esses cristais tendem a tornar a superfície rugosa (textura seca ao toque). Essas variáveis estão diretamente relacionadas com a formulação do referido vidro (SHEIKHATTAR *et al.*, 2016).

2.2.5.4 Formulações de vidros cerâmicos

A formulação de um vidro está relacionada com as características de base/suporte, do tipo de processo, das composições químicas e granulométricas, da natureza dos materiais empregados, bem como das exigências estéticas e comerciais (DURÁN *et al.*, 2002).

A microestrutura da camada vidrada, fase vítrea, fases cristalinas, distribuição de fases e a porosidade, vão depender das matérias-primas da formulação, da composição das fritas empregadas e da temperatura de queima, entre outros (OLIVEIRA e HOTZA, 2011; LIRA *et al.*, 2004).

Na composição dos vidrados empregam-se fritas com características distintas de viscosidade e com quantidades variáveis de óxidos de cálcio e zinco. Além destes, outros materiais naturais ou sintéticos com características específicas também podem ser utilizados (OLIVEIRA e HOTZA, 2011).

De acordo com Rasteiro *et al.* (2007), além de uma composição de fritas adequadas, é importante manter na formulação final do vidrado, um tempo de maturação adequado e um coeficiente de expansão térmica linear apropriado ao suporte cerâmico.

A proporção da parte fritada diminui a temperatura de queima, reduzindo a necessidade de adição de outros fundentes (NANDI, 2013).

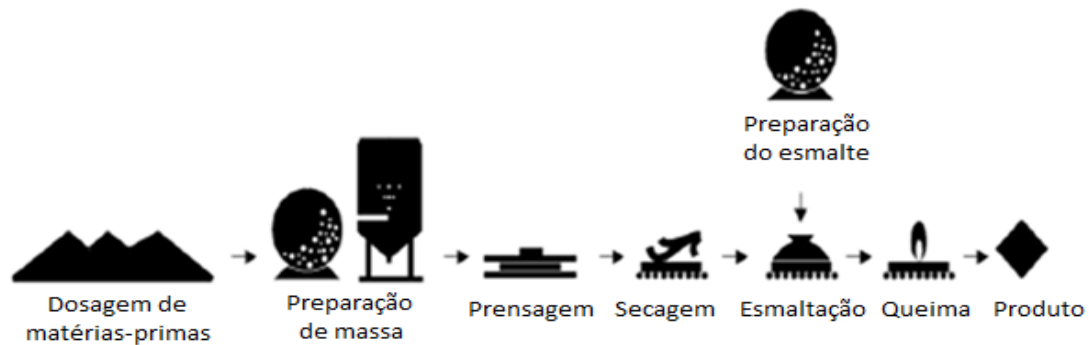
Alguns dos componentes não fritados da composição, tais como feldspato, nefelina e óxido de zinco, auxiliam na formação da matriz vítrea do vidrado. Outros componentes, tais como o silicato de zircônio e o coríndon, contribuem para melhorar a resistência à abrasão, além das funções de opacificante como é caso do silicato de zircônio, ou matizante como é o caso do coríndon (OLIVEIRA e HOTZA, 2011; DURÁN *et al.*, 2002).

Além desses componentes, são utilizados nas formulações de vidrados a wollastonita, carbonato de cálcio e magnésio, minerais à base de alcalinos terrosos, atuam como matizantes e contribuem para a formação da matriz vítrea (CASASOLA *et al.*, 2012; OLIVEIRA e HOTZA, 2011). Incluem-se ainda aos vidrados cerâmicos, os aditivos, tais como defloculantes e ligantes (NAVARRO e MEDALL, 1985).

2.3 PROCESSAMENTO CERÂMICO

A fabricação de revestimentos cerâmicos deve considerar as características finais do produto, dependente dos parâmetros tecnológicos do processo de fabricação e das características química e mineralógicas das matérias-primas empregadas (OLIVEIRA e HOTZA, 2011). O processo de fabricação segue o fluxograma da Figura 8.

Figura 8: Processo de fabricação de revestimentos cerâmicos.



Fonte: Adaptado de Tobar (2014).

2.3.1 Dosagem de matérias-primas e preparação da massa

A preparação da massa cerâmica pode ser via seca ou via úmida. Inicialmente, ocorre a dosagem das matérias-primas que constituem a composição da massa, que são principalmente argilas, feldspatos, areias, carbonatos e caulins, provenientes de uma fonte natural. Este sistema de processamento pode ser intermitente ou contínuo (CASASOLA *et al.*, 2012; OLIVEIRA e HOTZA, 2011). Em uma etapa sucessiva, ocorre o processo de moagem a úmido ou o processo de moagem a seco das matérias-primas (sem adição de água).

No processo a úmido, a moagem das matérias-primas pode ocorrer em moinhos contínuos ou descontínuos com a presença de água, resultando em uma suspensão com tamanho de partícula menor que 200 μm . Em seguida, a suspensão ou barbotina obtida passa pelo processo de atomização (secagem por pulverização em “*spray dryer*”) para obtenção do pó atomizado, com remoção de parte da água até atingir uma umidade ideal (5,5 – 7,0%). Esse método tem como principal vantagem a produção de grânulos esféricos e regulares, que conferem elevada escoabilidade ao pó atomizado e facilidade de operação para o enchimento de moldes e prensagem de peças grandes (TOBAR, 2014; CASASOLA *et al.*, 2012; OLIVEIRA e HOTZA, 2011).

2.3.2 Prensagem e Secagem

O intuito do processo de conformação do pó atomizado é a formação de uma placa no estado verde ou cru (biscoito), moldados por compressão mecânica do pó atomizado em um molde. Este revestimento verde ou biscoito é a principal saída dessa etapa do processo e apresenta um teor de umidade próximo ou igual a umidade do pó atomizado (CASASOLA *et al.*, 2012; OLIVEIRA e HOTZA, 2011; HANSEN, MIYAMARU SEO e KULAY, 2010).

A secagem é um processo térmico com a finalidade de reduzir a quantidade de água residual dos poros intergranulares do revestimento verde. Esse processo ocorre de forma lenta e gradual, com o intuito de evitar tensões e, conseqüentemente, defeitos nas peças cerâmicas (TOBAR, 2014; OLIVEIRA e HOTZA, 2011).

Esse processo geralmente é realizado em secadores horizontais, que podem atingir temperaturas que variam de 200 a 250 °C. A duração do ciclo depende das características da massa, das dimensões e espessura do revestimento cerâmico e das características do equipamento (TOBAR, 2014; OLIVEIRA e HOTZA, 2011).

2.3.3 Preparação do vidrado

Os vidrados cerâmicos podem apresentar inúmeras composições e sua formulação é dependente das características do suporte cerâmico, da temperatura de queima e das características finais do produto (DAVIM *et al.*, 2008).

2.3.3.1 Moagem de esmalte

O processo de moagem dos esmaltes cerâmicos é realizado em moinho de bolas, via úmida, com adição das matérias-primas, fritas, além de ligantes e defloculantes adequados a técnica de aplicação (PRACIDELLI, 2008).

O objetivo do processo de moagem consiste na diminuição do tamanho de partículas de um material sólido, com a finalidade de aumentar a superfície específica para facilitar as reações entre as partículas, aumentando a velocidade de reação durante o processo de queima, além de promover a homogeneização dos vários materiais (DAVIM *et al.*, 2008; RIBEIRO e ABRANTES, 2001; GLAZING, 2000; SACMI, 1986).

O processo de moagem nos moinhos de bolas pode ser a seco ou a úmido, de maneira contínua ou intermitente. Todavia, o processo mais comum é a moagem contínua e a úmido, com um teor de cerca de 40% de água, adicionadas as matérias-primas da formulação. O tempo de moagem é determinado por meio do teste de granulometria da barbotina, resíduo em malha 325 mesh (HANSEN, MIYAMARU SEO e KULAY, 2010; DAVIM *et al.*, 2008; GLAZING, 2000).

A distribuição do tamanho de partículas do esmalte moído pode ser determinada utilizando um equipamento de difração a laser, representado por uma típica curva Gaussiana. Contudo, na prática industrial, é utilizado uma peneira padrão para verificação do resíduo de moagem, ou seja, a quantidade residual de partículas maiores que a malha da peneira. Essa verificação justifica-se pelo fato de que uma redução do resíduo de moagem, corresponda a uma aproximação de uma mudança de direção na curva de distribuição do tamanho de partículas (SACMI, 1986).

Segundo Oliveira e Labrincha (2008), o resíduo de moagem do esmalte, a superfície específica, a dimensão e a concentração de cristais formados são parâmetros que influenciam a textura final do revestimento cerâmico. Dessa forma, é comum trabalhar com resíduos entre 1 e 2% na peneira de 325 mesh.

2.3.3.2 Peneiramento e armazenamento dos esmaltes

A finalidade do peneiramento é promover a separação, por retenção das partículas maiores que permaneceram no esmalte moído. A escolha do tipo de peneira a ser utilizada e da abertura de malha adequada depende fundamentalmente da tipologia do esmalte. Geralmente são adotados sistemas de peneiras vibratórias. A velocidade de peneiramento depende da abertura da malha da peneira, da viscosidade e da área de filtragem (DAVIM *et al.*, 2008; GLAZING, 2000).

Após o processo de peneiramento, os esmaltes cerâmicos são armazenados em tanques para resfriamento, para posteriormente serem utilizados na linha de esmaltação. O armazenamento ocorre em recipientes de aço inox com sistema de agitação, geralmente alternando entre ciclos de repouso e agitação lenta. A intenção desse procedimento é evitar a sedimentação e decantação das partículas (PRACIDELLI, 2008; DAVIM *et al.*, 2008; SACMI, 1986).

2.3.4 Esmaltação

A esmaltação é a etapa do processo responsável pelo acabamento da superfície do revestimento cerâmico. Nessa etapa são aplicados os esmaltes, com a finalidade de fornecer uma superfície vítrea no suporte, por meio de uma técnica a seco ou a úmido (OLIVEIRA e HOTZA, 2011).

Esse processo é realizado em uma linha contínua, com equipamentos para aplicação de engobes, esmaltes e tintas para a decoração das peças em sua superfície, e apresenta como produto final desse processo, um revestimento cerâmico com esmalte cru (TOBAR, 2014; HANSEN, MIYAMARU SEO e KULAY, 2010).

Os equipamentos utilizados para as aplicações via úmida são aerógrafos, campânulas, discos, véu velas, “*slim covers*”; já para as aplicações via seca, são utilizadas os granilhadores. As características de cada esmalte e camadas de aplicação estão diretamente relacionadas com as características do produto almejado (OLIVEIRA e HOTZA, 2011; SACMI, 1986).

2.3.5 Queima

A queima é a etapa final do processo produtivo de um revestimento cerâmico. É um tratamento térmico realizado em fornos com ciclos rápidos, geralmente na forma de monoqueima, onde são submetidos os produtos a verde a temperaturas entre 900 e 1250 °C. Essa temperatura de queima é dependente da composição e das propriedades almejadas ao produto acabado (TOBAR, 2014; CALLISTER e RETHWISCH, 2012; DURÁN *et al.*, 2002).

2.3.5.1 Estágios da queima

O processo queima pode ser dividido em três estágios: reações preliminares; sinterização e resfriamento (OLIVEIRA e HOTZA, 2011):

- No estágio de reações preliminares, ocorre o pré-aquecimento do material, a dissociação de materiais argilosos e decomposição dos carbonatos com a emissão de CO₂;
- No estágio de sinterização, desenvolvem-se as reações de síntese entre os óxidos alcalinos terrosos (CaO, MgO), provenientes da decomposição de

carbonatos, com as fases amorfas residuais. A formação desses novos compostos é de fundamental importância para ajuste das características físico-mecânicas do produto. Na fase de máxima temperatura, completa-se o processo de sinterização do suporte. Nesse intervalo, o vidro funde-se e estende-se completamente;

- No estágio final, a fase de resfriamento ameniza ou equilibra as tensões, atribuídas às transformações do quartzo livre presentes no suporte queimado (OLIVEIRA, 2000).

A sinterização é o processo de consolidação do material durante a queima, promovendo a união de partículas em agregados com resistência mecânica. Geralmente, implica na retração e densificação do corpo cerâmico.

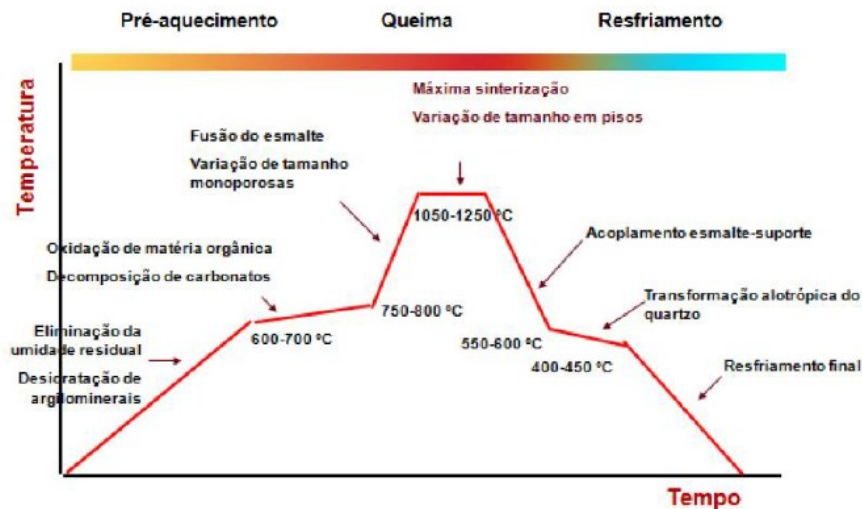
2.3.5.2 Curva de queima

A curva de queima ou ciclo de queima pode ser representada graficamente por meio da variação de temperatura *versus* tempo ao longo dos três estágios da queima no forno. As taxas de aquecimento, tempo de patamar de queima e taxa de resfriamento são definidas de acordo as reações de decomposição do processo e transformações de fases, de acordo com a Figura 9 (RODRIGUES, 2017).

Durante a fase de aquecimento a uma dada temperatura, o vidro se funde e assume o estado de líquido viscoso, acompanhando as variações de forma e tamanho sofridas pela massa e engobe. O tempo de permanência a uma dada temperatura é fundamental para o fechamento da porosidade da massa e estiramento do vidro.

Durante o resfriamento, a partir da temperatura de acoplamento, o vidro passa a comportar-se como um sólido novamente e a diferença de dilatação entre massa e vidro gera curvaturas côncavas ou convexas no revestimento cerâmico. Para minimizar ou corrigir as curvaturas da placa, durante e após a queima, em determinadas regiões do forno, utiliza-se temperaturas diferentes entre os planos superior e inferior aos rolos refratários que transportam as placas (RODRIGUES, 2017).

Figura 9: Curva de queima e os principais eventos.



Fonte: Adaptado de Rodrigues (2017).

De modo geral, as reações que ocorrem durante o processo de queima dependem dos componentes integrantes e do ciclo térmico (IBAÑEZ e SANDOVAL, 1996). As principais reações são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Principais reações que ocorrem durante a queima de revestimentos cerâmicos.

Temperatura	Processo
< 120 °C	Perda da água adsorvida
> 280 °C	Decomposição de compostos orgânicos
> 320 °C	Combustão de carbono residual
> 450 °C	Perda da água de constituição dos minerais argilosos. Conversão da caulinita-metacaulinita.
573 °C	Mudança estrutural do quartzo de alfa para beta no aquecimento, e, de beta para alfa no resfriamento.
> 600 °C	Perda de água de cristalização da montmorilonita.
> 700 °C	Decomposição de carbonatos.
900 – 1000 °C	Conversão da metacaulinita em espinélio Si-Al e cristobalita (sem fase vítrea).
1050 °C	Fusão eutética dos feldspatos. Formação de mulita primária a partir do espinélio Al-Si.
1100 – 1200 °C	Formação de mulita secundária por recristalização da fase vítrea.
> 1200 °C	Dissolução do quartzo.

Fonte: Adaptado de Ibañez e Sandoval (1996).

As curvas de queima otimizadas permitem que as reações de fusão e cristalização da massa e do vidrado ocorram de maneira adequada. Durante este processo, ocorrem reações e transformações. A ocorrência dessas reações contribui para o atendimento das características técnicas do material, tais como absorção de água, retração, resistência mecânica, resistência química, dureza, compactação, dentre outros (OLIVEIRA e HOTZA, 2011; HANSEN, MIYAMARU SEO e KULAY, 2010).

Segundo Ibañez e Sandoval (1996), ciclos de queima rápidos podem ser definidos como uma aproximação do tempo real de queima ao tempo mínimo teórico necessário para que todas as reações ocorram, mantendo-se as características técnicas do revestimento. Para isso, reduz-se o tempo de aquecimento e aumenta-se as taxas de resfriamento, que são limitadas pela capacidade da peça absorver as tensões geradas. Além da otimização do ciclo de queima, matérias-primas da composição e fornos também podem auxiliar nesse processo. Dessa forma, a queima rápida permite manter a produtividade em tempos menores.

Atualmente, os ciclos de queima e as temperaturas podem variar de 30 a 60 min e de 1100 a 1250 °C, respectivamente, dependendo das características técnicas da massa cerâmica e das dimensões e espessuras das placas cerâmica a serem queimadas (OLIVEIRA e HOTZA, 2011).

De acordo com Borgert (1999), a temperatura de queima pode exercer influência direta sobre o brilho e a textura dos vidrados cerâmicos. À medida que a temperatura aumenta, os vidrados cristalinos e brancos de zircônio apresentam-se mais brilhantes e com melhor estiramento. E, no caso dos vidrados mates, principalmente de cálcio e zinco, o aumento da temperatura impacta diretamente na textura, deixando-os mais “sedosos”.

2.3.6 Inspeção

O processo de inspeção do produto acabado tem o propósito proporcionar a análise, a classificação e a subdivisão dos produtos de modo adequado, a fim de obter-se o máximo de aproveitamento para sua venda. Para esse processo, devem ser analisados aspectos técnicos e aspectos comerciais, ou seja, se algum defeito deprecia o produto e

impede ou cria obstáculo para que o preço de venda seja máximo (BIFFI, 2002). Após o processo de inspeção, o material é embalado e destinado para a expedição e ao cliente.

2.4 ENSAIOS TÉCNICOS PARA CLASSIFICAÇÃO DOS VIDRADOS

Os revestimentos cerâmicos seguem norma específica, com o objetivo de garantir o atendimento de determinadas características técnicas e alguns critérios de classificação, conforme Norma Técnica ABNT NBR ISO 10.545/2017 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2017).

2.4.1 Resistência ao manchamento

O ensaio de resistência ao manchamento tem por finalidade verificar o desempenho do revestimento cerâmico quanto à facilidade de limpeza da superfície da placa cerâmica, conforme a Norma ABNT NBR ISO 10.545-14/2017 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2017).

De acordo com Dondi *et al.* (2008), o manchamento depende de aspectos químicos e físicos da superfície do revestimento e do agente manchante. Os aspectos físicos relacionam-se com as irregularidades na superfície do revestimento cerâmico, ou seja, poros e pequenas ondulações que permitem a adesão de sujeiras. Estes elementos microestruturais são mensurados pela rugosidade: quanto mais rugosa a superfície, maior dificuldade de limpeza e menor classe de limpabilidade.

Os aspectos químicos referem-se à capacidade do agente manchante em molhar a superfície do revestimento e a sua afinidade química (expressa pela polaridade e tensão superficial) com o vidro ou o suporte. Esta molhabilidade pode ser medida com base no ângulo de contato, o qual está relacionada à tensão superficial (DONDI *et al.*, 2008).

2.4.1.1 Aspectos químicos do manchamento

A molhabilidade é a tendência de um fluido aderir ou espalhar-se sobre uma superfície sólida, na presença de um segundo fluido. O ângulo de contato é a medida mais concreta para a determinação da molhabilidade. Este depende das características físicas e químicas do líquido e das características do sólido, como sua rugosidade, heterogeneidade química, camadas de sorção e orientação molecular, dentre outros.

Dessa forma, quanto mais baixo esse ângulo de contato, maior é a capacidade de molhamento do material. As soluções aquosas geralmente apresentam valores de Θ entre 30 e 50° e as substâncias oleosas têm valores maiores, normalmente na faixa de 50 a 60° (DONDI *et al.*, 2008).

2.4.1.2 Aspectos físicos do manchamento

Os aspectos físicos relacionam-se à estrutura da superfície. As variáveis que afetam significativamente este processo relacionam-se com a microestrutura: rugosidade da superfície, quantidade, tamanho e morfologia dos defeitos - poros, rachaduras e ranhuras, assim como arranhões, trincas e incisões introduzidas pelo polimento ou uso do produto, que permitem a adesão de sujeiras (SUVACI e TAMSU, 2010; DONDI *et al.*, 2008; DONDI *et al.*, 2005).

De acordo com Alves *et al.* (2012), o manchamento é resultado da porosidade no material em um processamento incompleto. E o controle da porosidade deve ser realizado no compactado a verde e no processo de sinterização. Dessa forma, a inclusão de matérias-primas como feldspatos, em distribuições granulométricas adequadas, apresenta alto potencial de formação de fase líquida durante a sinterização, contribuindo para a eliminação da porosidade, ao utilizar um ciclo de aquecimento adequado.

Conforme Amorós *et al.* (2007), um grau de moagem insuficiente das composições de matérias-primas produz corpos verdes com ampla distribuição de tamanhos de poros. Esses grandes poros dificultam o processo de sinterização, requerendo temperaturas mais altas para alcançar a máxima densificação do material. Dessa forma, a porosidade é maior e, conseqüentemente, com pior resistência a manchas.

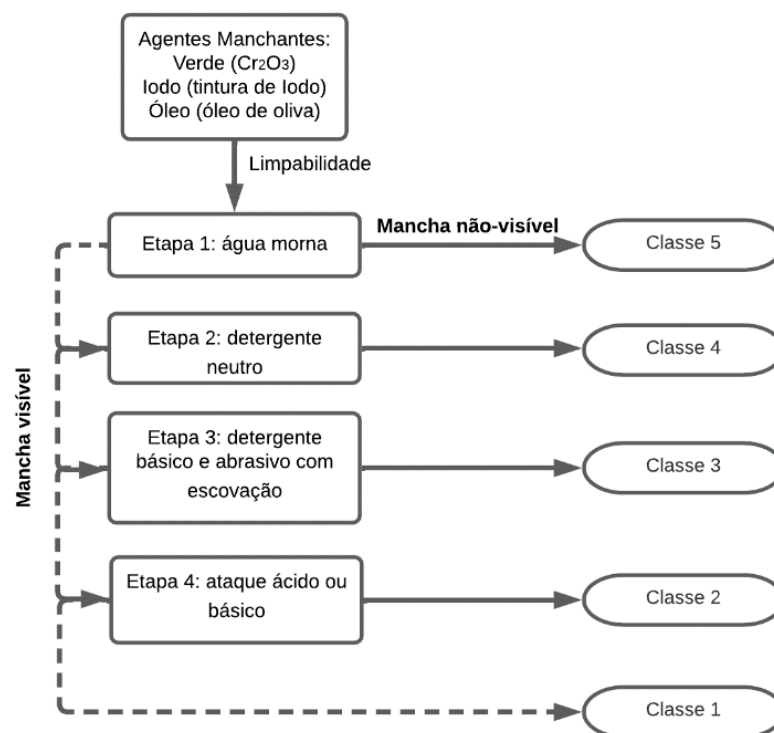
2.4.1.3 Ensaio de Resistência ao Manchamento e processo de limpeza

O ensaio de resistência ao manchamento é realizado mediante a exposição da superfície do revestimento cerâmico a alguns agentes manchantes. São empregados o óxido de verde cromo em óleo leve com ação penetrante, iodo em solução alcoólica com ação oxidante e óleo de oliva como agente formador de película, simulando situações do cotidiano, conforme a Norma ABNT NBR ISO 10.545-14/2017 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2017).

Os agentes manchantes atuam por meio de diferentes mecanismos de interação/ penetração nas imperfeições e irregularidades da superfície cerâmica, que dificulta a sua limpeza. Por exemplo, a solução aquosa de azul de metileno, de alta molhabilidade, permeará nas irregularidades da superfície com facilidade, manchando-a visivelmente. Esse tipo de mancha é de impossível remoção com agentes de limpeza convencionais. Por outro lado, o agente manchante normativo óleo de oliva, de menor molhabilidade, apresenta facilidade de limpeza com o emprego de surfactantes. Entretanto, em alguns casos, ainda pode formar filmes e manchar. O agente manchante normativo verde-cromo permeará com dificuldade. Apesar disso, forma ligações fortes com a superfície, preenche as microcavidades e liga-se eletrostaticamente à área superficial dos poros, o que dificulta sua limpeza (DONDI *et al.*, 2008).

O procedimento de limpeza dessas manchas, após 24 h, é representado na Figura 10 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2017).

Figura 10: Procedimento de limpeza, padronizado pela ABNT NBR ISO 10.545-14 /2017.



Fonte: Adaptado de Associação Brasileira de Normas Técnicas (2017).

O procedimento prevê uma sequência de operações, que englobam o aumento da potência das ações físicas e químicas, a fim de promover a remoção da sujeira de poros e

quaisquer outras irregularidades da superfície. A limpeza é fortemente dependente dos aspectos físicos e químicos do revestimento cerâmico e do agente de limpeza empregado. Por exemplo, o agente de limpeza normativo detergente neutro, pode conter surfactantes que alteram a molhabilidade da superfície e facilitam a remoção da sujeira. Já os detergentes abrasivos (saponáceos) são empregados para remoção de substâncias manchantes, por meio do processo físico de fricção mecânica com a escovação da superfície do revestimento. E os ácidos e bases, agentes de limpeza normativos, são capazes de dissolver e remover, por meio de reações físico-químicas, as sujidades da superfície do revestimento cerâmico (RESENDE, 2004).

Dessa forma, a Classe de Manchas pode ser resumida conforme a Tabela 5.

Tabela 5: Especificação das classes de manchas em superfícies de placas cerâmicas.

Classe de mancha	Grau de limpeza
5	Máxima facilidade de remoção das manchas
4	Mancha removível com detergente neutro
3	Mancha removível com detergente abrasivo (saponáceo)
2	Mancha removível com ácido clorídrico, hidróxido de potássio ou acetona
1	Impossibilidade de remoção das manchas

Fonte: Adaptado de Associação Brasileira de Normas Técnicas (2017).

De acordo com Dondi *et al.* (2008), outro fator que influencia na resistência ao manchamento é a aparência da superfície, pois pode evidenciar mais ou menos as manchas ao observador (cor e uniformidade do desenho).

2.4.2 Resistência ao ataque químico

O ensaio de ataque químico tem o propósito de avaliar a capacidade da superfície do revestimento cerâmico manter-se inalterada, após o contato com determinados produtos químicos. De acordo com a Norma ABNT NBR ISO 10.545-13/2017, os ensaios de ataque químico preveem o emprego de produtos químicos de uso doméstico e de tratamento de água de piscina, de baixa e/ou de alta concentração, que permanecerão em contato com a superfície do revestimento cerâmico por 24 ou 96 h, dependendo do reagente em questão.

Após o tempo de contato com o reagente químico, a superfície do material é avaliada e o produto assim é classificado (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2017).

De modo geral, para o porcelanato esmaltado, foco desse trabalho, empregam-se as seguintes classificações e reagentes: produtos químicos de uso doméstico e de piscinas - reagentes cloreto de amônia e hipoclorito de sódio; produtos químicos ácidos e álcalis de baixa concentração - reagentes ácido cítrico, ácido clorídrico e hidróxido de potássio. Estes classificam-se de acordo as classes da Tabela 6.

Tabela 6: Classificação da análise visual de produtos químicos de uso doméstico e de piscinas e de ácidos e álcalis de baixa concentração.

Produtos químicos de uso doméstico e piscinas	Descrição
Classe GA	Efeito superficial não visível
Classe GB	Mudança visível discernível na aparência
Classe GC	Perda parcial ou completa da aparência da superfície original

Produtos químicos ácidos e álcalis de baixa concentração	Descrição
Classe GLA	Efeito superficial não visível
Classe GLB	Mudança visível discernível na aparência
Classe GLC	Perda parcial ou completa da aparência da superfície original

G (*glazed*) - revestimento cerâmico esmaltado; L (*low concentration*): reagente químico de baixa concentração; Classe A: resistência química elevada; Classe B: resistência química média e Classe C: resistência química baixa.

Fonte: Adaptado de Associação Brasileira De Normas Técnicas (2017).

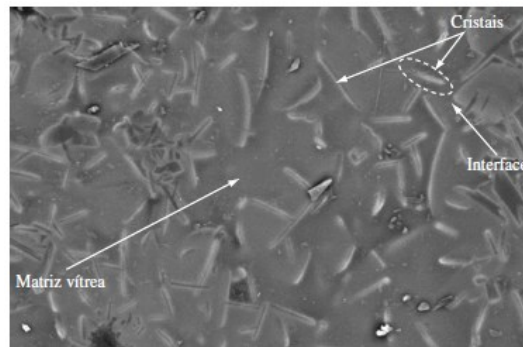
2.4.2.1 Mecanismo de ataque químico dos vidrados

Os vidrados mates diferem-se dos vidrados transparentes brilhantes devido à formação de fases cristalinas no interior da matriz vítrea (REGO *et al.*, 2006a).

Assim, o produto acabado é constituído por uma matriz de natureza vítrea, com as fases cristalinas dispersas em seu interior e a presença de interfaces, que geralmente apresentam composição química diferente da fase vítrea, uma vez que determinados elementos químicos da matriz vítrea são utilizados seletivamente para a formação das fases cristalinas, empobrecendo essas regiões da interface (REGO *et al.*, 2006a).

Essas três fases distintas dos vidrados mates (fase vítrea, fase cristalina e interfaces) podem ser atacadas por reagentes diferentes e estão representadas na Figura 11 (REGO *et al.*, 2006a).

Figura 11: Micrografia (MEV) referente a superfície de um vidrado mate acetinado.



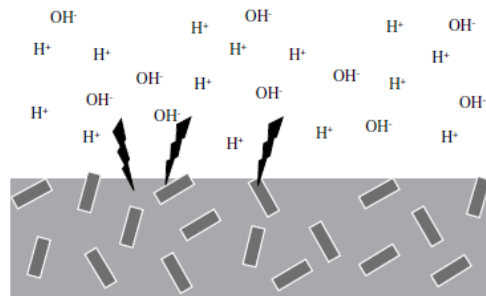
Fonte: Rego *et al.* (2006a).

É necessário considerar que na maioria dos vidrados o ataque químico é não homogêneo, pois sua microestrutura não é homogênea e pode alterar-se (em função do tipo, da proporção das fases cristalinas e vítreas presentes e, conseqüentemente, da composição do vidro residual) mediante modificações do tratamento térmico, tamanho de partículas ou interações entre si e os demais materiais (ESCARDINO *et al.*, 2002).

Para as fases vítreas, o mecanismo de ataque químico é similar aos princípios de corrosão do vidro e vidrados transparentes brilhantes, conforme a Figura 12. De modo geral, pode-se considerar que os vidros pobres em formadores de rede (principalmente o SiO_2) e ricos em modificadores de rede (elementos alcalinos e alcalinos terrosos) são aqueles mais suscetíveis ao ataque ácido e os vidros extremamente ricos em formadores de rede são mais suscetíveis ao ataque alcalino (FRÖBERG *et al.*, 2007; REGO *et al.*, 2006a).

Estes vidros ricos em formadores de rede (SiO_2) são extremamente resistentes ao ataque de ácidos, mas esta resistência diminui mediante a incorporação de modificadores de rede. Dessa forma, sua tendência ao ataque aumenta proporcionalmente à diminuição da quantidade de sílica. A substituição de elementos alcalinos por alcalinos terrosos geralmente proporciona vidros mais resistentes, devido ao efeito estabilizador do cálcio e do zinco sobre a rede vítrea de alguns sistemas (ESCARDINO *et al.*, 2002).

Figura 12: Representação esquemática dos mecanismos de ataque químico nos vidrados mates.



Fonte: Rego *et al.* (2006a).

De acordo com Rego *et al.* (2006a), o mecanismo do ataque químico começa com o processo de lixiviação dos elementos alcalinos da matriz vítrea para a solução de ataque. No local dos álcalis (cátions alcalinos e alcalino terrosos) extraídos da superfície do vidro, ligam-se os íons H^+ oriundos da solução de ataque. Devido à diferença de tamanho entre os íons H^+ e os íons alcalinos, a matriz vítrea é tracionada, gerando o microtrincamento da superfície do vidro.

Segundo Escardino *et al.* (2002), se o ataque é produzido por um ácido orgânico com efeito quelante (ácido cítrico ou láctico), o efeito pode ser mais agressivo em alguns casos devido à formação de complexos solúveis, que aumentam a velocidade da lixiviação da superfície. O ataque básico (alcalino) ocorre de forma generalizada, causando a dissolução da matriz vítrea (rede de SiO_2), mediante a quebra das ligações químicas Si-O-Si (ROSSI *et al.*, 2021; ESCARDINO *et al.*, 2002).

Sob o ponto de vista químico, se o vidro mate pudesse ser obtido apenas da formação de cristais de quartzo, este teria notável durabilidade química. Entretanto, a matização da superfície normalmente depende da formação de outras fases cristalinas, que empregam além do quartzo, a presença de silicatos e aluminossilicatos de magnésio, favorecendo a obtenção de boa resistência ao ataque químico. As fases cristalinas de cálcio (wolastonita e anortita, dentre outras) proporcionam excelentes efeitos estéticos ao vidro, porém, não conferem boa resistência química ao vidro (REGO *et al.*, 2006a, 2006b).

2.4.2.2 Suscetibilidade dos vidrados mates ao ataque químico

Segundo Rego *et al.* (2006a), os vidrados mates acetinados com textura e brilho típicos são diferenciados dos vidrados mates tradicionais e apresentam boa estabilidade frente a variações de temperatura de queima; todavia, apresentam alta sensibilidade ao ataque químico especialmente em relação a ataques ácidos.

Suas fases cristalinas influenciam na resistência ao ataque químico. Pesquisas apontam que as fases mais atacáveis nos vidrados são a wolastonita e a anortita. Já os vidrados com elevados teores de zircônio, apresentaram-se mais resistentes ao ataque ácido (ATKINSON *et al.*, 2021; FRÖBERG *et al.*, 2007; ESCARDINO *et al.*, 2002).

2.4.3 Resistência à abrasão superficial

Essa classificação descreve a resistência ao desgaste da superfície do vidrado de uma placa cerâmica queimada, em condições normais de uso. É caracterizada pela resistência da superfície a ações de desgaste, oriunda do movimento de corpos que estejam em contato com a mesma, seja pelo trânsito de pessoas e/ou equipamentos, sem ocasionar variações significativas no seu aspecto visual (MATTOS, 2011).

O método PEI (*Porcelain Enamel Institute*) apresentado na ABNT NBR ISO 10.545-7/2017, é amplamente utilizado na indústria cerâmica. O ensaio tem por intuito estimar a classe de abrasão do produto, de acordo com a sua resistência ao desgaste e/ou número de ciclos para visualização do desgaste, de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7: Estágios de abrasão de acordo com o método PEI.

Estágio de abrasão Número de ciclos para visualização	Classe de Abrasão
100	0
150	1
600	2
750, 1.500	3
2.100, 6.000, 12.000	4
> 12.000	5*

* Caso não haja desgaste visual em 12.000 ciclos e as manchas não possam ser removidas de acordo com o procedimento do manchamento, os pisos devem ser classificados como grupo 4. A classe PEI 5, abrange simultaneamente a resistência a abrasão a 12.000 ciclos e a resistência ao manchamento após abrasão.

Fonte: Adaptado de Associação Brasileira De Normas Técnicas (2017); Centro Cerâmico Brasileiro (2018).

A Classe de Abrasão resultante sugere uma orientação referente à quantidade de pessoas previstas a transitar no ambiente, bem como as condições do local de uso, conforme a Tabela 8 (GONÇALVES *et al.*, 2004).

Tabela 8: Resistência à abrasão (PEI).

Resistência à abrasão superficial (PEI)			
Classe de Abrasão	Resistência	Tráfego	Prováveis locais de Uso
Grupo 0	Baixíssima	-	Paredes (desaconselhável para pisos).
Grupo 1 - PEI 1	Baixa	Baixa	Banheiros residenciais, quartos.
Grupo 2 - PEI 2	Média	Média	Cômodos sem portas para o exterior e banheiros.
Grupo 3 - PEI 3	Média Alta	Média Alta	Cozinhas, corredores, halls e sacadas residenciais e quintais.
Grupo 4 - PEI 4	Alta	Alta	Residências, garagens, lojas, bares, bancos, restaurantes, hospitais, hotéis e escritórios.
Grupo 5 - PEI 5	Altíssima e sem manchas após abrasão.	Altíssima	Residências, áreas públicas, shoppings, aeroportos, padarias e <i>fast-foods</i> .

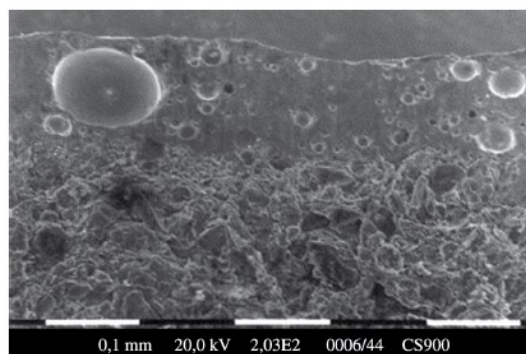
Fonte: Adaptado da Associação Nacional Dos Fabricantes De Cerâmica Para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres – ANFACER (2022a).

2.4.3.1 Processo de desgaste do revestimento

Com o decorrer do tempo o vidro é submetido ao desgaste superficial contínuo, resultante do processo de desgaste por abrasão superficial de contato com outros materiais de dureza igual ou superior a dureza do vidro (DURAN, 2005).

Devido a esse processo de abrasão contínuo na superfície do vidro, as bolhas e poros do interior do vidro se abrem e tornam-se expostos, conforme a Figura 13.

Figura 13: Micrografia (MEV) referente a superfície vidrada, com retenção de bolhas.



Fonte: Adaptado de Duran (2005).

Essa exposição de bolhas e poros facilita a introdução de outros materiais e/ou sujidades no interior dos poros, tais como: poeiras, agentes manchantes e líquidos, dentre outros. Esta impregnação de sujidades na superfície é que confere o aspecto encardido ao revestimento, dificultando o processo de limpeza e manutenção do mesmo (DURAN, 2005).

2.4.3.2 Fatores relevantes para o Método PEI

Segundo Felú *et al.* (1990), há uma série de fatores que interferem nos resultados do método do PEI. Esses fatores são: cor do vidro - cores mais claras mascaram melhor a mudança de tonalidade que as cores escuras, entretanto as cores claras evidenciam resultados de manchamento piores; número e grau de dispersão de diferentes cores na peça - atuam com cores uniformemente distribuídas e tendem a minimizar a perda de aspecto superficial; brilho da superfície vidrada - superfícies com pouco brilho apresentarão menor medida de perda de brilho provocado pelo processo de abrasão; dureza - com o aumento da dureza da matriz vítrea haverá um incremento na resistência à abrasão do vidro e a porosidade.

De acordo com Dias, Quinteiro e Boschi (2000), uma alternativa para elevar a dureza dos vidrados e sua resistência ao desgaste é a utilização de compósitos, com fase cristalina (de maior dureza) inserida na matriz vítrea (amorfa). Os cristais que apresentaram os melhores resultados foram a alumina, a zircônia e a mulita, que possuem elevada dureza em relação à matriz vítrea. O efeito da adição de alumina nos vidrados transparentes também foi estudado por Bayer Ozturk *et al.* (2020).

Para Montedo e Oliveira (2007), vidrados formulados a partir de composições vitrocerâmicas do sistema LZSA, reforçadas com partículas cristalinas de alumina, quartzo ou silicato de zircônio otimizam as propriedades dos produtos cerâmicos e elevam o seu desempenho para aplicações específicas, melhorando significativamente a resistência à abrasão, ao risco e ao manchamento.

A porosidade aberta na superfície do produto esmaltado, após o processo de desgaste por abrasão, é outro fator que afeta significativamente a aparência visual do produto e o resultado do ensaio PEI. De acordo com Oliveira e Alarcon (2011), a redução de porosidade é um fator que colabora para o aumento da resistência à abrasão, pois melhora o seu comportamento referente à retenção de sujidades e ao manchamento.

Segundo Duran (2005), a porosidade varia com o grau de desgaste e pode estar presente em diferentes níveis da camada de vidrado. Como alternativas de correção, estão a elevada temperatura de queima e a adição de fundentes aos vidrados e engobes.

2.4.4 Resistência ao Risco: Dureza segundo a escala Mohs

Essa determinação caracteriza-se pelo desgaste do revestimento cerâmico por meio do risco, com perda de brilho e beleza estética. De acordo com a NBR 13.818/1997 – anexo V, suas categorias são definidas pela dureza de dez minerais naturais, considerando como referência a dureza do diamante na classe Mohs, com dureza igual a 10 (dez), conforme a Figura 14 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1997).

Figura 14: Dureza segundo a Escala Mohs.



Dureza	Material
1	Talco
2	Gipsita
3	Calcita
4	Fluorita
5	Apatita
6	Ortoclásio
7	Quartzo
8	Topázio
9	Coríndon
10	Diamante

Fonte: Adaptado de Associação Brasileira de Normas Técnicas (1997).

Materiais com alto brilho são mais vulneráveis ao risco e apresentam resistência ao risco baixa. Por outro lado, materiais mais rústicos possuem resistência ao risco mais alta e são indicados para áreas externas e áreas de acesso.

De acordo com Benlloch (2001), a dureza Mohs de um vidrado é influenciada pelas propriedades da fase cristalina, dependendo de sua natureza e distância entre os cristais distribuídos na fase vítrea (quanto mais próximos os cristais entre si, maior resistência ao risco o vidrado apresentará).

Segundo Yekta *et al.* (2006), a dureza do vidrado cerâmico também é influenciada pela composição da fase vítrea residual e da porosidade da superfície do vidrado.

2.4.5 Resistência ao escorregamento: Coeficiente de atrito

O ensaio de resistência ao escorregamento tem por finalidade garantir a segurança do usuário ao trafegar sob a superfície do revestimento cerâmico. No caso da ABNT NBR 16.919/2020, o coeficiente de atrito dinâmico é mensurado por meio de um deslizador motorizado do tipo “tribômetro”, um aparelho móvel e portátil.

De acordo com a ABNT NBR 16.919/2020, quanto maior o atrito, menor será a tendência ao escorregamento. Todavia, quanto mais áspera for a superfície, menor é a limpabilidade da mesma (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2020).

Revestimentos com alta resistência ao escorregamento são indicados para ambientes externos e molháveis, próximos a piscinas, rampas, degraus, banheiros, áreas industriais, hospitalares e laboratórios (DEMARCH, 2019).

De acordo com Barrachina Albert *et al.* (2016), os revestimentos cerâmicos antiderrapantes convencionais usualmente são obtidos por meio da utilização de vidrados tipo mate, com aplicação superficial de granilhas e coríndon, dentre outros, conferindo notável rugosidade à superfície e, portanto, propriedades antiderrapantes.

Vidrados brilhantes naturalmente apresentam superfícies mais suaves que vidrados mates, devido à falta de cristalinidade na superfície, o que facilita sua limpabilidade. Vidrados mates apresentam alta rugosidade superficial e sua limpabilidade é influenciada pela forma dos cristais superficiais, que podem incrustar sujeira na superfície rugosa (SHEIKHATTAR *et al.*, 2016; BARRACHINA ALBERT *et al.*, 2016).

2.4.6 Brilho

A determinação do brilho é realizada conforme a norma ISO NBR 7724 (MATTOS, 2011).

Rossi *et al.* (2014) demonstraram a dependência do brilho com a rugosidade da superfície. Na superfície lisa, similar ao um espelho, os feixes de luz paralelos são refletidos na mesma direção. Entretanto, na superfície irregular, os feixes de luz são difusamente espalhados e a superfície parece ser mais opaca.

2.4.7 Rugosidade

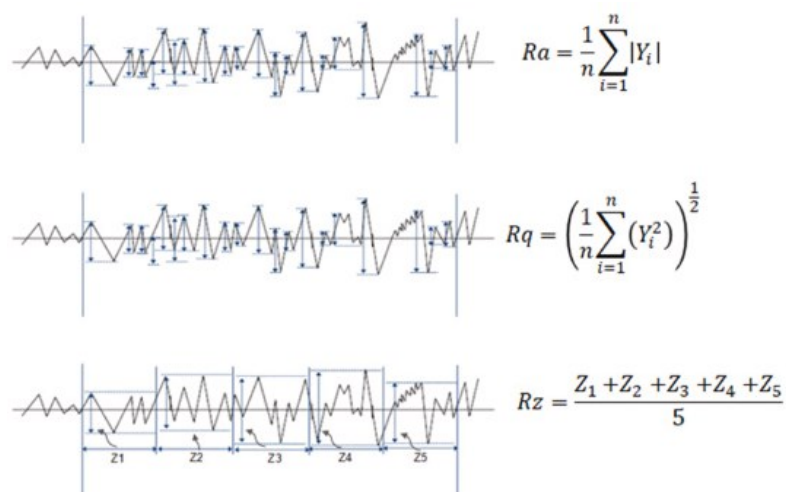
De acordo com Kim (2004), todas as superfícies têm rugosidade. A rugosidade pode ser definida pela variação no perfil da superfície, sendo representada por picos e vales de disposições aleatórias. Essa variação do perfil da superfície considera os desvios encontrados na superfície real em comparação com a superfície ideal (sem rugosidades).

Superfícies com alta rugosidade, indicam um aumento no coeficiente de atrito e um maior grau de resistência ao deslizamento. Superfícies com baixa rugosidade apresentam baixo coeficiente de atrito e são indicativos de superfícies mais lisas (DEMARCH, 2019; MANNING e JONES, 2001).

Os parâmetros de rugosidade incluem Ra, Rq e Rz e a interpretação gráfica de cada parâmetro é descrita na Figura 15. Cada parâmetro é definido por:

- Ra é a média aritmética dos valores absolutos dos desvios do perfil de avaliação a partir da linha média;
- Rq é a raiz quadrada da média aritmética dos quadrados dos desvios a partir da linha média do perfil de avaliação;
- Rz é a média aritmética dos 5 valores de rugosidade parcial Zi. A rugosidade parcial Zi é definida como a soma dos valores absolutos das ordenadas dos pontos de maiores desvios (acima e abaixo da linha média) existentes dentro de um comprimento amostral.

Figura 15: Interpretação gráfica dos parâmetros de rugosidade.



Fonte: Adaptado de Demarch *et al.* (2021).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas empregadas nesse trabalho foram obtidas a partir de empresas parceiras como Torrecid do Brasil, Esmalglass do Brasil, Colorobbia Brasil, Smalticeram do Brasil, Lamberti *chemical specialties*, Inducolor química e Zschimmer & Schwarz, parceiros de negócio das Unidades de Revestimentos Cerâmicos de Criciúma (SC).

A descrição das matérias-primas utilizadas e sua composição química, proveniente da ficha técnica emitida pelo fornecedor, são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Composição química das matérias-primas, apresentada na ficha técnica do fornecedor.

Matérias-primas	Fornecedor	Composição química principal	
Caulim - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Esmalglass	43,2 a 47,8% SiO_2	
		36,4 a 40,3% Al_2O_3	
Albita - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	Esmalglass	70,8 a 78,2% SiO_2	
		14,1 a 15,6% Al_2O_3	
		6,9 a 7,7% Na_2O	
Nefelina - $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$	Esmalglass	68,7 a 76,0% SiO_2	
		15,5 a 17,1% Al_2O_3	
		9,0 a 9,9% Na_2O	
Dolomita - $\text{Ca} \cdot \text{Mg}(\text{CO}_3)_2$	Esmalglass	29,0 a 32,0% CaO	
		20,0 a 22,1% MgO	
Óxido de zinco - ZnO	Torrecid	> 99,0% ZnO	
Quartzo - SiO_2	Smalticeram	99,0% SiO_2	
		0,5 % Al_2O_3	
Coríndon - Al_2O_3	Elfusa	99,6% Al_2O_3	

Matérias-primas	Fornecedor	Principais óxidos	Coefficiente de expansão térmica linear
Frita 1 - frita mate	Colorobbia	CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2	$6,3 \pm 2,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (faixa 25 - 325 $^\circ\text{C}$)
Frita 2 - frita mate	Esmalglass	CaO , ZnO , Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2	$5,9 \pm 2,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (faixa 50 - 300 $^\circ\text{C}$)
Frita 3 - frita mate	Torrecid	CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2	$6,6 \pm 2,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (faixa 25 - 325 $^\circ\text{C}$)

Fonte: Autora.

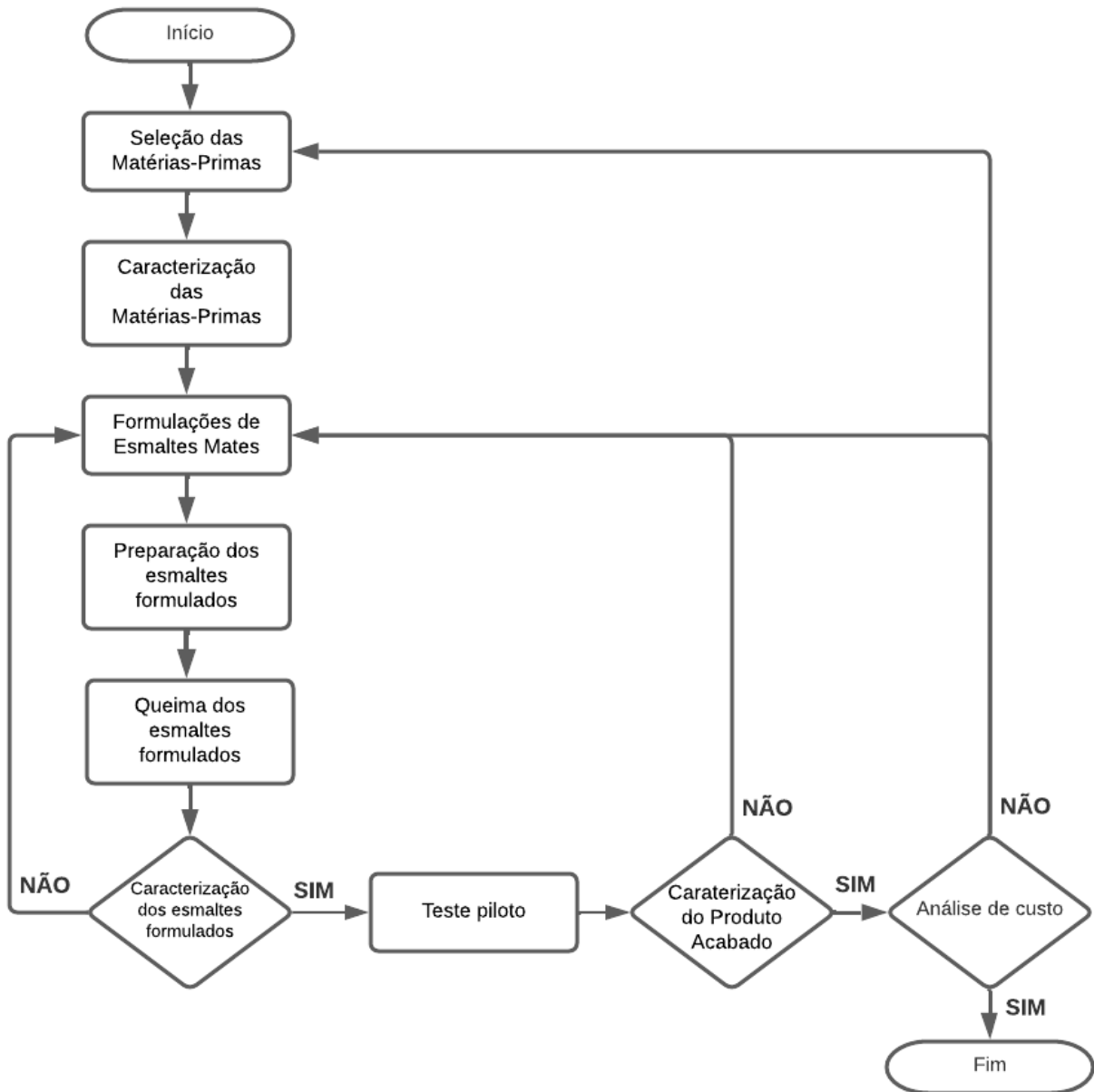
Foi empregado o ligante carboximetilcelulose (CMC) da Lamberti *chemical specialties*, que apresenta efeito suspensivo no esmalte, aumenta a aderência ao suporte e garante aplicação uniforme, sem fissuras. De acordo com o grau de polimerização do CMC, pode-se obter soluções aquosas com diferentes graus de viscosidade (DURÁN *et al.*, 2002; NAVARRO e MEDALL, 1985). Neste caso, utiliza-se CMC de média viscosidade.

Os defloculantes melhoram a fluidez das suspensões de esmalte, a fim de melhorar sua aplicação. Conferem densidade, viscosidade e tixotropia adequadas. Neste caso, usou-se o hexametáfosfato de sódio (HMF) da Inducolor química, com o intuito de baixar a viscosidade. E o agente de defloculação e estabilização (inibidor de sais) MP 9020 da Zschimmer & Schwarz.

3.2 MÉTODOS

As etapas dos procedimentos experimentais adotados neste trabalho de pesquisa são mostradas no fluxograma da Figura 16 e descritas nas seções a seguir.

Figura 16: Fluxograma referente ao procedimento experimental utilizado neste trabalho.



Fonte: Autora.

3.2.1 Caracterização do vidro de referência

Para o desenvolvimento do presente trabalho, foi utilizado um vidro de referência, já comercializado industrialmente, que se destaca por sua textura sedosa ao toque. Este apresenta um brilho superficial na faixa de 22 a 23 UB e atende as características técnicas normativas de placas cerâmicas para pavimentos. Em sua composição química

evidenciam-se elevados teores do óxido de cálcio e óxido de zinco. Entretanto, esse vidro possui um brilho acima do almejado (objetivo do trabalho é de 9 a 14 UB), além de um alto custo, o que inviabilizaria sua ampla utilização na produção fabril.

Para realizar a caracterização deste vidro referência, a fim de se determinar sua composição química e mineralógica, foram efetuados os seguintes ensaios:

- **Análise química** – determinação da composição química por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX). Realizada em um equipamento *PANalytical Epsilon 3XLE X-ray Fluorescence Spectroscopy*;
- **Difração de Raios X** – determinação das fases cristalinas, com amostras na forma de pó. Realizado em um Difratorômetro Bruker - D8, com tubos de cobre, radiação Cu-K α (1,5443 Å), a 40 kV e 40 mA, com intervalo 2θ de 5 a 75°, *step* de 0,05°, tempo por *step* de 4 s, fendas de divergência e anti-espalhamento de 1/2° e fenda de recepção de 0,2 mm. A quantificação das fases cristalinas foi determinada pelo Método Rietveld, com o software *X'Pert HighScore Plus*® (fabricante Philips);
- **Dilatometria de contato** – usada para se determinar o coeficiente de expansão térmica linear (α) e a temperatura de amolecimento dilatométrico (T_a) da amostra. A medição foi realizada em um dilatômetro, DIL 402PC, NETZSCH, usando uma taxa de aquecimento de 7,5 °C/min, de 25 a 1200 °C, em atmosfera oxidante utilizando corpos de prova na forma cilíndrica com dimensões nominais de 22,5 mm de comprimento e 5,0 mm de diâmetro.

As matérias-primas, identificadas pela caracterização, que foram empregadas na formulação do vidro de referência e as suas respectivas massas são mostradas na Tabela 10.

Tabela 10: Constituintes (matérias-primas) do vidro de referência e suas respectivas frações.

Componentes	Teor (% em massa)
Albita	35,5
Caulim	9,2
Dolomita	13,8
Óxido de Zinco	4,6
Coríndon	3,3
Quartzo	8,4
Fritas	25,1

Fonte: Autora.

3.2.2 Caracterização das matérias-primas

Inicialmente, foi analisado o resultado da caracterização do vidro de referência e algumas matérias-primas empregadas na sua formulação, com o intuito de se avaliar a atuação destas na composição final. Com base nos resultados dessa análise, foram selecionadas as matérias-primas não fritadas e opacificantes utilizadas nas formulações propostas. São elas: caulim, albita, nefelina, dolomita, óxido de zinco, coríndon e quartzo.

As matérias-primas fritadas, 10 diferentes opções de frita, obtidas com os coloríficos parceiros, foram preparadas e aplicadas por meio de binil em um suporte de porcelanato, para avaliação das suas características técnicas, tais como: textura, opacidade e brilho. As fritas selecionadas para o trabalho foram a Frita 1, Frita 2 e Frita 3, as quais apresentaram os melhores resultados com textura sedosa e baixo brilho.

Posteriormente, todas as matérias-primas selecionadas foram caracterizadas individualmente, para a determinação de sua composição química.

3.2.3 Formulações de vidrados mate sedoso

Para o desenvolvimento do vidro cerâmico deste trabalho, utilizou-se as matérias-primas e as fritas selecionadas e descritas anteriormente.

Como ponto de partida para definição do teor de fase cristalina e de fase amorfa, foram realizadas análises do vidro de referência no Laboratório de Desenvolvimento e

Caracterização de Materiais (LDCM) do SENAI/SC, em conjunto com os laboratórios da UNESC. Estes teores definidos (Tabela 10) serviram de ponto de partida para a realização das formulações propostas.

Com base na formulação do vidro referência e com as matérias-primas selecionadas, foram realizadas 16 formulações de vidrados, detalhadas na Tabela 11.

Tabela 11: Formulações estudadas.

Matérias-primas	Formulações (% em massa)							
	01	02	03	04	05	06	07	08
Óxido de Zinco	4,6	4,6	4,6	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Coríndon	3,3	3,3	3,3	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Caulim	9,2	9,2	9,2	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Albita	35,5	35,5	35,5	34,6	34,6	34,6	-	-
Nefelina	-	-	-	-	-	-	34,6	34,6
Dolomita	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8
Quartzo	8,4	8,4	8,4	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Frita 1	25,1	-	-	10,0	10,0	5,0	5,0	7,0
Frita 2	-	25,1	-	-	15,1	15,1	15,1	10,1
Frita 3	-	-	25,1	15,1	-	5,0	5,0	8,0

Matérias-primas	Formulações (% em massa)							
	09	10	11	12	13	14	15	16
Óxido de Zinco	5,0	5,5	5,5	5,5	5,5	6,5	5,5	6,0
Coríndon	3,5	3,0	2,0	3,0	4,5	4,5	3,0	4,5
Caulim	12,0	12,0	12,0	13,0	13,0	12,0	11,0	12,5
Albita	-	-	-	-	-	-	-	-
Nefelina	34,6	34,6	34,6	32,6	31,1	31,1	32,6	31,1
Dolomita	13,8	13,8	11,8	11,8	11,8	11,8	11,8	11,8
Quartzo	6,0	6,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Frita 1	7,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Frita 2	10,1	11,1	13,1	13,1	13,1	13,1	15,1	13,1
Frita 3	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0

Fonte: Autora.

As formulações 01, 02 e 03 foram propostas com base na fórmula do vidro referência, com a adição de cada uma das fritas selecionadas anteriormente, respectivamente: Frita 1, Frita 2 e Frita 3.

As formulações 04 e 05 foram elaboradas com uma composição da mistura de duas fritas, dentre as opções de fritas selecionadas previamente. Além disso, aumentou-se em 1,2% o coríndon nas formulações, com o intuito de matizar e reduzir o brilho dos vidrados; reduziu-se o teor de albita em 0,9% com a finalidade de reduzir o brilho superficial; aumentou-se o teor de caulim em 2,8% para melhorar a plasticidade da formulação; reduziu-se o teor de quartzo em 2,4% e o teor de óxido de zinco em 0,6%, que apesar de contribuir com a textura sedosa, provoca o aumento do brilho superficial.

A partir da formulação 06, os testes foram estruturados baseando-se na combinação das três fritas selecionadas (Frita 1, Frita 2 e Frita 3), com teores de fritas variáveis entre os diferentes testes.

Na formulação 07, além da combinação das três fritas, similar a 06, realizou-se a substituição de albita por nefelina, que também é um material fundente e auxilia na obtenção de texturas mais sedosas. Para a formulação 08, mantiveram-se as condições da 07 e foram propostos novos teores de distribuição entre as três fritas utilizadas.

A formulação 09 manteve como referência a composição das fritas da 08, propondo a adição de 1% de óxido de zinco, com o objetivo de promover melhoria na textura do vidro (aspecto sedoso) e reduzindo 1% de coríndon, que é refratário e duro, empregado para promover a textura mais áspera e matizar o vidro.

Na formulação 10 foram propostas, além da alteração de 1% entre os teores das Fritas 1 e 2, uma nova adição de 0,5% de óxido de zinco, para auxiliar na obtenção da textura sedosa e uma redução de 0,5% de coríndon, que propicia uma textura mais áspera e mate do vidro.

Na constituição da formulação 11, foi reduzido novamente do teor do coríndon (1%) e reduzido em 2% a dolomita, material fundente que auxilia na promoção de uma textura mais estirada e sedosa. Em contrapartida, houve um aumento de 1% do quartzo, que auxilia na redução do brilho, e aumento de 2% da Frita 2.

Na proposta da formulação 12, considerando o teor de coríndon da formulação 10, foi realizada a adição de 1% de coríndon com o intuito de matizar o vidro e reduzir o

brilho. De forma complementar, também se propôs a adição de 1% de caulim para melhorar a plasticidade da formulação. Em contrapartida, foram reduzidos 2% da nefelina, que é empregada em grande teor na formulação, com a finalidade de reduzir o brilho superficial.

A formulação 13 sugere uma nova adição de 1,5% de coríndon para a matização e redução do brilho do vidro e redução de 1,5% da nefelina, também com o intuito de redução do brilho superficial.

Para a elaboração da formulação 14, indicou-se a adição de 1% de óxido de zinco, com a finalidade de obtenção de uma textura sedosa, e reduziu-se esse teor (1%) do caulim, conforme teor já proposto na formulação 11.

Na constituição da formulação 15, foi considerada a formulação 12 como referência. Com base nessa proposta, foi reduzido 2% de caulim, que desenvolve plasticidade a formulação, e adicionado 2% da Frita 2.

E na última formulação apresentada, 16, considerou-se como base referência a formulação 14; entretanto, foi reduzido 0,5% de óxido de zinco, com o objetivo de reduzir o brilho superficial, e foi aumentado em 0,5% o caulim, para melhoria de plasticidade da formulação.

3.2.4 Preparação dos vidrados formulados

As formulações mostradas na Tabela 11 foram previamente pesadas em balança de precisão (Marte, modelo AD3300 e precisão 0,01 g) e preparadas da seguinte forma:

Moagem a úmido: em um moinho de laboratório do tipo “periquito” excêntrico de alta rotação (380 rpm), fabricado pela Servitech, modelo CT 242, em jarro de porcelana revestido com metal, de 500 mL de capacidade, com proporção de 50% de matéria-prima e 50% de esferas de alta alumina (sendo 50% de diâmetro de 22 mm e 50% de diâmetro de 12 mm). Cada formulação foi moída por aproximadamente 40 min até atingir o padrão de resíduo de 0,30 a 0,50% (# 325 mesh).

Posteriormente, pode-se determinar o tempo de escoamento e a densidade de cada formulação:

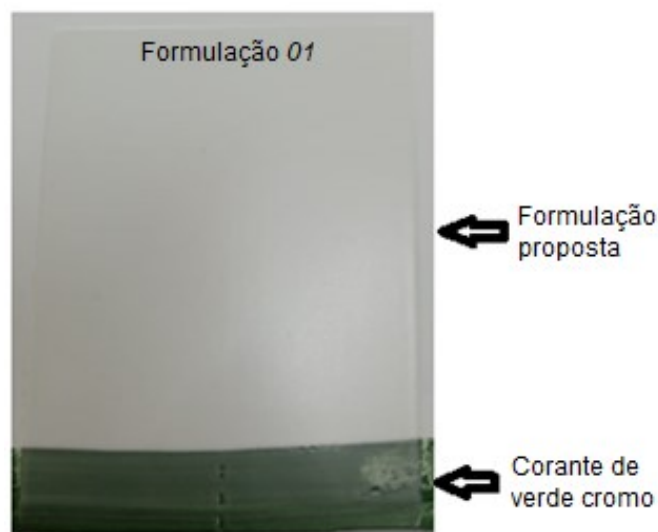
Tempo de escoamento: realizada por meio do Copo Ford (Servitech), com abertura do orifício 4 mm. O tempo padrão de escoamento é de 50 a 55 s;

Densidade: a densidade dos testes de esmaltes é mensurada por meio de um picnômetro (fabricado pela Servitech). O padrão de densidade é de 1,83 a 1,85 g/cm³;

Aplicação da suspensão em binil: os esmaltes foram aplicados em placas cerâmicas de porcelanato, formato 30 cm x 60 cm, com uma faixa (largura de 1 cm) de corante verde cromo aplicada na lateral da peça, com o intuito de se avaliar a opacidade do esmalte.

A aplicação das amostras de esmalte foi realizada manualmente por meio de um binil, com abertura de lâmina de 0,3 mm fabricado pela Servitech, deixando duas faixas de esmalte com aproximadamente 4,5 cm de largura, conforme Figura 17. Posteriormente, essas placas foram submetidas ao processo de queima no forno industrial.

Figura 17: Fotografia do suporte engobado com aplicação do vidrado em binil, com dimensões de 9 cm de largura x 12 cm de altura. Queimado em forno industrial, a 1192 °C por 45 min.



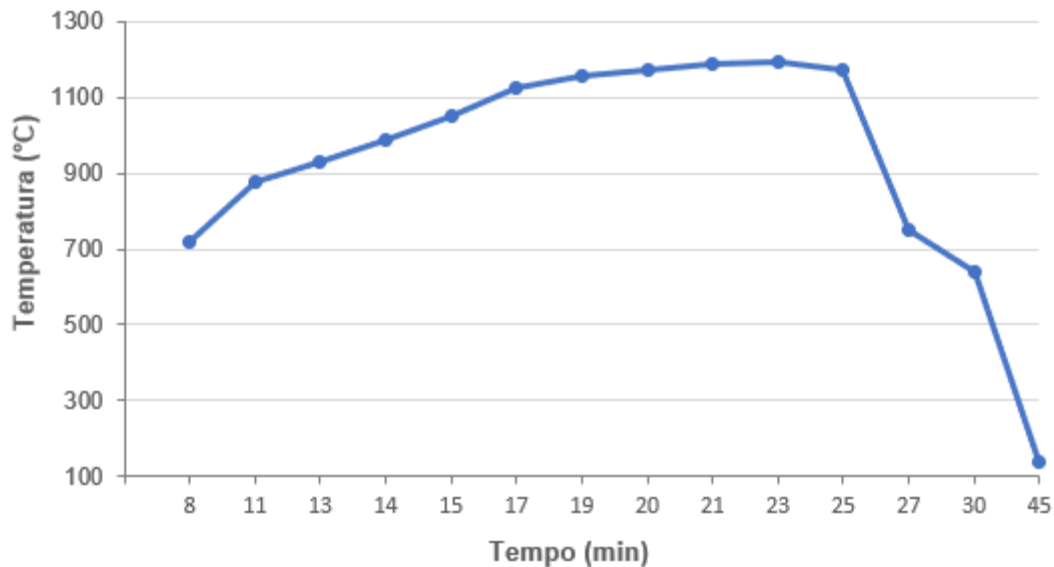
Fonte: Autora.

3.2.5 Queima dos vidrados formulados

Os vidrados formulados, desde a fase de testes em escala laboratorial até a escala industrial, foram queimados em um forno industrial fabricado pela Conventos, modelo FCC-2000-74, com 75 m de comprimento, que realiza a queima de porcelanatos esmaltados. A

curva de queima deste forno conta com pré-aquecimento, zona de queima e resfriamento (Figura 18). Empregou-se o ciclo queima de 45 min, com temperaturas de até 1192 °C.

Figura 18: Curva de queima do forno industrial, com temperaturas de até 1192 °C por 45 min.



Fonte: Autora.

3.2.6 Caracterização dos vidrados formulados

A caracterização dos vidrados formulados, pós-queima, compreendeu:

Avaliação visual dos vidrados formulados: inicialmente fez-se a avaliação visual do binil das características estéticas, tais como textura e ausência de furos e agulhados. Posteriormente, avaliou-se a opacidade do vidrado por meio de uma faixa de corante verde cromo, similar a Figura 17. Quanto mais transparente e menos opaco o vidrado for, melhor os resultados, de acordo com o objetivo deste trabalho;

Avaliação do brilho dos vidrados formulados: a avaliação do brilho foi realizada por meio do equipamento *Glossmeter* fabricado pela KSJ, com ângulo de medição de 60° e precisão ± 1 unidade de brilho (UB), conforme a Figura 19. O ensaio fundamenta-se na medição da luz refletida na superfície do material ao incidir com um ângulo de 60°.

Figura 19: Fotografia mostrando o equipamento utilizado para medir o brilho (*Glossmeter*).



Fonte: Adaptado de Mattos (2011).

Análise da rugosidade dos vidrados formulados: as medições de rugosidade foram realizadas por meio de um rugosímetro Mitutoyo SurfTest SJ-301. A metodologia de determinação da rugosidade foi a descrita na norma ISO 4288/1997 - *Surface Texture: Profile Method – Rules and Procedures for the Assessment of Surface Texture*. Os parâmetros foram avaliados e para a análise da superfície do material foi considerado o parâmetro R_z, conforme descrito anteriormente (item 2.4.7);

Análise química das formulações propostas: as análises químicas das formulações propostas foram realizadas conforme metodologia descrita anteriormente (item 3.2.1).

3.2.7 Seleção dos vidrados mais apropriados

Na segunda fase do trabalho, foram selecionadas as cinco formulações de vidrados que apresentaram os melhores resultados, ou seja, a textura adequada (sedosa) e baixo brilho (na faixa de 9 a 14 UB).

Nessas cinco formulações selecionadas realizaram-se os seguintes ensaios:

- **Dilatometria de contato** – conforme metodologia descrita anteriormente (item 3.2.1);
- **Difração de Raios X** – também conforme metodologia descrita anteriormente (item 3.2.1);
- **Microscopia de aquecimento MISURA®** – para determinar alguns parâmetros térmicos das amostras consideradas. A análise foi realizada em um microscópio de aquecimento (*Heating Microscope*), modelo MISURA

HSM, da *Expert System Solutions*, usando taxa de aquecimento de 15 °C/min até 1300 °C.

Na Terceira Fase do trabalho, selecionou-se o vidro com as melhores características técnicas da Segunda Fase e procedeu-se com a caracterização do produto acabado.

Para esta Terceira Fase, objetivou-se, além da textura sedosa e baixo brilho, obter bons resultados de resistência ao ataque químico (GA/GLB ou GA/GLA) e de resistência ao manchamento (Classe 3, Classe 4 ou Classe 5). O vidro que apresentasse os melhores resultados seria selecionado para a Quarta Fase – teste piloto em condições industriais.

Metodologia dos ensaios de caracterização:

Dilatometria de contato - determinação do coeficiente de expansão térmica linear (α): os vidros selecionados, com brilho e textura adequados, foram queimados em laboratório e caracterizados em um dilatômetro DIL 402, fabricante NETZSCH, a fim de se confirmar o α das amostras produzidas:

- **Corpos de prova:** para a formação dos corpos de provas para a dilatação, a suspensão de cada formulação foi vazada em moldes de caulim puro sob uma placa refratária, a fim de promover a formação de peças cilíndricas com diâmetro nominal entre 9 e 10 mm e comprimento entre 60 e 90 mm;
- **Secagem:** em seguida esses corpos de prova foram secos em estufa de lâmpadas por 24 h a 110 ± 5 °C;
- **Queima:** em uma etapa sucessiva, os corpos de prova da dilatação foram queimados em um forno a rolos de laboratório, fabricado pela JUNG, modelo 1E01213. O ciclo de queima foi de 37 min e a temperatura de 1195 °C, conforme Figura 20;
- **Dimensionamento do corpo de prova:** Após a queima, os corpos de prova receberam o acabamento adequado em uma politriz Resitec, modelo PLR - VV, sob resfriamento com água. O corpo de prova foi dimensionado na forma cilíndrica com diâmetro de $5 \pm 0,5$ mm e comprimento de $22,5 \pm 2,5$ mm;

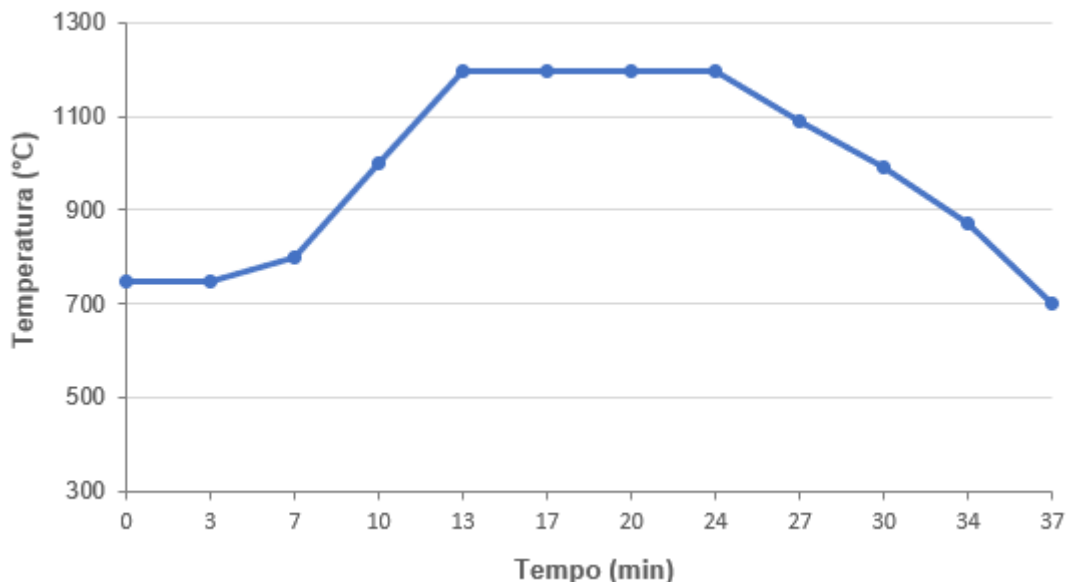
- **Realização do ensaio dos vidrados formulados:** os corpos de prova foram submetidos ao ensaio para a determinação do α em um dilatômetro DIL 402, fabricante NETZSCH, usando uma taxa de aquecimento de 7,5 °C/min, de 25 a 1200 °C.

Para o emprego da formulação nas fases posteriores do trabalho, foi indispensável que cada amostra apresentasse o coeficiente de expansão térmica linear entre 6,0 e 6,5 x 10⁻⁶ °C⁻¹, apropriado para os vidrados de porcelanato produzidos.

Difração de raios X – curva de queima do vidrado:

Os vidrados enviados para caracterização por difração raios X foram previamente queimados, em forno a rolos de laboratório (fabricado pela JUNG, modelo 1E01213). O ciclo de queima foi de 37 min e a temperatura de 1195 °C. A curva de queima do forno de laboratório encontra-se na Figura 20.

Figura 20: Curva de queima do forno de laboratório, com temperaturas de até 1195 °C por 37 min para caracterização por dilatometria por contato e difração de raios X.



Fonte: Autora.

Ensaio do produto acabado:

Determinação da resistência ao manchamento: em uma etapa posterior, realizou-se o ensaio de resistência ao manchamento, seguindo o procedimento descrito na Norma Técnica ABNT NBR ISO 10.545-14/2017 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2017);

Determinação da resistência ao ataque químico: em seguida, realizou-se o ensaio de resistência ao ataque químico, de acordo com o procedimento da Norma ABNT NBR ISO 10.545-13/2017 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2017);

Determinação do coeficiente de atrito ou resistência ao escorregamento: em uma etapa subsequente, a resistência ao escorregamento foi determinada/medida, por meio de medidas do coeficiente de atrito dinâmico, conforme a Norma Técnica ABNT NBR 16.919/2020 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2020). O valor resultante da medição é utilizado como o critério de classificação das placas cerâmicas para revestimento. No presente trabalho, como resultado desse ensaio, objetivou-se alcançar um coeficiente de atrito $\leq 0,40$, satisfatório para instalações normais, e com uma textura sedosa/acetinada.

3.2.8 Teste piloto – semi-industrial

Na fase de teste piloto na produção, foi utilizada amostra da formulação que apresentou os melhores resultados com relação às características técnicas e estéticas (textura, brilho e características do produto acabado de acordo com as premissas do trabalho).

Este teste piloto baseou-se na realização de uma prova semi-industrial em pequena escala, com 100 kg do esmalte moído na produção (moinho fabricado pela Servitech, capacidade de 200 L, com 50% do volume útil e uma distribuição de esferas de 50% de esferas de alta alumina de 50 mm, 30% de esferas de alta alumina de 40 mm e 20% de esferas de 30 mm). O teste foi realizado na condição padrão de produção, na linha 05 da unidade fabril, com ciclo de 45 min e temperatura de 1192 °C.

3.2.9 Caracterização do produto acabado

Em uma etapa posterior à realização do teste na escala piloto, foi realizada uma caracterização completa dos produtos obtidos, empregando-se os ensaios normativos da Norma Técnica Brasileira (ABNT NBR ISO 10.545/2017 e ABNT NBR 16.919/2020), a fim de se verificar as características técnicas e estéticas do produto acabado.

Foram realizados os seguintes ensaios: determinação da resistência ao manchamento, determinação da resistência ao ataque químico e determinação do coeficiente de atrito e também medição do brilho superficial.

Além desses, foram realizados ainda os seguintes ensaios:

Determinação da resistência à abrasão superficial: a determinação da resistência à abrasão superficial do vidro de placas cerâmicas é realizada de acordo com o procedimento da Norma ABNT NBR ISO 10.545-7/2017 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2017);

Determinação da resistência ao gretamento em placas esmaltadas: o gretamento pode ser definido como trinca, localizada na superfície esmaltada da placa cerâmica. O método de determinação da resistência ao gretamento é realizado de acordo com o procedimento da Norma ABNT NBR ISO 10.545-11/2017 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2017);

Determinação da resistência ao risco (dureza segundo a escala Mohs): neste ensaio, os riscos visíveis na superfície do revestimento cerâmico, provenientes da aplicação dos minerais ensaiados, fornecem um índice de dureza da placa, conforme o procedimento descrito na Norma Técnica NBR 13.818/1997 – anexo V (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1997).

3.2.10 Avaliação da viabilidade econômica

Após análise dos resultados do produto acabado, a formulação que obteve bom desempenho, atendeu aos requisitos normativos e as premissas do trabalho, teve seus custos de formulação calculados para análise da viabilidade econômica para ampla utilização industrial.

Com base nessa premissa da utilização em grande escala, é importante salientar que há possibilidade de ganho em negociações de valor de matérias-primas individuais, permitindo assim a redução de custo das formulações desenvolvidas.

A estratégia de precificação de um produto envolve custos fixos e custos variáveis, tais como: materiais diretos (matérias-primas), mão de obra direta, materiais indiretos, mão de obra indireta, aluguel fabril, energia elétrica e água, gás natural ou GLP (fritagem), depreciação fabril, impostos e taxas, entre outros (COELHO, 2010; DUTRA, 2010; HORNGREN *et al.*, 2004).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS E FORMULAÇÕES PROPOSTAS

Como ponto de partida, foi adotado como referência um vidro mate com textura sedosa e brilho na faixa de 22 a 23 UB. Esse vidro foi caracterizado por difração de raios X e quantificado por meio do Método de Rietveld, conforme Tabela 10.

As formulações propostas, com base no vidro referência, matérias-primas e fritas selecionadas, são apresentadas na Tabela 11.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.2.1 Caracterização química

A composição química (em % massa) das matérias-primas e fritas utilizadas são apresentadas Tabela 12.

Tabela 12: Composição química das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

Óxidos	Composição química das matérias-primas (% em massa)									
	Albita	Caulim	Coríndon	Dolomita	Nefelina	Óxido de Zinco	Quartzo	FRITA 1	FRITA 2	FRITA 3
Al ₂ O ₃	17,27	37,27	98,26	-	17,40	0,12	1,11	19,58	19,63	18,79
CaO	0,49	-	0,08	28,10	0,59	-	0,05	23,76	12,56	21,12
Fe ₂ O ₃	0,12	0,42	0,02	0,06	0,12	0,01	0,06	0,13	0,19	0,11
K ₂ O	1,57	0,03	-	-	2,01	-	0,05	0,22	1,67	1,50
MgO	0,19	0,28	0,22	24,68	0,21	-	0,08	7,58	0,56	8,29
Na ₂ O	8,37	-	0,41	-	8,32	-	0,11	0,20	4,81	0,36
P ₂ O ₅	0,32	0,12	-	-	0,03	-	-	-	-	-
SiO ₂	71,01	46,59	0,33	0,80	70,87	0,12	98,11	48,12	56,41	49,83
TiO ₂	0,01	1,10	-	-	-	-	0,03	0,08	0,05	-
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08	-
ZnO	-	-	-	-	-	99,30	-	0,11	4,04	-
ZrO ₂ + HfO ₂	-	-	-	-	-	0,24	-	0,21	-	-
P. F.	0,64	14,20	0,68	46,36	0,44	0,20	0,40	-	-	-

P.F.: Perda ao Fogo.

Fonte: Autora.

Nos resultados de composição química da Tabela 12, evidenciam-se alguns aspectos relevantes das matérias-primas. A albíta reforça as características de um material fundente, com elevados teores de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) e o relevante teor de sódio (Na_2O). No caulim, pode-se ressaltar o alto teor de sílica, importante formador de vidros e o teor da alumina.

A dolomita é um material fundente, destacando-se os altos teores de cálcio (CaO) e magnésio (MgO) em sua composição. A nefelina, também um material fundente, com teores significativos de SiO_2 e Al_2O_3 , destaca-se pelos óxidos alcalinos de sódio (Na_2O) e potássio (K_2O).

O óxido de zinco, um fundente em temperaturas médias e altas, é basicamente constituído de ZnO . O coríndon, um material refratário, mostra alto teor de alumina. E o quartzo, material muito refratário, apresenta alto teor de SiO_2 .

A Frita 1 apresenta teor significativo de cálcio (CaO) e magnésio (MgO) em sua constituição. A Frita 2 apresenta o cálcio (CaO) em teor bem menor e teores relevantes de sódio (Na_2O) e óxido de zinco (ZnO). Já a Frita 3, também apresenta contribuição significativa de cálcio (CaO) e magnésio (MgO).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

4.3.1 Caracterização física

As formulações propostas foram analisadas de acordo com as suas características físicas e são apresentadas na Tabela 13. Essa análise foi realizada com base na aplicação das respectivas formulações em binil, provenientes da fase de testes laboratoriais e queimados em forno industrial, conforme descrito anteriormente.

As medições de brilho foram realizadas pelo equipamento medidor de brilho e a rugosidade (R_z) do vidro foi mensurada pelo rugosímetro. A textura do material foi estabelecida com base nos dados de rugosidade (R_z) da superfície, e classificada de acordo com as seguintes faixas de trabalho:

- Superfície sedosa – R_z : 2,97 a 3,74 μm ;
- Superfície áspera – R_z : 3,75 a 5,27 μm .

Tabela 13: Caracterização física das formulações estudadas.

	Brilho (UB)	Rugosidade Rz (μm)	Textura
Formulação 01	13	3,29	Sedosa
Formulação 02	25	3,15	Sedosa
Formulação 03	19	2,97	Sedosa
Formulação 04	8	3,65	Sedosa*
Formulação 05	8	3,80	Áspera
Formulação 06	23	3,66	Sedosa
Formulação 07	12	3,54	Sedosa*
Formulação 08	11	3,78	Áspera
Formulação 09	13	3,56	Sedosa
Formulação 10	15	3,66	Sedosa
Formulação 11	18	3,21	Sedosa
Formulação 12	14	3,99	Áspera
Formulação 13	10	5,27	Áspera
Formulação 14	11	3,74	Sedosa
Formulação 15	13	3,53	Sedosa
Formulação 16	9	4,02	Áspera

* Textura sedosa tendendo a ser levemente áspera.

Fonte: Autora.

Com base nos dados da análise, as formulações propostas foram classificadas em:

- Formulações com brilho não conforme (acima da faixa especificada para o trabalho, de 9 a 14 UB): as formulações **02, 03, 06, 10 e 11** apresentaram faixas de brilho altos, variando de 15 a 25 UB. Por esse motivo, essas propostas de formulação foram reprovadas;
- Formulações com rugosidade e textura não conformes: as formulações **05, 08, 12, 13 e 16** exibiram texturas ásperas, não condizentes com o objetivo do trabalho, por isso foram reprovadas;
- Formulações com textura e brilhos condizentes com o objetivo do trabalho são as **formulações 01, 09, 14 e 15**. As formulações **04 e 07** mostraram texturas sedosas tendendo a ser levemente ásperas (ao tato), entretanto,

como quinta formulação para o estudo, foi selecionada a **formulação 04**, com o menor brilho superficial (8 UB).

4.3.2 Caracterização química

Todas as formulações propostas foram submetidas à Análise Química por FRX e suas composições (% em massa) estão descritas na Tabela 14.

Tabela 14: Composição química das formulações estudadas (% em massa).

Óxidos / Formulações	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	ZnO	P. F.
Formulação 01	18,3	10,1	0,1	0,7	3,8	3,0	0,3	50,5	0,1	4,5	8,6
Formulação 02	18,3	7,6	0,1	1,0	2,6	3,8	0,2	52,3	0,1	5,3	8,7
Formulação 03	18,1	9,5	0,1	1,0	4,0	3,0	0,2	50,8	0,1	4,5	8,7
Formulação 04	20,2	9,8	0,2	0,8	4,0	2,9	0,3	49,3	0,1	4,1	8,5
Formulação 05	20,3	9,8	0,2	0,8	4,0	2,9	0,3	49,5	0,1	3,8	8,5
Formulação 06	18,6	9,1	0,1	1,0	3,4	3,8	0,3	50,7	0,1	4,6	8,4
Formulação 07	20,7	9,0	0,2	1,0	3,5	3,0	0,1	49,8	0,1	4,5	8,3
Formulação 08	20,5	9,0	0,2	1,0	3,4	3,2	0,2	50,3	0,1	3,9	8,2
Formulação 09	19,8	9,1	0,2	1,0	3,5	3,0	0,2	49,2	0,1	5,3	8,7
Formulação 10	19,4	9,0	0,2	1,0	3,5	3,0	0,1	49,4	0,1	5,7	8,6
Formulação 11	19,2	8,5	0,2	1,0	3,2	3,0	0,2	51,0	0,1	5,9	7,8
Formulação 12	19,9	7,0	0,2	1,0	2,3	2,8	0,1	55,0	0,1	5,8	5,9
Formulação 13	20,8	7,0	0,2	1,0	2,2	2,8	0,1	54,0	0,1	5,8	6,1
Formulação 14	19,7	9,7	0,2	0,9	3,7	2,5	0,2	49,0	0,1	6,6	7,6
Formulação 15	19,4	8,8	0,2	1,0	3,3	3,1	0,1	50,7	0,1	5,8	7,6
Formulação 16	20,6	8,6	0,2	1,0	3,2	2,7	0,1	49,5	0,1	6,4	7,6

P.F.: Perda ao Fogo.

Fonte: Autora.

De acordo com a análise química da Tabela 14, pode-se concluir que:

- As formulações com textura não conforme, *05, 08, 12, 13 e 16*, com textura áspera, apresentaram os maiores teores de alumina (Al₂O₃), variando de 19,9 a 20,8%. De acordo com a literatura, a alumina é um material muito refratário e aumenta a viscosidade do fundido. Além disso, é utilizada para obter efeitos mate, pois é insolúvel na fase vítrea (PRACIDELLI, 2008,

DURÁN *et al.*, 2002; SÁNCHEZ, 1997; CHITI, 1988), o que acaba propiciando a obtenção de texturas mais ásperas ao produto final;

- As formulações com textura sedosa, 01, 02, 03, 06, 09, 10, 11, 14 e 15, possuem os menores teores de alumina (Al_2O_3), variando de 18,1 a 19,8% e altos teores de óxido de zinco (ZnO), variando de 4,5 a 6,6%;
- As formulações 04 e 07, apresentaram textura sedosa tendendo a áspera, com altos teores de alumina (Al_2O_3), variando de 20,2 a 20,7% e baixos teores de óxido de zinco (ZnO), variando de 4,1 a 4,5%, o que comprova sua tendência a superfície áspera.

Conforme relatado na literatura, o óxido de zinco é um eficiente fundente para temperaturas médias e altas. Em baixos teores, o ZnO proporciona textura sedosa à superfície esmaltada (CASASOLA *et al.*, 2012; PRACIDELLI, 2008; DURÁN *et al.*, 2002).

Com base nos resultados das análises físicas e químicas das formulações apresentadas, evidenciou-se que algumas das formulações apresentaram resultados interessantes e condizentes com a proposta do trabalho. Dessa forma, foram selecionadas as cinco melhores propostas de formulação para aprofundar as análises. As formulações selecionadas encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15: Formulações selecionadas.

	Brilho (UB)	Rugosidade Rz (μm)	Textura
Formulação 01	13	3,29	Sedosa
Formulação 04	8	3,65	Sedosa*
Formulação 09	13	3,56	Sedosa
Formulação 14	11	3,74	Sedosa
Formulação 15	13	3,53	Sedosa

* Textura sedosa tendendo a ser levemente áspera.

Fonte: Autora.

Ao se analisar especificamente a textura dos testes selecionados e correlacionar essa textura com o respectivo resultado da análise química, pode-se perceber a influência do óxido zinco para a obtenção da textura sedosa.

Conforme pode-se observar, a formulação 04 apresenta uma textura tendendo levemente a áspera; isto é comprovado mediante a análise da Tabela 14, na qual o óxido de zinco apresenta um valor de 4,1%, menor teor de ZnO entre as formulações selecionadas. Parece que este valor (4,1%) representa o limite de teor de ZnO entre a textura áspera para a sedosa, para a faixa de composições estudadas.

As outras formulações que mostraram textura sedosa apresentam teores de óxido de zinco variando de 4,5 a 6,6%. Cabe destaque a formulação 14, que empregou o maior teor de ZnO, e apresentou superfície muito sedosa e agradável ao toque.

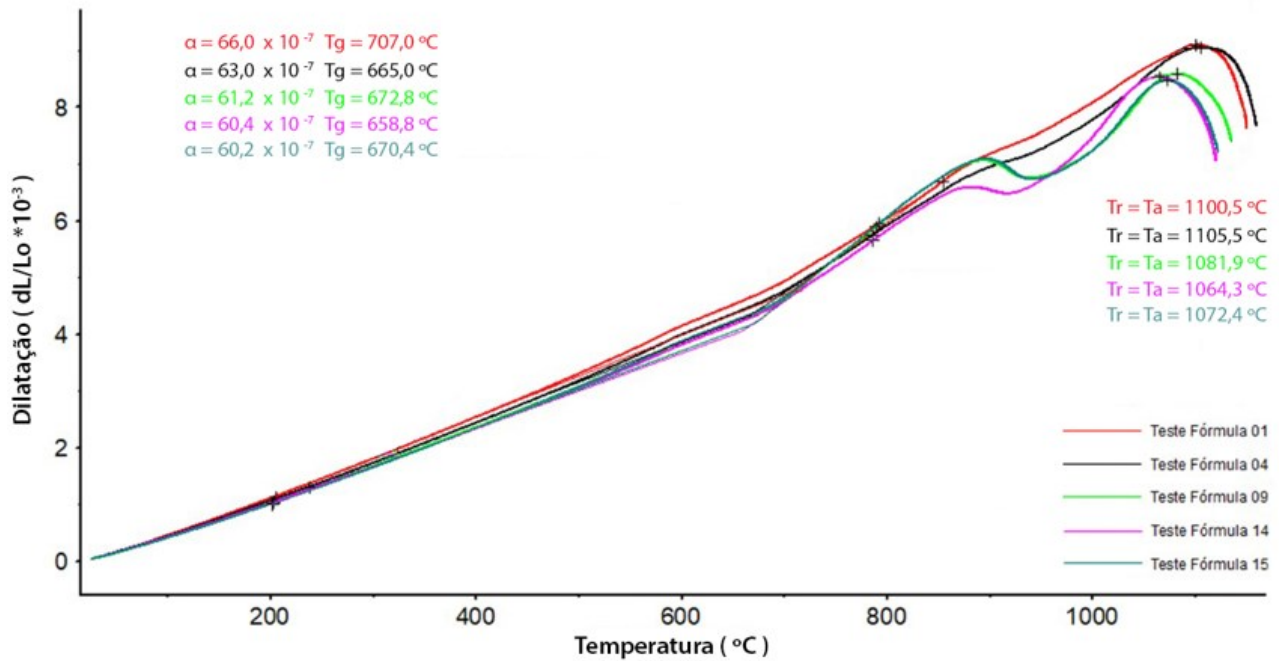
De acordo com Oliveira e Labrincha (2008), a textura dos vidrados mates opacos sedosos ou acetinados é garantida pela presença de ZnO, pois esse aumenta o intervalo de maturação do vidrado e promove a estabilização da textura adquirida (LÉSNIAK *et al.*, 2018).

Segundo Casasola *et al.* (2012), o óxido de zinco é amplamente utilizado em composições de vidrados com textura sedosa/macia. O óxido de zinco é empregado com frequência nas composições de vidrado, pois é um eficiente fundente, diminui a viscosidade, facilitando o espalhamento do fundido sobre o substrato e propiciando a formação de uma superfície de alta qualidade ao revestimento (CASASOLA *et al.*, 2012; EPPLER, 2002).

4.3.3 Caracterização térmica

As cinco formulações selecionadas foram submetidas à caracterização térmica por dilatométrica de contato. Os resultados do coeficiente de expansão térmica linear (α), temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de amolecimento (T_a) são mostrados na Figura 21 e na Tabela 16.

Figura 21: Curvas de dilatométrica de contato dos vidrados formulados e queimados em 1195 °C.



Fonte: Autora.

Tabela 16: Características térmicas dos vidrados formulados medidas por meio de dilatométrica de contato.

	α (°C ⁻¹) (35 – 325 °C)	T_g (°C)	T_a (°C)
Formulação 01	$6,60 \times 10^{-6}$	707,0	1100,5
Formulação 04	$6,30 \times 10^{-6}$	665,0	1105,5
Formulação 09	$6,12 \times 10^{-6}$	672,8	1081,9
Formulação 14	$6,04 \times 10^{-6}$	658,8	1064,3
Formulação 15	$6,02 \times 10^{-6}$	670,4	1072,4

Fonte: Autora.

O coeficiente de expansão térmica linear para o referido vidro deve estar entre $6,0$ e $6,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Neste intervalo, espera-se obter o acoplamento suporte/vidrado adequado com os insumos da condição fabril, já que $\alpha_{\text{suporte}} \cong 6,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. O coeficiente de expansão térmica linear do vidro deve ser ligeiramente inferior ao coeficiente de expansão térmica linear da massa, a fim de se evitar o gretamento. Uma camada vítrea

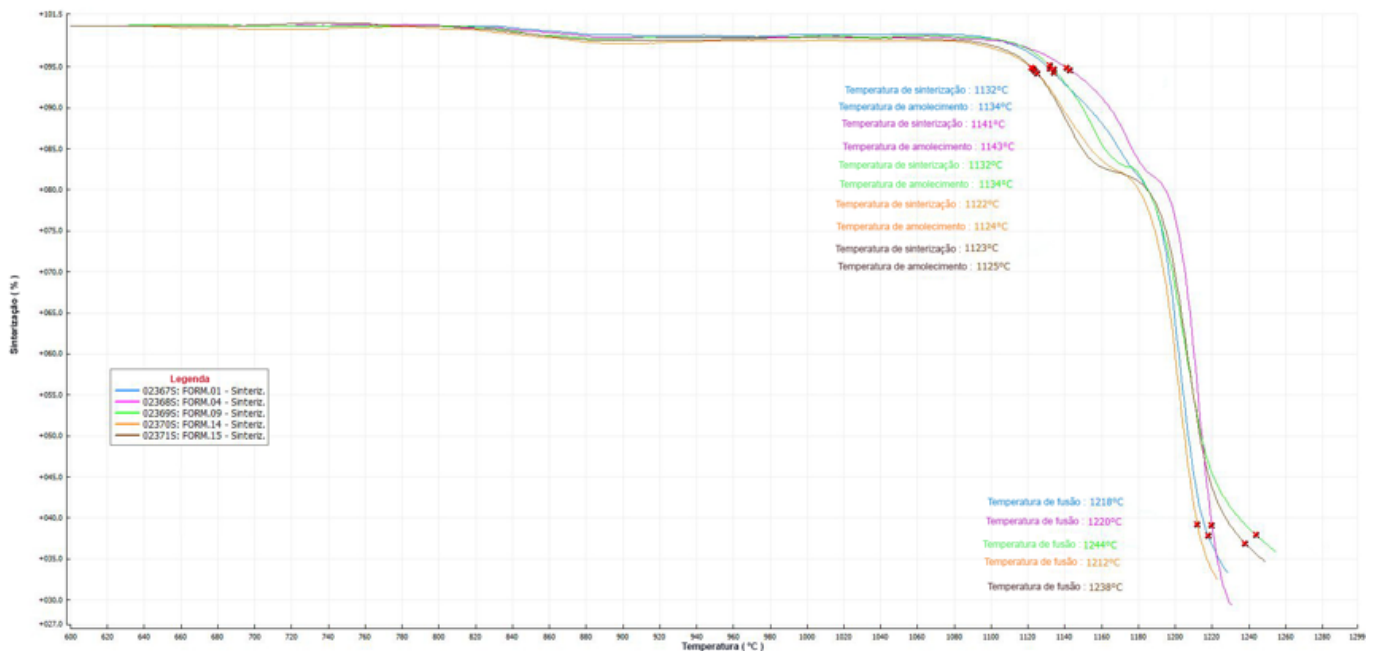
sob compressão torna o revestimento cerâmico mais resistente mecanicamente (CASASOLA *et al.*, 2012).

Das amostras das formulações testadas, como descrito anteriormente, a formulação 01 apresentou resultado de α acima da faixa ideal e a amostra foi descartada de testes de aplicação industrial.

Na análise do ponto de amolecimento, o maior valor de $T_a = 1105,5 \text{ }^\circ\text{C}$ da formulação 04, em relação às demais, indica maior viscosidade do fundido e, provavelmente, um menor brilho resultante.

Além de α e T_a , a partir do ensaio de dilatometria de contato, também se obteve o valor de temperatura de transição vítrea (T_g). As cinco formulações de vidro selecionadas foram submetidas à microscopia de aquecimento, a partir da qual se obteve os valores de temperatura de sinterização (T_{sint}), temperatura de amolecimento (T_a) e temperatura de fusão (T_f). A Figura 22 e a Tabela 17 exibem os valores das propriedades térmicas dos vidrados selecionados.

Figura 22: Curvas de microscopia de aquecimento dos vidrados formulados.



Fonte: Autora.

Tabela 17: Características térmicas dos vidrados selecionados obtidas por dilatométrica de contato e por microscopia de aquecimento.

	T_g (°C)	T_a (°C)	T_{Sint} (°C)	T_a (°C)	T_f (°C)
Formulação 01	707	1100,5	1132	1134	1218
Formulação 04	665	1105,5	1141	1143	1220
Formulação 09	673	1081,9	1132	1134	1244
Formulação 14	659	1064,3	1122	1124	1212
Formulação 15	670	1072,4	1123	1125	1238

Fonte: Autora.

Com base nas temperaturas de caracterização térmica e nos valores de $\log \mu$ (viscosidade) fixados nos valores encontrados na literatura (valores teóricos relatados por Navarro (2003) nos pontos fixos e intervalos de viscosidade), construiu-se, através do modelo de Vogel – Fulcher – Tammann (VFT), as curvas de viscosidade em função da temperatura dos cinco vidrados, apresentados na Tabela 18 e na Figura 23 (SILVEIRA, 2019; MONTEDO *et al.*, 2012).

Com base nessas curvas de viscosidade, avaliou-se o comportamento dos vidrados na temperatura real de queima do forno industrial.

Tabela 18: Temperaturas características dos vidrados.

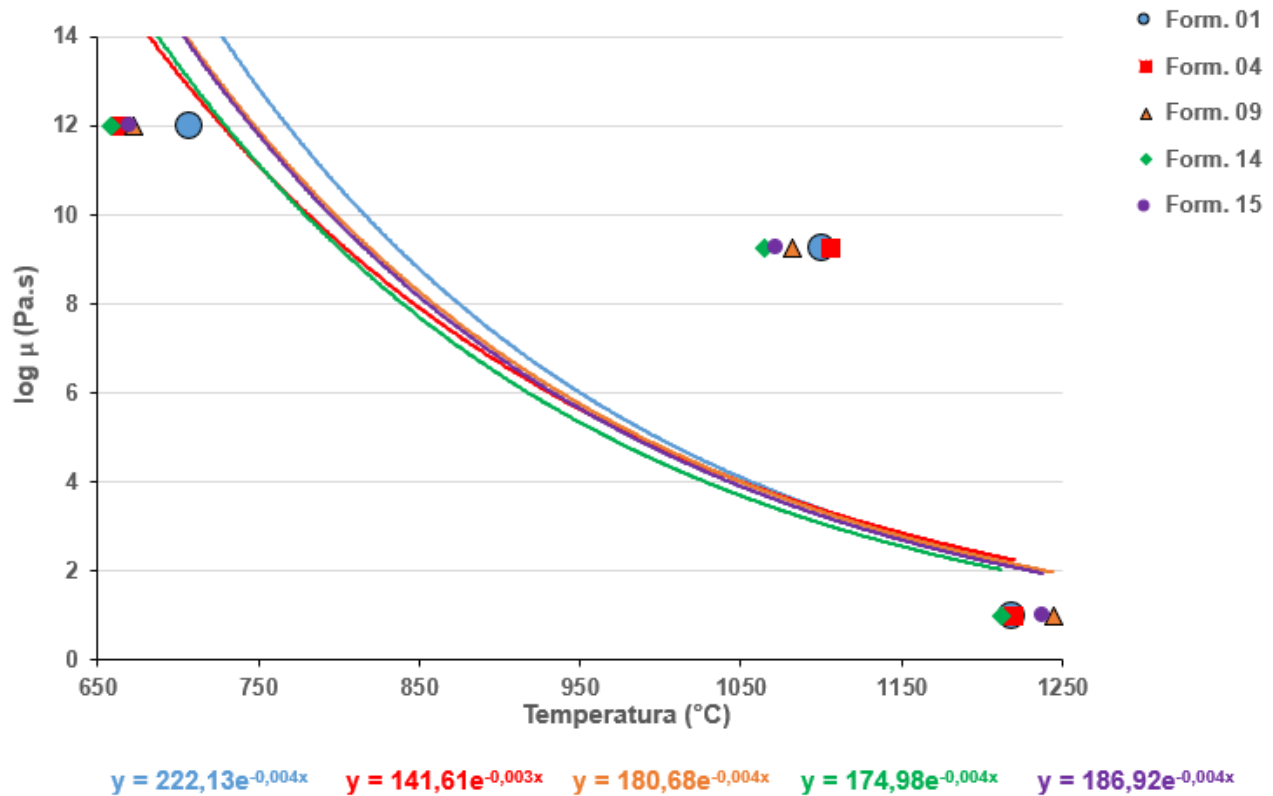
T	Formulação 01	Formulação 04	Formulação 09	Formulação 14	Formulação 15	$\log \mu$ (Pa. s)
T_g (°C) *	707	665	673	659	670	12
T_a (°C) *	1100,5	1105,5	1081,9	1064,3	1072,4	9,25
T_f (°C) **	1218	1220	1244	1212	1238	1
Equação	$y = 222,13e^{-0,004x}$	$y = 141,61e^{-0,003x}$	$y = 180,68e^{-0,004x}$	$y = 174,98e^{-0,004x}$	$y = 186,92e^{-0,004x}$	

* - Dilatometria de contato.

** - Microscopia de aquecimento.

Fonte: Autora.

Figura 23: Curvas de viscosidade das formulações selecionadas e suas respectivas equações.

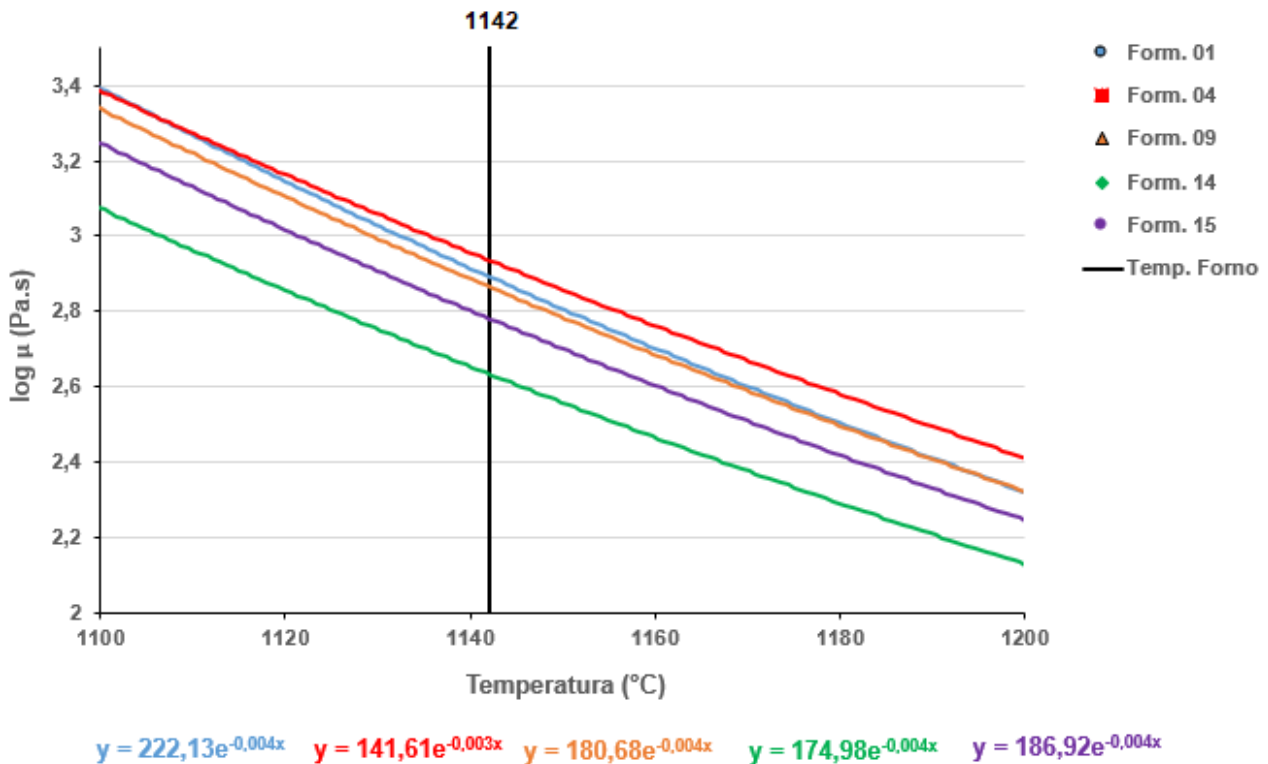


Fonte: Autora.

Conforme descrito anteriormente, a queima dos vidrados no forno industrial ocorreu na temperatura de 1192 °C. Essa temperatura é mensurada pelo termopar fixado no interior do forno com relativa distância da placa cerâmica. Dessa forma, pode-se estimar que a temperatura real da placa cerâmica seja aproximadamente 50 °C menor que a temperatura sinalizada pelo termopar. Assim, considerou-se que a temperatura real de queima dos vidrados nesse forno é de ~1142 °C.

Para uma melhor visualização das curvas de viscosidade, na temperatura real de queima dos vidrados no forno (temperatura ~1142 °C), realizou-se uma ampliação nesta faixa no gráfico (Figura 24).

Figura 24: Curvas de viscosidade ampliada na faixa de 1120 a 1160 °C.



Fonte: Autora.

Ao se analisar o aspecto do comportamento dos vidrados selecionados, pode-se perceber que a formulação 04 apresenta maior viscosidade na temperatura real de queima (~ 1142 °C) do forno, e essa formulação também apresenta a maior temperatura de amolecimento (T_a). De acordo com essas análises, pode-se dizer que o vidro dessa formulação, com alta viscosidade e alta temperatura de amolecimento tende a apresentar um maior teor de cristais não dissolvidos, propiciando uma superfície mais fosca e, portanto, de menor brilho superficial, o que pode ser comprovado nos resultados da análise superficial de brilho da Tabela 13. Além disso, a formulação 04 apresentou em sua composição química um alto teor de alumina (20,2% de Al_2O_3) que é um material refratário, e um baixo teor de óxido de zinco (4,1% de ZnO), que é um material fundente.

As formulações que apresentaram os menores valores de viscosidade (formulação 14 e formulação 15), também apresentaram as menores temperaturas de amolecimento (T_a). Dessa forma, essas formulações tendem a apresentar um maior teor de fase líquida, e os maiores valores de brilho superficial. A formulação 14 apresentou um menor teor de

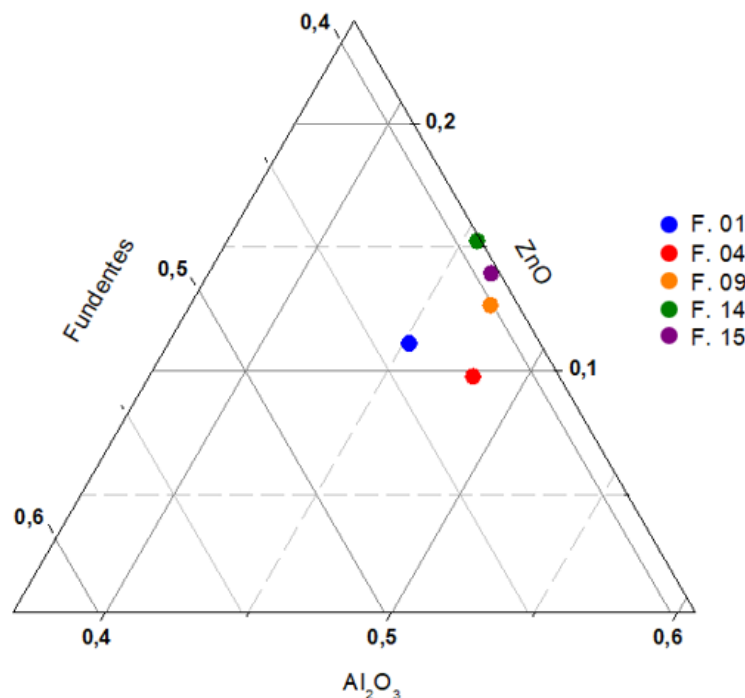
alumina (19,7% Al_2O_3), que é um material refratário, e um maior teor de óxido de zinco (6,6% de ZnO), material fundente, auxiliando na obtenção de uma menor temperatura de amolecimento, com textura sedosa e bom estiramento superficial do vidrado.

De acordo com Hsieh (2022), vidrados obtidos a temperaturas mais altas que sua composição de fases fundidas e a temperatura líquida são mais propensos a serem transparentes e terem superfícies mais brilhantes, enquanto que em temperaturas de queima menores que sua composição de fases fundidas e a temperatura líquida são mais propensas a resultar em superfícies foscas ou opacas.

Além disso, as formulações com menor viscosidade possibilitam obter-se melhor espalhamento do vidrado, melhorando o estiramento superficial e, conseqüentemente, a textura do revestimento cerâmico.

Em uma análise específica da composição química dessas cinco formulações, por meio de um diagrama ternário (Figura 25), alguns pontos relevantes são evidenciados. Para essa análise, considerou-se o somatório do Na_2O , K_2O , MgO e CaO para a composição dos fundentes.

Figura 25: Diagrama ternário da composição química da formulação 01 (F01), formulação 04 (F04), formulação 09 (F09), formulação 14 (F14) e formulação 15 (F15).



Fonte: Autora.

De acordo com a análise do diagrama triaxial, pode-se evidenciar que a formulação 14 foi a que apresentou a maior fração de ZnO (~0,152). As formulações 15 e 09 apresentaram frações menores de ZnO, mas estão situadas na mesma região do diagrama.

Ainda com relação à formulação 14, esta apresenta uma baixa fração de alumina (~0,455) e uma baixa fração de fundentes (~0,393). Já as formulações 15 e 09 apresentam maiores frações de alumina em suas composições e maiores frações de fundentes.

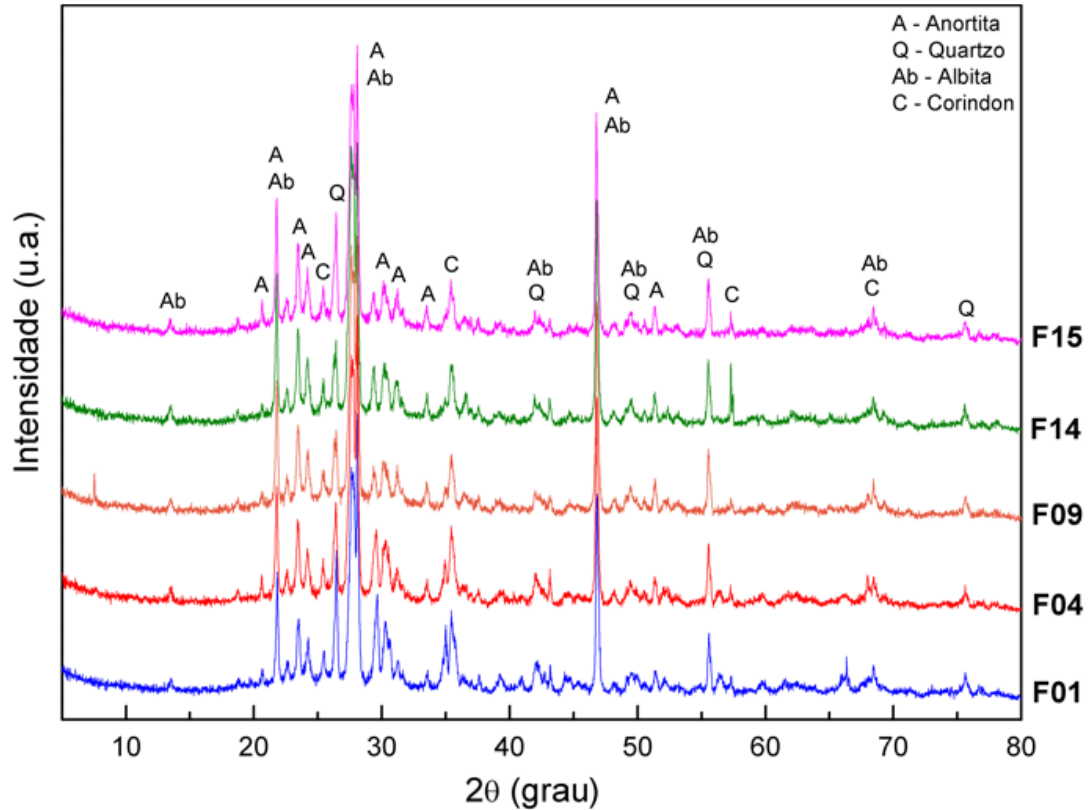
A formulação 01 apresenta uma menor fração de ZnO (~0,109), com uma fração menor de alumina (~0,452) e uma maior fração de fundentes (~0,438).

E na extremidade oposta têm-se a formulação 04, apresentando a maior fração de alumina (~0,482), fração de fundentes intermediária e a menor fração de ZnO (~0,096) dentre as composições estudadas. Esses resultados comprovam que a textura da formulação 04 apresenta a tendência de ser áspera e as formulações 14, 15 e 09 apresentaram-se sedosas.

4.3.4 Caracterização cristalográfica

As cinco formulações de vidrados da Tabela 15 também foram submetidas à caracterização cristalográfica por difração de raios X (DRX), conforme Figura 26.

Figura 26: Difratomogramas de raios X dos vidrados da formulação 01 (F01), formulação 04 (F04), formulação 09 (F09), formulação 14 (F14) e formulação 15 (F15), queimado a temperatura de 1195 °C por 37 min.



Fonte: Autora.

A quantificação das fases presentes nessas cinco amostras foi realizada por meio do Método Rietveld e os resultados encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19: Quantificação de fases cristalinas e amorfa pelo Método de Rietveld.

	Teor (% massa)					GOF
	Anortita	Quartzo	Albita	Al ₂ O ₃	Amorfo	
Formulação 01	56,5	4,7	10,3	5,4	23,1	4,2
Formulação 04	53,1	4,0	11,6	4,0	26,9	3,1
Formulação 09	44,6	3,3	17,4	2,3	32,3	2,3
Formulação 14	48,8	2,6	17,3	3,6	26,9	2,5
Formulação 15	43,7	4,6	19,0	2,4	30,3	2,1

Fonte: Autora.

O GOF “*Goodness of Fit*” representa o Índice de Qualidade do ajuste entre o difratograma calculado e observado. Este valor deve ser equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito. Entretanto, na prática, valores inferiores a 5,0 representam um bom refinamento (GOBBO, 2009).

Ao correlacionar os resultados dessa quantificação com sua respectiva composição química, pode-se evidenciar que óxido de zinco, presente nas formulações, auxiliou na formação da matriz vítrea dos vidrados, já que foram empregados baixos teores nas formulações propostas. Resultados similares também foram relatos por Partyka *et al.* (2019), Casasola *et al.* (2012) e Pracidelli (2008).

Com base nos resultados da quantificação da fase amorfa e do quartzo, que estão relacionados ao brilho superficial, pode-se correlacionar o somatório dessas fases com os resultados da análise física do brilho superficial, conforme Tabela 20.

Tabela 20: Análise do brilho superficial.

	Teor da fase (%)			Brilho (UB)
	Quartzo	Amorfo	Amorfo + Quartzo	
Formulação 01	4,7	23,1	27,8	13
Formulação 04	4,0	26,9	30,9	8
Formulação 09	3,3	32,3	35,6	13
Formulação 14	2,6	26,9	29,5	11
Formulação 15	4,6	30,3	34,9	13

Fonte: Autora.

Em geral, quanto maior for o somatório das fases amorfa e quartzo, maior será o valor do brilho superficial do vidrado desenvolvido. Ao se analisar a Tabela 20, as formulações de vidrado com os maiores somatórios das fases amorfa e quartzo são a Formulação 09 e a Formulação 15, com os somatórios de, respectivamente, de 35,6 e 34,9%. E, essas formulações apresentaram os maiores valores de brilho superficial, isto é, 13 UB.

A formulação 01 apresentou o menor somatório das fases amorfa e quartzo (27,8%) para um valor de brilho superficial de 13 UB. Entretanto, cabe salientar que essa formulação emprega somente um frita em sua composição (25,1% da Frita 1).

As formulações 04 e 14 apresentaram os valores de somatório intermediários. A formulação 14 apresentou 29,5% de somatório das fases amorfa e quartzo, o qual está coerente com o valor de brilho superficial com valor intermediário (11 UB). Entretanto, a formulação que apresentou 30,9% de somatório das fases amorfa e quartzo evidenciou um brilho superficial baixo (8 UB), possivelmente em virtude de uma fase amorfa com baixo brilho. Nesse vidro, foram empregadas duas fritas (10% da Frita 1 e 15,1% da Frita 3) e o baixo brilho superficial deve estar associado à Frita 3.

4.4 TESTE PILOTO – SEMI-INDUSTRIAL

Subsequentemente, comprovou-se que a Formulação 14 apresentava os melhores resultados para aplicação em uma escala de produção industrial.

A suspensão preparada para o teste industrial apresentou densidade de 1,87 g/cm³, tempo de escoamento de 53 s e resíduo de 0,28% retido na malha 325 mesh. Com 100 L de esmalte, realizou-se um teste piloto – semi-industrial, em condições de produção da monoqueima, com peças inteiras no formato 60 cm x 60 cm e queimados em forno industrial com ciclo de 45 min e temperatura de 1192 °C. Este esmalte apresentou boa trabalhabilidade na campânula da linha de esmaltação, similar aos demais esmaltes de produção.

A inspeção visual do acabamento superficial da camada do vidro não apresentou nenhum defeito superficial que pudesse afetar a qualidade do produto, evidenciando comportamento similar aos demais vidrados de produção, conforme Figura 27.

Figura 27: Fotografia mostrando o vidro da Formulação 14, aplicado e queimado em condições industriais, com ciclo de queima de 45 min e temperatura de 1192 °C, em escala semi-industrial.



4.4.1 Ensaios de caracterização do produto acabado

A partir das placas cerâmicas 60 cm x 60 cm oriundas do teste industrial, realizaram-se os ensaios de caracterização do produto acabado, de acordo com as Norma Técnica Brasileira vigente (ABNT NBR ISO 10.545/2017 e ABNT NBR 16.919/2020), a fim de se verificar as características técnicas e estéticas do produto acabado.

As características técnicas mais relevantes, relacionadas à camada do vidro, são textura da superfície, brilho superficial, resistência ao manchamento, resistência ao ataque químico e resistência ao gretamento. Além disso, também se realizaram os ensaios de resistência ao risco (Escala Mohs) e Coeficiente de Atrito Dinâmico (molhado).

A textura superficial obtida no teste industrial foi acetinada, com toque bem sedoso, conforme almejado no escopo inicial do trabalho.

O resultado de brilho superficial das peças evidenciou brilho de 14 a 15 UB e situou-se no limite superior definido no escopo desse trabalho; entretanto, esse valor está bem abaixo da formulação de referência (ponto de partida do trabalho).

Os ensaios normativos de resistência ao manchamento, de acordo com a Norma Técnica ABNT NBR ISO 10.545-14/2017 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2017), são apresentados na Tabela 21. As amostras para todos os agentes manchantes normativos apresentaram Classe 5 de limpabilidade, ou seja, as manchas são facilmente removidas mediante uma lavagem com água morna na superfície do vidro.

Tabela 21: Resultados de resistência ao manchamento, com agentes manchantes normativos e não normativos da Formulação 14.

Agentes manchantes normativos	Especificação técnica	Valor obtido
Óxido de verde cromo (ação penetrante)	≥ 3	5
Iodo em solução alcoólica (ação oxidante)	≥ 3	5
Óleo de oliva (agente formador de película)	≥ 3	5
Terra vermelha	≥ 3	5
Nugget®	≥ 3	5
Vinho	≥ 3	5
Coca cola	≥ 3	5
Café	≥ 3	5

Fonte: Autora.

Além dos agentes manchantes normativos, alguns agentes manchantes não normativos, comuns no cotidiano de casa ou trabalho das pessoas, também foram submetidos à ensaios e avaliação e estão mostrados na Tabela 21. Para os agentes manchantes Terra vermelha, Nugget®, Vinho, Coca Cola e Café, a superfície esmaltada também apresentou facilidade de limpeza, apenas com água morna, resultando na Classe 5 de limpabilidade.

Os ensaios normativos de resistência ao ataque químico foram realizados conforme descrito na norma técnica ABNT NBR ISO 10.545-13/2017 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2017). Os resultados obtidos para Formulação 14 atenderam a especificação técnica, apresentando desempenho similar aos demais vidrados de produção, conforme a Tabela 22.

Para os produtos químicos de uso doméstico ou piscinas, não foram evidenciados efeitos visuais visíveis (GA), ou seja, o vidrado apresenta boa resistência a esses produtos químicos. Para os produtos químicos ácidos de baixa concentração também não foram evidenciados efeitos visuais visíveis (GLA). Entretanto, para os produtos químicos álcalis de baixa concentração, foram evidenciadas mudanças discerníveis na aparência superficial (GLB).

Tabela 22: Resultados do ensaio de resistência ao ataque químico da Formulação 14.

Produtos químicos	Soluções	Especificação técnica	Valor obtido
Produtos químicos domésticos / piscinas	Cloreto de Amônio 100 g/L	GA	GA
	Hipoclorito de sódio 20 mg/L	GA	GA
Ácidos e álcalis de baixa concentração	Ácido Cítrico 100 g/L	GLB	GLA
	Ácido Clorídrico 3% (V/V)	GLB	GLA
	Hidróxido de potássio 30 g/L	GLB	GLB

GA – ataque químico de efeitos não visíveis na superfície; GLA – ataque químico de efeitos não visíveis na superfície; GLB – ataque químico com mudança visual discernível na aparência superficial.

Fonte: Autora.

Em geral, os vidros ricos em óxidos formadores de rede (p.ex. SiO_2) são mais susceptíveis ao ataque alcalino (REGO *et al.*, 2006a). Estes vidros são muito resistentes ao ataque de ácidos, mas essa resistência diminui mediante incorporação de modificadores de rede (elementos alcalinos e alcalinos terrosos). Assim, a tendência do ataque ácido aumenta proporcional à diminuição da quantidade de sílica presente (ESCARDINO *et al.*, 2002). No caso de vidros pobres em elementos formadores de rede (SiO_2) e ricos em modificadores de rede (metais alcalinos e alcalinos terrosos), há maior susceptibilidade ao ataque ácido (REGO *et al.*, 2006a).

Os ensaios normativos de resistência à abrasão superficial foram realizados conforme descrito na norma técnica ABNT NBR ISO 10.545-7/2017 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2017). Como resultado do ensaio de caracterização, obteve-se a Classe de PEI 4. Essa classificação indica uma alta resistência superficial, possibilitando o emprego do revestimento cerâmico em ambientes de alto tráfego, tais como residências, garagens, lojas, bares, bancos, restaurantes, hospitais, hotéis e escritórios.

Na literatura, encontra-se valores similares na correlação de brilho x resistência à abrasão superficial (PEI) para vidrados não fritados. Vidrados brilhantes apresentam menor resistência à abrasão - Classes 1 ou 2, e vidrados de baixo brilho (foscos) apresentam Classes de PEI 4 ou 5. Entretanto, nos ensaios os vidrados contendo cristais de quartzo e coríndon foram os mais duros (Classe PEI 5), mas esse tipo de vidrado não fundido não

atende aos requisitos de qualidade e estética para vidrados foscos comerciais (KRONBERG e HUPA, 2019).

O ensaio normativo de resistência ao gretamento foi realizado de acordo com a Norma Técnica ABNT NBR ISO 10.545-11/2017 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2017). Como resultado dos ensaios, nenhum dos corpos de prova apresentou gretagem antes ou depois do ensaio. Estes resultados demonstram que o vidro não evidencia nenhum tipo de trinca, gretas ou lascamentos ocasionados por falta de acoplamento entre o vidro e o suporte cerâmico.

O ensaio normativo de resistência ao risco, de dureza segundo a Escala Mohs, foi realizado conforme a Norma Técnica NBR 13.818/1997 – anexo V (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1997). Como resultado dos ensaios, obteve-se a dureza 5 (na Escala Mohs). Estes resultados demonstram que o vidro apresenta resistência a apatita (dureza 5) e começa a evidenciar perda de brilho e beleza estética a partir do ortoclásio (dureza 6). A dureza Mohs do vidro é influenciada pelas propriedades da fase cristalina que devitrifica, depende de sua natureza e da distância entre os cristais distribuídos na fase vítrea. Quanto maior a proximidade dos cristais entre si, maior a resistência ao risco do vidro (BENLLOCH, 2001).

O ensaio normativo de resistência ao escorregamento (coeficiente de atrito dinâmico) foi realizado de acordo com a Norma Técnica ABNT NBR 16.919/2020 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2020). As amostras foram ensaiadas no formato 60 cm x 60 cm com o deslizador motorizado tipo “tribômetro”. O resultado do coeficiente de atrito dinâmico (molhado) apresentou resultado 0,40, ou seja, o produto é satisfatório para instalações normais. O mesmo apresenta textura acetinada e sedosa ao toque, conforme definido no escopo do trabalho.

Segundo Sheikhattar *et al.* (2016), a rugosidade da superfície relaciona-se fortemente com a cristalinidade do vidro e a morfologia dos cristais precipitados na superfície do mesmo. Vidrados mates apresentam alta rugosidade superficial e sua limpabilidade é influenciada pela forma dos cristais superficiais, que podem incrustar sujeira na superfície rugosa. Vidrados brilhantes naturalmente apresentam superfícies mais suaves que vidrados mates, devido à falta de cristalinidade na superfície, o que facilita sua limpabilidade (SHEIKHATTAR *et al.*, 2016; BARRACHINA ALBERT *et al.*, 2016). Esse trabalho também evidenciou essa correlação entre a cristalinidade do vidro e a rugosidade superficial. A formulação 04 apresentou a superfície mate com o menor brilho

(8 UB) e um dos maiores teores de fases cristalinas (72,7%) dentre os vidrados estudados, conseqüentemente, uma superfície sedosa tendendo a áspera. Por outro lado, a formulação 09 apresentou o maior brilho superficial (13 UB), o menor teor de fases cristalinas (67,6%) e maior teor de fase amorfa (32,3%), como consequência, apresentou uma textura bem sedosa ao toque.

4.4.2 Avaliação da viabilidade econômica

Para a estratégia de precificação e análise da viabilidade econômica devemos considerar duas fases.

Na primeira fase, considera-se o processo de fritagem. Nesse processo incluem-se o custo das matérias-primas da composição, a mão de obra direta relacionada a esse processo, o gás natural ou GLP empregado para fusão das fritas, aluguel de fábrica, depreciação fabril, energia elétrica e água fabril, além da mão de obra indireta, materiais indiretos, taxas e impostos, entre outros. Com base na análise desses aspectos, o produto é precificado pelos fornecedores. Da mesma forma, as demais matérias-primas são precificadas (COELHO, 2010; DUTRA, 2010).

A segunda fase envolve o processo de compostagem da composição. Esse processamento inclui mão de obra direta, energia, depreciação fabril, entre outros.

Na Tabela 23 apresenta-se os custos das matérias-primas e aditivação da composição testada (Formulação 14). Nessa tabela também se incluem os custos da mão de obra, energia e depreciação do equipamento.

Tabela 23: Custo da composição testada (Formulação 14).

Matérias-primas	Custo MP (R\$/kg) *	Formulação ponderada (%) **	Custo (R\$/kg)
Óxido de Zinco	R\$ 16,54	6,5	1,07
Coríndon	R\$ 7,52	4,5	0,34
Caulim	R\$ 1,60	11,9	0,19
Nefelina	R\$ 1,01	30,9	0,31
Dolomita	R\$ 0,43	11,7	0,05
Quartzo	R\$ 0,25	7,0	0,02
Frita 1	R\$ 2,28	6,0	0,14
Frita 2	R\$ 3,03	13,1	0,40
Frita 3	R\$ 1,58	8,0	0,13
Aditivo MP 9020	R\$ 47,02	0,05	0,02
HMF	R\$ 19,90	0,15	0,03
CMC	R\$ 26,90	0,25	0,07
Custo total de matérias-primas (R\$/kg)			2,76
Estimativa de mão de obra, energia e depreciação equipamentos compostagem (R\$/kg)			0,16
Custo total Form. 14 (R\$/kg)			2,92

*Estimativa de custos para fins acadêmicos, sem considerar volume e pacote de fornecimento (maio/2022).

**Formulação ponderada, incluindo os aditivos e defloculantes.

Fonte: Autora.

Para uma análise de viabilidade, na Tabela 24 apresenta-se o comparativo das duas composições testadas: referência e Formulação 14.

Tabela 24: Análise comparativa da viabilidade econômica Formulação referência x Formulação 14.

	Formulação referência	Formulação 14
Custo (R\$/kg)	3,66	2,92

Fonte: Autora.

Dessa forma, a formulação proposta apresenta viabilidade econômica frente à formulação comparativa de produção (formulação referência).

5 CONCLUSÃO

Um trabalho de pesquisa experimental relacionado ao desenvolvimento de um vidro mate sedoso com baixo brilho superficial para o porcelanato foi realizado, com intuito de atender a faixa de brilho de 9 a 14 UB, considerando as características técnicas do revestimento cerâmico e apresentando custo compatível com os vidrados aceitos pelo mercado.

A análise química das formulações evidenciou que as texturas não conformes (ásperas) apresentam os maiores teores de alumina (variando de 19,9 a 20,8%); e as formulações com textura sedosa apresentaram menores teores de alumina (18,1 a 19,8%) e altos teores de óxido de zinco (4,5 a 6,6%). Como destaque, a formulação 14 empregou o maior teor de ZnO, e apresentou superfície muito sedosa e agradável ao toque.

A curva de viscosidade em função da temperatura real de queima do vidro, evidenciou o maior valor de viscosidade para a formulação 04, que apresentou o menor brilho superficial, comprovado pela análise das amostras físicas. E as formulações que apresentaram os menores valores de viscosidade (Formulações 14 e 15) apresentaram os maiores valores de brilho superficial; essas formulações apresentam melhor espalhamento do vidro, melhorando o estiramento superficial e conseqüentemente, a textura.

Os ensaios de caracterização cristalográfica por difração de raios X (DRX) e o refinamento pelo Método de Rietveld, permitiram identificar e quantificar as fases presentes nos vidrados: anortita, albita, quartzo e alumina/coríndon e a fase amorfa. Os resultados do somatório da quantificação do DRX (fase amorfa e do quartzo) também foram correlacionados com o resultado do brilho superficial da análise física.

Para a ampliação em escala semi-industrial, foi selecionada a formulação 14 por apresentar textura sedosa e o menor brilho superficial nos testes de laboratório. As placas obtidas no teste apresentaram as mesmas características de qualidade que as placas produzidas com vidrados padrão de produção industrial. Os resultados da caracterização técnica, estão em conformidade com os requisitos técnicos normativos.

Por fim, foi realizado uma estimativa de custos para avaliação da viabilidade econômica da formulação 14, ampliada industrialmente. Evidenciou-se uma redução de custos em torno de 20%, em relação ao vidro de referência.

5.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a avaliação das microestruturas obtidas e correlacionar com as propriedades obtidas;
- Estudar a influência da velocidade do resfriamento no brilho do vidro, em fornos de alta produtividade de revestimentos cerâmicos.

REFERÊNCIAS

ALLEGRETTI, C. A. L. **Qualidade, produtividade e meio ambiente: uma proposta para desenvolvimento de um revestimento cerâmico livre de chumbo**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2004.

ALVES, H.J.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Effect of feldspar particle size on the porous microstructure and stain resistance of polished porcelain tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, Brazil, v.32, p. 2095-2102, 2012.

AMORÓS, J.L.; BLASCO, E.; MORENO, A.; GÓMEZ-TENA, M. P.; FELIU, C. Non-isothermal sinter-crystallisation of satin glazes: A kinetic model. **Ceramics International**. Spain, v. 44, n. 7, p. 7780-7787, 2018.

AMORÓS, J.L.; BLASCO, E.; MORENO, A.; GÓMEZ-TENA, M. P. Sintering of raw glazes for floor and porcelain tiles: A non-isothermal kinetic model. **Ceramics International**. Spain, v.42, p. 16169-16179, 2016.

AMORÓS, J.L.; ORTS, M.J; GARCÍA-TEN, J.; GOZALBO, A.; SÁNCHEZ, E. Effect of the green porous texture on porcelain tile properties. **Journal of the European Ceramic Society**, Spain, v. 27, p.2295-2301, 2007.

AMORÓS ALBARO, J. L. Vidrados para pavimentos e revestimentos cerâmicos evolução e perspectivas: Parte I. **Cerâmica Industrial**, Castellón - Espanha, v. 6, n. 4, p. 41-50, 2001.

AMORÓS, J. L. Vidrados para Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos: Evolução e Perspectivas. Parte II. **Cerâmica Industrial**. Castellón - Castellón - Espanha, v. 6, n.6, p. 18 -27, 2001.

AMORÓS, J.L.; BLASCO, A.; CARCELLER, J.V.; SANZ, V. Acordo Esmalte-Suporte (II) Expansão térmica de suportes e esmaltes cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, Castellón – Espanha, v. 2, n.01/02, p.8-16, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 10.545/2017**: Placas cerâmicas para revestimento: Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/login.aspx>. Acesso em: 27 out. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 13.006/2020**: Placas cerâmicas para revestimento: Definições, classificação, características e marcação. Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/login.aspx>. Acesso em: 07 jan. 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 16.919/2020:** Placas cerâmicas para revestimento: Determinação do coeficiente de atrito. Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/login.aspx>. Acesso em: 07 jan. 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13.818/1997:** Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e Métodos de Ensaios. Rio de Janeiro, 1997. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/login.aspx> . Acesso em: 27 out. 2019.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES – ANFACER. **O Mercado Brasileiro.** São Paulo. Disponível em: <https://www.anfacer.org.br/brasil>. Acesso em: 26 abr. 2022a.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES – ANFACER. **Números do Setor.** São Paulo. Disponível em: <https://anfacer.org.br/numeros-do-setor>. Acesso em: 26 abr. 2022b.

ATKINS, P.W. **Físico Química Volume 1.** 6ª Ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 1999.

ATKINSON, I.; MOCIOIU, O. C.; ANGHEL, E. M.; A study of zircon crystallization, structure, and chemical resistance relationships in ZrO₂ containing ceramic glazes. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, Romania, p. 1-9, 2021.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL – BNDES. **Panorama do Setor de Revestimentos Cerâmicos.** Brasília, 2006. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/15465/1/Panorama%20do%20Setor%20de%20Revestimentos%20Cer%C3%A2micos_P_BD.pdf. Acesso em: 09 nov. 2021.

BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELÍU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Materias Primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas.** 2º Ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2002.

BARRACHINA ALBERT, E.; MARTÍN NÚÑEZ, J.A.; FRAGA CHIVA, D.; CALVET ROURES, I.; CARDA CASTELLÓ, J.B. Desarrollo y caracterización de un nuevo esmalte antideslizante de textura lisa y de fácil limpieza para baldosas de gres porcelánico. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, España, v. 55, p. 79-85, 2016.

BAYER OZTURK, Z.; YILDIZ, B.; KARA, A. Effects of alumina and white fused alumina addition on technological properties of transparent floor tile glazes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Hungary, v. 142, p. 1215-1221, 2020.

BENLLOCH, A. E. Vidrados cerâmicos de natureza Vitrocristalina: Parte I. **Cerâmica Industrial**, Castellón, España, v.6, n.2, p. 17-27, 2001.

BIFFI, Giovanni. **Defeitos de fabricação das placas cerâmicas.** São Paulo: Faenza Editrice do Brasil Ltda, 2002.

BIFFI, Giovanni. **Gres porcellanato: tecnologia, produzione, mercato**. São Paulo: Gruppo editoriale Faenza Editrice s.p.a., 1996.

BORDIGNON, F. **Modelo de referência para o desenvolvimento de produtos cerâmicos considerando o ciclo de vida total do produto**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

BORGERT, J. B. A Influência da Queima na Variação da Tonalidade de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, Brasil, v.4, n.1-6, p. 47-49, 1999.

BRAJATO, P. **Síntese e caracterização do sistema vítreo B_2O_3 -BaO-SiO₂-Al₂O₃**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

CABRAL JUNIOR, M.; BOSCHI, A.O.; MOTTA, J. F. M.; TANNO, L.C.; SINTONI, A.; COELHO, J. M.; CARIDADE, M. Panorama e perspectivas da indústria de revestimentos cerâmicos no Brasil. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.15, n.3, p. 7-18, 2010.

CAI, J.; LU, M.; GUAN, K.; SUN, Q.; PENG, C.; WU, J.; LIU, J. Development of spinel opaque glazes for ceramic tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, China, v. 38, p. 297–302, 2018a.

CAI, J.; LU, M.; GUAN, K.; LI, W.; HE, F.; CHEN, P.; PENG, C.; RAO, P.; WU, J. Effect of ZnO/MgO ratio on the crystallization and optical properties of spinel opaque glazes. **Journal of the American Ceramic Society**, China, v. 101, p. 1754-1764, 2018b.

CALLISTER Jr., W. D.; RETHWISCH, D.G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: uma Introdução**. 8^o Ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2012.

CANNILLO, V.; ESPOSITO, L.; RAMBALDI, E.; SOLA, A.; TUCCI, A. Microstructural and mechanical changes by chemical ageing of glazed ceramic surfaces. **Journal of the European Ceramic Society**, Italy, v. 29, p. 1561-1569, 2009.

CASASOLA, R.; RINCÓN, J. Ma; ROMERO, M. Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: a review. **Journal of Materials Science**. Spain, v. 47, p. 553-582, 2012.

CENTRO CERÂMICO BRASILEIRO – CCB. **Placas cerâmicas para revestimento – propriedades e normas técnicas**: apresentação. Rio de Janeiro, 2018. 87 slides. Disponível em: <http://www.sinduscon-rio.com.br/palestras/placas.pdf>. Acesso em: 28 out. 2019.

CHITI, J. F. **Manual de Esmaltes Cerâmicos: Tomo 1**. 3^a Ed. Buenos Aires: Ediciones Condorhuasi, 1988.

CHITI, J. F. **Manual de Esmaltes Cerâmicos: Tomo 3**. Buenos Aires: Ediciones Condorhuasi, 1987.

COELHO, F. **Formação Estratégica de Precificação**. 2º Ed. Rio de Janeiro: Ed. Atlas, 2010.

COOK, S.; ARSEGUEL, D.; FERGUSON, D.; SOLSONA, E. B.; GARCIA-TEN, F. J.; MORENO, A.; CARRASCO, M. J. V. Estudo de opacificantes em materiais cerâmicos. **Cerâmica Industrial. In: CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERÁMICO - Qualicer 2016**, Reino Unido, v. 21, n.3, p.13-20, 2016.

DAL BÓ, M.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D. Formulation of ceramic engobes with recycled glass using mixture design. **Journal of Cleaner Production**, Brazil, v. 69, p. 243-249, 2014.

DAL BÓ, M.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O.; HOTZA, D. Efeito das propriedades dos esmaltes e engobes sobre a curvatura de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica**, Florianópolis, v. 58, p. 118-125, 2012.

DAVIM, L.F; OLIVEIRA, H. J. C.; FERNADES, M. H. V. Desenvolvimento de Novos Esmaltes de Alta Temperatura para Vitrocerâmicos de Grês Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, Portugal, v. 13, n. 5, p. 7-15, 2008.

DE NONI JÚNIOR, A.; HOTZA, D.; CANTAVELLA SOLER, V.; SANCHEZ, V. Effect of quartz particle size on the mechanical behavior of porcelain tile subjected to different cooling rates. **Journal of the European Ceramic Society**, Brazil, v. 29, p. 1039-1046, 2009.

DEMARCH, A. **Análise de relação entre rugosidade superficial e resistência ao escorregamento de revestimentos cerâmicos submetidos ao desgaste**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2019.

DEMARCH, A.; WATERKEMPER, A.; PASINI, D.; RUZZA, S.; MONTEDO, O. R. K.; ANGIOLETTO, E. Effects of roughness parameters on slip resistance for different methods used to determine the coefficient of friction for ceramic floor tiles. **Ceramics International**, v. 47, p. 24281-24286, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.139> Acesso em: 09 out. 2022.

DIAS, L. L.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. Efecto de la presencia de cristales sobre la resistencia al desgaste de vidriados. **In: CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERÁMICO - Qualicer 2000**. Castellón - Spain, 2000, p.17- 25.

DONDI, M.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Resistência ao Manchamento de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, Itália, v.13, n.5, p. 39-45, 2008.

DONDI, M.; ERCOLANI, G.; GUARINI, G.; MELANDRI, C.; RAIMONDO, M.; ROCHA E ALMENDRA, E.; CAVALCANTE, P.M.T. The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, Italy, v.25, p. 357-365, 2005.

DURAN, A. R. Relação entre porosidade superficial do vidro e a resistência à abrasão superficial de cerâmicas esmaltadas. **Cerâmica Industrial**, v.10, n.3, p. 32-36, 2005.

DURÁN, A.; HEVIA, R.; CENTRITTO, N.; OLIVEIRA, A. P. N. de; BERNARDÍN, A. M. **Introducción a los esmaltes cerámicos**. Madrid: Faenza Editrice Ibérica, 2002.

DUTRA, R. G. **Custos: uma abordagem prática**. 7° Ed. São Paulo: Ed. Atlas, 2010.

ECHARRI-IRIBARREN, V.; RIZO-MAESTRE, C. Gloss, Light Reflection and Iridescence in Ceramic Tile Enamels Containing ZrO₂ and ZnO. **Coatings**. Spain, v. 10, p. 854, 2020.

EPPLER, R. A.; Seleccionando Matérias-Primas para Esmaltes. **Cerâmica Industrial**, v.7, n.6, p. 14-18, 2002.

ESCARDINO, A.; AMORÓS, J.L, GONZALBO, A.; ORTS, M.J.; LUCAS, F.; BELDA, A. Interação entre camadas de esmalte durante a queima: Resistência química dos vidrados resultantes. **Cerâmica Industrial**, *In: CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERÁMICO - Qualicer 2002*, Espanha, v.7, n.5, p.7-19, 2002.

FELÍU, C.; IBÁÑEZ, M. J.; MORENO, A.; CARCELLER, J.V. Analisis de algunos factores relacionados con la degradación por abrasión de baldosas cerámicas esmaltadas. *In: CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERÁMICO - Qualicer 1990*, Castellón - Spain, 1990, p. 345-356.

FRÖBERG, L.; KRONBERG, T.; TÖRNBLUM, S.; HUPA, L. Chemical durability of glazed surfaces. **Journal of the European Ceramic Society**, Finland, v. 27, p. 1811-1816, 2007.

GALESI, D. F.; NETO, C. L.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A. O. Caracterização das principais argilas utilizadas em engobes para revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v.10, n.3, p. 7-12, 2005.

GENNARI, R. C. **Estudo da influência da camada de engobe sobre a curvatura central de revestimentos cerâmicos**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2011.

GIMÉNEZ, S.; BELTRÁN, G.; HORRILLO, S.; MALLOL, G.; CANTAVELLA, V.; DAROCA, M.J. Pilot-scale study of the influence of firing cycle variables on single-fire tile curvature. *In: CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERÁMICO - Qualicer 2000*, Castellón - Spain, 2000, p. 3-15.

GLAZING and Decoration of Ceramic Tiles. Associazione Costruttori Italiani Macchine Attrezzature per Ceramica (ACIMAC). Editora Sala, 2000.

GOBBO, L. A. **Aplicação da Difração de Raios-X e Método de Rietveld no estudo de cimento Portland**. 2009. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GONÇALVES, R. A.; MELLO, J. D. B. de; AGUIAR, K. M.; ROSA, F. G da. Avaliação da Resistência ao Desgaste de Pisos Cerâmicos através da Resistência Equivalente aos Padrões de Dureza Mohs. **Cerâmica Industrial**. Minas Gerais, v. 9, n.1, p.16-20, 2004.

HANSEN, A. P.; MIYAMARU SEO, E. S.; KULAY, L. A. Identificação de oportunidade de melhoria de desempenho ambiental em processo de produção de materiais cerâmicos via aplicação da técnica de avaliação de ciclo de vida (ACV). **Revista Produção Online**, v.10, n.4, p. 912-936, dez. 2010. Disponível em: <https://producaoonline.org.br/rpo/article/view/526/740>. Acesso em: 21 out. 2019.

HORNGREN, C. T.; FOSTER, G.; DATAR, S.M. **Contabilidade de Custos: uma abordagem gerencial – Volume 1**. 11° Ed. São Paulo: Prentice Hall, 2004.

HSIEH, P. Y. Thermophysical modeling of raw glaze liquidus temperature and viscosity. **International Journal of Applied Glass Science**. United States, v. 13, p.199-210, 2022.

HUPA, L.; BERGMAN, R.; FRÖBERG, L.; VANE-TEMPEST, S.; HUPA, M.; KRONBERG, T.; PESONEN-LEINONEN, E.; SJÖBERG, A. M. Chemical resistance and cleanability of glazed surfaces. *Surface Science*. Finland, v. 584, p. 113-118, 2005.

IBAÑEZ, A; SANDOVAL, F. La cocción rápida. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, Madrid, v.35, n.6, p. 433-438, 1996.

KIM, I. Development of a new analyzing model for quantifying pedestrian slip resistance characteristics: part II - Experiments and validations. **International Journal Of Industrial Ergonomics**, UK, v. 33, p.403-414, 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ergon.2003.10.011>. Acesso em: 22 set. 2022.

KRONBERG, T.; HUPA, L. Melting behaviour of raw glazes. **Journal of the European Ceramic Society**. Finland, v. 39, p. 4404-4416, 2019.

LEHMKUHL, W. A. **Análise numérica e experimental de um secador contínuo tipo túnel utilizado na indústria de cerâmica vermelha**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

LÉSNIAK, M.; PARTYKA, J.; GAJEK, M.; SITARZ, M. FTIR and MAS NMR study of the zinc aluminosilicate ceramic glazes. **Journal of Molecular Structure**. Poland, v.1171, p. 17-24, 2018.

LIRA, C.; ALARCON, O. E.; Seleção de esmaltes cerâmicos utilizando um delineamento experimental segundo Taguchi. **Cerâmica**, Florianópolis, v.50, p.308-317, 2004.

LLUSAR, M.; MONRÓS, G.; RODRIGUES, C.M.; LABRINCHA, J.A. Study of zircon or zirconia crystals addition in ceramic glazes by impedance spectroscopy. **Ceramics International**, Spain, v.31, p. 181-188, 2005.

LOT, A. V.; NASTRI, S.; JARAMILLO NIEVES, L. J.; MELCHIADES, F. G.; INNOCENTINI, M. D. M.; SILVA, V. C. M.; BOSCHI, A. O. A permeabilidade e suas relações com as características dos poros em porcelanatos. **Cerâmica Industrial**, São Carlos/SP, v.23, n.2, p. 17-21, 2018.

MANNING, D.; JONES, C. The effect of roughness, floor polish, water, oil and ice on underfoot friction. **Applied Ergonomics**, UK, v. 32, p.185-196, 2001.

MATIOLA, B. R.; CANEVER, B. F; LIMA, D. P.; FÁVERI, P. L. G.; CARGNIN, M. Estudo do efeito da quantidade de fritas mate na resistência ao ataque químico de esmaltes mates. **Revista Técnico Científica (IFSC)**, Santa Catarina, v.3, n.1, p. 234-241, 2012.

MATTOS, A. S. **Influência da geometria de aplicação serigráfica e da fração de área de cobertura nas características superficiais de revestimentos esmaltados com matriz vitrocerâmica reforçado com $ZrSiO_4$** . 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

MAZURA, N. V.; LEVITSKII, I. A. Use of wollastonite in nonfritted zirconium glazes. **Glass and Ceramics: Raw Materials**, Belarus, v. 63, n.8, p. 22-25, 2006.

McGRAW, Hill. **Handbook of Ceramics, Glasses and Diamonds**. Maryland: The McGraw-Hill Companies, 2001.

MELCHIADES, F.G.; REGO, B.T.; HIGA, S.M.; ALVES, H.J.; BOSCHI, A.O. Factors affecting glaze transparency of ceramic tiles manufactured by the single firing technique. **Journal of the European Ceramic Society**, Brazil, v.30, p. 2443-2449, 2010.

MELCHIADES, F. G.; NETO, C. L.; ALVES, H. J.; BOSCHI, A. O. Formulação de Fritas Cerâmicas com Auxílio da Técnica de Planejamento Estatístico de Experimentos. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 14, n. 3, p. 23-29, 2009.

MENEGAZZO, A. P. M; DIAS, L.L.; QUINTEIRO, E.; PASCHOAL, J. O. A; RIBEIRO, K.; SILVA, N.G.; GIBERTONI, C. Resistência ao manchamento de placas cerâmicas para revestimento: uma análise crítica das metodologias de ensaios das Normas NBR 18.818, ASTM E SASO. **In: 49º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA - 2005**, São Paulo. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbc/2005/artigos/49cbc-17-06.pdf>. Acesso em: 02 nov. 2019.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. **Anuário estatístico do setor de transformação de não metálicos**. Brasília, 2018. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1732813/ANU%C3%81RIO+N%C3%83O->

METALICOS+2018_24.07.2018.pdf/c8cc334c-f951-4a7d-98d2-9a2194d6cb9a. Acesso em: 09 nov. 2019.

MONTEDO, O. R. K.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N.; MESZAROS, R., TRAVITZKY, N.; GREIL, P. Crystallisation Kinetics of β -Spodumene-Based Glass Ceramic. **Advances in Materials Science and Engineering**, Santa Catarina, vol. 2012, p. 1-8, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2012/525428>. Acesso em: 22 set. 2022.

MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N. de. Relação entre desgaste abrasivo superficial e brilho em porcelanato esmaltado. **Cerâmica Industrial**, Criciúma/SC, v.12, n.5, p. 14-21, 2007.

MOREVA, A. N.; LEVITSKII, I. A. Phase composition and structure of dull low-melting glazes. **Glass and Ceramics**, Belarus, v. 63, n. 3 – 4, p. 122-126, 2006.

MOURA, C.B.; LOVATO, P. S.; PRETTO, M. E. J; PARAVISI, S.; COSTACURTA, V.; ABITANTE, A. L. R. Análise da influência de variáveis cor e brilho na limpabilidade de porcelanatos. **Cerâmica Industrial**, Rio Grande do Sul, v.11, n.4, p. 35-39, 2006.

NANDI, V. de S. **Produção de Frita para engobe a partir de resíduos sólidos gerados em estação de tratamento de efluentes de fabricação de revestimentos cerâmicos**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

NAVARRO, J. M. F.; **El Vidrio**. Consejo Superior de Investigaciones Científicas – Instituto de Cerámica y Vidrio. Madrid España, 2003.

NAVARRO, J.E.; MEDALL, F.N. **Tecnologia Cerâmica**. Valencia: Universidad de Valencia, Instituto de Tecnología Cerámica, 1985.

OLIVEIRA, A. P. N. de; ALARCON, O. E. Desgaste por abrasão de esmaltes cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, Florianópolis, v.16, n.3, p. 17-24, 2011.

OLIVEIRA, A. P. N. de; HOTZA, D. **Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos**. 1ª Ed. Florianópolis: Ed. UFSC, 2011.

OLIVEIRA, A. P. N. de. Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, Florianópolis, v.5, n.6, p. 37-47, 2000.

OLIVEIRA, H. J. C.; LABRINCHA, J. A. Esmaltes transparente e mate para grês porcelanato polido. **Cerâmica Industrial**, Portugal, v.23, n.4, p. 18-24, 2018.

OLIVEIRA, H. J. C.; LABRINCHA, J. A. Evolução da composição de vidrados mates para pavimentos de gré porcelânico: substituição de ZnO. **Cerâmica Industrial**, Portugal, v.13, n.4, p. 13-17, 2008.

PARMELEE, C.W.; HARMAN, C.G. **Ceramic Glazes**. 3ª Ed. Boston, MA: CBI Publishing Co., p. 286-323, 1973.

PARTYKA, J.; PASIUT, K.; JELEN, P.; LÉSNIAK, M.; SITARZ, M. Comparison of the impact of the addition of three alkaline earth metal oxides BaO, SrO and ZnO on sintering of glass–ceramic glazes from the SiO₂–Al₂O₃–CaO–MgO–Na₂O–K₂O system. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Hungary, v.138, p. 4341-4347, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09022-w>. Acesso em: 20 nov. 2022.

PARTYKA, J.; GAJEK, M.; GASEK, K. Effects of quartz grain size distribution on the structure of porcelain glaze. **Ceramics International**, Poland, v.40, p. 12045-12053, 2014.

PETERSON, M. **Avaliação do Método Steger na Determinação do Acoplamento Esmalte/Suporte cerâmico**. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

PRACIDELLI, S. Estudo dos esmaltes cerâmicos e engobes. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 13, n. 1/2, p. 8-20, 2008.

PRADILL, T.; MOLERA, J.; Ceramic technology. How to characterise ceramic glazes. **Archaeological and Anthropological Sciences**. Germany, v. 12, n° 189, p. 1 – 28, 2020.

RASTEIRO, M.G.; GASSMAN, T.; SANTOS, R.; ANTUNES, E. Crystalline phase characterization of glass-ceramic glazes. **Ceramics International**, Portugal, v.33, p.345-354, 2007.

REGO, B.T.; MELCHIADES, F.G.; ZAUBERAS, R.T.; BOSCHI, A.O. Resistência ao ataque químico dos esmaltes mates acetinados. Parte 1: Características microestruturais de produtos comerciais. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.11, n.4, p. 13-16, 2006a.

REGO, B.T.; MELCHIADES, F.G.; ZAUBERAS, R.T.; BOSCHI, A.O. Resistência ao Ataque Químico dos Esmaltes Mates Acetinados. Parte 2: Alternativas para o Desenvolvimento de Esmaltes Mates de Alta Resistência ao Ataque Químico. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.11, n.5, p. 17-20, 2006b.

RÊGO, S. A. B. da C. **Desenvolvimento e produção de cerâmica Al₂O₃-TiO₂ reforçada com óxido de terras raras (céria e lantânio) para revestimento inerte de peças metálicas da indústria petrolífera**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

RESENDE, M. M. **Manutenção preventiva de revestimentos de fachada de edifícios: Limpeza de revestimentos cerâmicos**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

RIBEIRO, M. J. P.M; ABRANTES J. C. C. Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. **Cerâmica Industrial**, Portugal, v. 6, n. 2, p. 7-11, 2001.

RODRIGUES, B.C. **Estudo da curvatura central das placas cerâmicas para revestimentos: A influência da fusibilidade e coeficiente de expansão térmica da camada de engobe nas curvaturas desenvolvidas durante e após a queima.** 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciência Exatas e da Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2017.

ROMERO, M.; RINCÓN, J. Ma.; ACOSTA, A. Crystallisation of a zirconium-based glaze for ceramic tile coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, Spain, v.23, p. 1629-1635, 2003.

ROSSI, S., RUSSO, F.; CALOVI, M. Durability of vitreous enamel coatings and their resistance to abrasion, chemicals, and corrosion: a review. **Journal of Coatings Technology and Research**, Italy, v.18, p. 39–52, 2021.

ROSSI, S.; ZANELLA, C.; SOMMERHUBER, R, Influence of mill additives on vitreous enamel properties. **Materials and Design**, Italy, v.55, p. 880–887, 2014.

SACMI. **Dalla tecnologia alle macchine ai forni per la piastrella SACMI: Note tecnologiche sulla fabbricazione delle piastrelle ceramiche.** Editora SACMI, 1986.

SÁNCHEZ, E.; GARCÍA-TEN, J.; SANZ, V.; MORENO, A. Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. **Ceramics International**, Spain, v.36, p.831-845, 2010.

SÁNCHEZ, E. Matérias-primas para a fabricação de fritas e esmaltes cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, Espanha, v.2, n. 3-4, p.32-40, 1997.

SCHABBACH, L.M. **Formulação de fritas cerâmicas utilizando delineamento de misturas.** 1999. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 1999.

SELLI, N. T.; BASARAN, N. Controlling the hardness and wear resistance of opaque white glaze by addition of halloysite clay in the composition. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.** Turkey, 2022.

SELLI, N. T. Relationship between microstructure and the impact resistance of porcelain stoneware tiles. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.** Turkey, 2020.

SHAW, D. J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies.** 1ª Ed. São Paulo: Edgard Blucher, Ed. USP, 1975.

SHEIKHATTAR, M.; ATTAR, H.; SHARAFI, S.; CARTY, W. M. Influence of surface crystallinity on the surface roughness of different ceramic glazes. **Materials Characterization**, Iran, v. 118, p. 570-574, 2016.

SILVEIRA, R. **Desenvolvimento de um vidrado à base de óxido de estrôncio aplicado à cerâmica vermelha**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma - SC, 2019.

SOUZA, M. T.; PIVA, R. H.; PIVA, D. H.; MONTEDO, O. R. K. Reaproveitamento de Calor na Indústria Cerâmica. **Cerâmica Industrial**, v.18, n.1, p. 35-38, 2013.

SOUZA, W. J. V.; SCUR, G.; HILSDORF, W. de C.; Panorama das práticas deecoinovação na indústria brasileira de revestimentos cerâmicos: o caso dos clusters de Criciúma e Santa Gertrudes. **Cerâmica Industrial**, v.25, n.1, p. 2-13, 2020.

SUVACI, E.; TAMSU, N. The role of viscosity on microstructure development and stain resistance in porcelain stoneware tiles. **Journal of the European Society**, Turkey, v.30, p. 3071-3077, 2010.

TAYLOR, J.R.; BUL, A.C. **Ceramics Glaze Tecnology**. 1ª Ed. UK: The Institute of Ceramics, 1986.

TOBAR, R. J. R. **Reformulação de esmaltes cerâmicos a partir de vidros de CRT**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

TUNALI, A.; OZEL, E.; TURAN, S. Production and characterization of granulated frit to achieve anorthite based glass-ceramic glaze. **Journal of the European Ceramic Society**, Turkey, v.35, p. 1089-1095, 2015.

VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. Second Ed. Academic Press, New York, 2006.

VARSHNEYA A.K.; MAURO, J.C. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. 3º Ed., Ed. Elsevier, 2019.

YEKTA, B. E.; ALIZADEH, P.; REZAZADEH, L. Floor tile glass-ceramic glaze for improvement of glaze surface properties. **Journal of the European Ceramic Society**, Iran, v. 26, p. 3809-3812, 2006.

ZHAN, H.; WU, C.; DENG, C.; LI, X.; XIE, Z.; WANG, C.; CHEN, Z. G.; Formation mechanism of titania based opacified glaze with novel core-shell nanostructure. **Journal of the European Ceramic Society**, China, v. 39, n. 4, p. 1668-1674, 2019.

ANEXO A - Termo de autorização para divulgação de informações de empresas

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DIVULGAÇÃO DE INFORMAÇÕES

Empresa: Dexco - Revestimentos Cerâmicos.

CNPJ: 86.530.318/0009-57.

Inscrição Estadual: 260770612.

Endereço completo: BR 101 Km 392, nº 2585 Bairro São Domingos, Criciúma, SC – 88.812-600.

Representante da empresa: Antonio Sergio Nunes Rosa.

Telefone: (48) 3431-6602

e-mail: dexco@dex.co

Tipo de produção intelectual: () Monografia; () Relatório Técnico; () Relatório de Estágio;

(X) Dissertação; () Tese; () Outro: _____

Título/subtítulo: Desenvolvimento de vidrado mate sedoso com baixo brilho para porcelanato.

Autoria: Vanessa Baldo.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira.

Coorientador: Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo.

Universidade: Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

Nome do Curso: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Campus: Florianópolis – SC

Como representante da empresa acima nominada, declaro que as informações e/ou documentos disponibilizados pela empresa para o trabalho citado:

(X) Podem ser publicados sem restrição.

() Possuem restrição parcial por um período de ____ anos, não podendo ser publicada as seguintes informações e/ou documentos: _____

() Possuem restrição total para publicação por um período de ____ anos, pelos seguintes motivos: _____



 ANTONIO SÉRGIO NUNES ROSA
 GERENTE TÉCNICO CORPORATIVO

 Criciúma / SC, 20 de setembro de 2022.
 Local e data