



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS -
PGMAT

RODRIGO ELIAS

**ANÁLISE DA DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA DE FORMULAÇÕES DE
PORCELANATO BRASILEIRO UTILIZANDO PLANEJAMENTO DE MISTURAS**

FLORIANÓPOLIS

2022

Rodrigo Elias

**ANÁLISE DA DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA DE FORMULAÇÕES DE
PORCELANATO BRASILEIRO UTILIZANDO PLANEJAMENTO DE MISTURAS**

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

Orientador: Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.

Coorientadora: Sabrina Arcaro, Dra.

Florianópolis

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Elias, Rodrigo

Análise da deformação pirolástica de formulações de porcelanato brasileiro utilizando planejamento de misturas / Rodrigo Elias ; orientador, João Batista Rodrigues Neto, coorientadora, Sabrina Arcaro, 2022.

93 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. Deformação pirolástica. 3. Revestimentos cerâmicos. 4. Porcelanato brasileiro. 5. Planejamento de misturas. I. Rodrigues Neto, João Batista. II. Arcaro, Sabrina. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Rodrigo Elias

Análise da deformação piropiástica de formulações de porcelanato brasileiro utilizando planejamento de misturas

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

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof. Fabiano Raupp-Pereira, Dr.

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Prof. Adriano Michael Bernardin, Dr.

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

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. João Batista Rodrigues Neto, Dr.

Coordenador do PGMAT

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.

Orientador

Florianópolis, 17 de novembro de 2022.

Dedico este trabalho aos meus pais Laurides e Zenir, irmãos
Carlas e Cassiano, e especialmente a minha esposa Andréia e
filha Maria Eduarda.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por permitir concluir mais essa etapa com saúde e cercado de pessoas que sempre acreditaram em mim.

Aos meus pais Zenir Laurentino Elias e Laurides Elias pelo zelo e preocupação em todos os dias que peguei a estrada até a UFSC.

Ao orientador Prof. Dr. João Rodrigues Neto que aceitou o desafio e prestou apoio e orientação durante a execução do trabalho, pela paciência e dedicação em estimular o meu desenvolvimento. Muito Obrigado!

Agradeço a Sabrina Arcaro, que foi fundamental na execução de vários ensaios durante o trabalho, e também por fazer parte de dois momentos especiais, a graduação como colega de sala e agora como Prof. Dra. co-orientadora na pós-graduação.

Agradeço Dexco S.A., e colegas de trabalho que apoiaram, acreditaram e ajudaram de alguma forma durante realização do trabalho.

A UFSC, em especial uma figura excepcional, Rogério Antônio Campos, que com certeza marca todos que passam pelo pmat.

Aos colegas de trabalho e estrada, Patrícia de Oliveira, Cintia Máximo e Jamilsom Pinter Junior. Muito Obrigado.

A minha esposa Andreia Machado e filha Maria Eduarda, que sempre apoiaram e aguardavam ansiosas pelo meu retorno, todos os dias em que me desloquei de Criciúma a Florianópolis.

E a todos parentes e amigos que de alguma forma, palavras ou sugestões, contribuíram em mais essa etapa fundamental na minha vida. Gratidão a todos.

“Sorriso no rosto, fé em si mesmo e na sua capacidade de conseguir seus objetivos”

(Autor desconhecido)

RESUMO

A deformação pirolástica é um problema ocasionado durante a queima na fabricação de porcelanatos, que pode ocorrer quando não há um controle das matérias primas utilizadas na formulação das placas cerâmicas. Esse fenômeno está associado ao amolecimento da peça durante a queima que tende a se deformar com o próprio peso. Portanto compreender a formulação dentro de um triaxial quartzo-feldspatos-argilomineral serve como parâmetro para minimização desse problema. O presente estudo utilizou o planejamento de misturas como ferramenta no desenvolvimento de formulações de massas para fabricação de porcelanato com intuito de reduzir a deformação pirolástica. Foram utilizadas 11 diferentes matérias primas, cedidas por uma indústria cerâmica, que foram caracterizadas quanto a suas propriedades química e química de fase racional, e posteriormente divididas em 3 categorias do triaxial: Feldspato-Argila silicosa-Demais Matérias Primas, definindo o limite máximo de feldspato em 70%, e por meio do planejamento de misturas simplex centroide foram desenvolvidas 10 formulações na região experimental, que foram analisadas quanto a sua distribuição do tamanho de partículas, densidade aparente (pós-prensagem e pós-queima), resistência mecânica (pós-prensagem e pós-queima), retração térmica, absorção de água e deformação pirolástica. Por meio das superfícies de resposta observou-se que as formulações com maiores teores de argila rica em sílica (37,5%) aumentam significativamente a absorção de água chegando à valores de 2,38%, e os feldspatos aumentam o índice de pirolasticidade que chegaram a 3,61mm. Com isso, foram selecionadas formulações que apresentaram comportamentos mais adequados na fabricação de porcelanatos, e foram realizados ensaios para análise química, mineralógica, térmica (DSC/TG), dilatação térmica, fleximetria óptica e porosidade. O planejamento de mistura se mostrou uma ferramenta de grande valia para observar o comportamento das matérias primas nas formulações de porcelanatos.

Palavras-chave: Deformação pirolástica; Revestimentos cerâmicos; Porcelanato brasileiro; Planejamento de misturas.

ABSTRACT

Pyroplastic deformation is a problem caused during firing in the manufacture of porcelain tiles, and when there is no control over the raw materials used in the formulation of ceramic tiles. This phenomenon is associated with the softening of the part during firing, which tends to deform under its own weight. Therefore, understanding the formulation within a quartz-feldspar-clay mineral triaxial serves as a parameter to minimize this problem. The present study used mixing design as a tool in the development of dough formulations for porcelain tile manufacturing in order to reduce pyroplastic deformation. Eleven different raw materials were used, provided by a ceramic industry, which were characterized in terms of their chemical and rational chemical properties, and later divided into 3 triaxial categories: Feldspar-Siliceous Clay-Other Raw Materials, defining the maximum limit of feldspar in 70%, and through the planning of simplex-centroid mixtures design, 10 formulations were developed in the experimental region, which were analyzed regarding their particle size distribution, apparent density (after-pressing and after-firing), mechanical strength (after-pressing and after-firing), thermal shrinkage, water absorption and pyroplastic deformation. Through the response surfaces, it was observed that the formulations with higher contents of clay rich in silica (37.5%) significantly increase the water absorption reaching values of 2.38%, and the feldspars increase the pyroplasticity index. Thus, formulations were selected that presented the most admissible behavior in the manufacture of porcelain tiles, and tests were carried out for chemical, mineralogical, thermal (DSC/TG), thermal expansion, porosity analysis and optical fleximeter. Mixture design method proved to be a valuable tool to observe the behavior of raw materials in porcelain tile formulations.

Keywords: Pyroplastic deformation; Ceramic tiles; Brazilian porcelain tiles; Mixture design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do processo produtivo de revestimentos cerâmicos.	19
Figura 2 - Diagrama triaxial para materiais cerâmicos: sistema argilomineral-quartzo-feldspato.	23
Figura 3 - Esquema da evolução da fase de queima de uma mistura triaxial (quartzo- argilomineral-feldspato).	27
Figura 4 - Representação da manifestação industrial da deformação piropiástica.	28
Figura 5 - Modelo de suporte refratário com os extremos retos (a) e extremos chanfrados em 45 °C (b).	29
Figura 6 - Espaço experimental para processos com três variáveis.	31
Figura 7 - (a) Rede simplex {3,2}; (b) Rede simplex {3,2} centroide.	32
Figura 8 - Um projeto aumentado da estrutura do simplex.	33
Figura 9 - Deformação das peças de porcelanato esmaltado ocasionados pela piropiasticidade.	34
Figura 10 - Fluxograma da metodologia experimental desenvolvida no trabalho.	35
Figura 11 - Posicionamento das diferentes formulações estudadas no diagrama triaxial Feldspato-Argila silicosa-Demais MP.	38
Figura 12 - Ciclo de queima utilizado no estudo.	42
Figura 13 - Posicionamento da amostra antes e depois da queima para o ensaio de índice piropiástico.	44
Figura 14 - Gráfico da distribuição do tamanho de partículas das formulações desenvolvidas.	51
Figura 15 - Superfície de resposta para o teste de densidade aparente a seco.	53
Figura 16 - Superfície de resposta para o teste de resistência mecânica a seco.	55
Figura 17 - Superfície de resposta para o teste de retração térmica linear de queima.	56
Figura 18 - Superfície de resposta para o teste de densidade aparente pós-queima.	58
Figura 19 - Superfície de resposta para o teste de absorção de água.	59
Figura 20 - Superfície de resposta para o de resistência mecânica à flexão pós-queima.	60
Figura 21 - Superfície de resposta para o de deformação piropiástica.	62
Figura 22 - Diagrama triaxial com delimitação da área selecionada.	62
Figura 23 - Difratoograma de raios-X a cru das amostras selecionadas.	65
Figura 24 - Difratoograma de raios-X pós-queima das amostras selecionadas.	65
Figura 25 - Análise das curvas dilatométricas das amostras selecionadas.	66

Figura 26 - Análise das curvas obtidas por dilatométrica óptica das amostras selecionadas.....	67
Figura 27 - (a) Análise térmica diferencial (DTA) e (b) termogravimétrica (TG) das amostras selecionadas.....	68
Figura 28 - Fleximetria das amostras selecionadas.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Grupos dos revestimentos cerâmicos conforme a absorção de água e resistência mecânica.....	18
Tabela 2 - Composições (% massa) de grés.....	24
Tabela 3 - Distribuição das matérias primas utilizadas no estudo.....	36
Tabela 4 - Composições de porcelanatos desenvolvidas por meio das matérias primas estudadas.....	38
Tabela 5 - Composições químicas (% massa) das matérias primas base do estudo, obtidas por fluorescência de raios-X.....	49
Tabela 6 – Análise de fase racional das matérias primas estudadas.....	50
Tabela 7 - Resultados das propriedades tecnológicas: densidade aparente (ρ_{ap}), resistência mecânica (RMF), retração linear de queima (RQ), absorção de água (AA), índice de piroplasticidade (IP).....	52
Tabela 8 - Análise de variância (ANOVA) para o teste de densidade aparente a seco.....	53
Tabela 9 - Análise de variância (ANOVA) para o teste de resistência mecânica a seco.....	54
Tabela 10 - Análise de variância (ANOVA) para o teste de retração térmica linear de queima.....	56
Tabela 11 - Análise de variância (ANOVA) para o teste de densidade aparente após queima.....	57
Tabela 12 - Análise de variância (ANOVA) para o teste de absorção de água.....	58
Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) para o teste de resistência mecânica à flexão pós-queima.....	60
Tabela 14 - Análise de variância (ANOVA) para o teste de deformação piropelástica.....	61
Tabela 15 - Composições químicas (% massa) das formulações escolhidas, cruas, obtidas por fluorescência de raios-X.....	63
Tabela 16 - Composições químicas (% massa) das formulações escolhidas, queimadas, obtidas por fluorescência de raios-X.....	63
Tabela 17 - Razão entre os óxidos das formulações escolhidas.....	64
Tabela 18 - Porosidade total das formulações escolhidas.....	69

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	12
2.1.1	Objetivo Geral	12
2.1.2	Objetivos Específicos	12
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1	A HISTÓRIA DA CERÂMICA.....	13
3.2	OS MATERIAIS CERÂMICOS.....	17
3.3	REVESTIMENTOS CERÂMICOS.....	18
3.3.1	Processo produtivo de placas cerâmicas	18
3.3.2	Porcelanatos	21
3.3.2.1	Matérias primas	22
3.3.2.2	Fenômenos termodinâmicos.....	25
3.4	PIROPLASTICIDADE	27
3.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	MATÉRIAS PRIMAS.....	36
4.1.1	Análise química das matérias primas	37
4.1.2	Análise de fase racional das matérias primas	37
4.2	FORMULAÇÃO	37
4.2.1	Distribuição do tamanho de partículas	39
4.3	CONFORMAÇÃO.....	39
4.4	SECAGEM.....	40
4.4.1	Caracterizações após a secagem	40
4.4.1.1	Densidade aparente a seco.....	40
4.4.1.2	Resistência mecânica a seco.....	41
4.5	QUEIMA	41

4.5.1	Caracterizações após a queima	42
4.5.1.1	Retração térmica linear de queima	42
4.5.1.2	Densidade aparente pós-queima	43
4.5.1.3	Absorção de água	43
4.5.1.4	Resistência mecânica à flexão	44
4.5.1.5	Deformação pirolástica.....	44
4.6	DELIMITAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	45
4.6.1	Análise química das formulações.....	45
4.6.2	Análise mineralógica das formulações	45
4.6.3	Análise térmica das formulações.....	46
4.6.4	Porosidade.....	46
4.6.5	Fleximetria óptica.....	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	MATÉRIAS PRIMAS.....	48
5.1.1	Análise química das matérias primas.....	48
5.1.2	Análise de fase racional das matérias primas	49
5.2	FORMULAÇÕES	50
5.2.1	Distribuição do tamanho de partículas	50
5.2.2	Análise tecnológica das formulações desenvolvidas.....	52
5.2.2.1	Densidade aparente a seco.....	53
5.2.2.2	Resistência mecânica a seco	54
5.2.2.3	Retração térmica linear.....	55
5.2.2.4	Densidade aparente pós-queima.....	57
5.2.2.5	Absorção de água	58
5.2.2.6	Resistência mecânica à flexão pós-queima	59
5.2.2.7	Deformação pirolástica.....	61
5.3	ANÁLISE DAS FORMULAÇÕES SELECIONADAS.....	62

5.3.1	Análise química.....	63
5.3.2	Análise mineralógica	64
5.3.3	Análise térmica	66
5.3.4	Porosidade.....	69
5.3.5	Fleximetria óptica.....	69
6	CONCLUSÃO	72
7	REFERÊNCIAS	75
	ANEXO.....	92
	ANEXO A - Termo de autorização para divulgação de informações de empresas.....	93

1 INTRODUÇÃO

A cerâmica de revestimento está entre os materiais mais utilizados em obras de construção civil atualmente (CASASOLA; RINCÓN; ROMERO, 2012; JI *et al.*, 2016). Esse fato se dá devido a sua grande usabilidade, pois estes produtos são utilizados para revestir diferentes ambientes, sendo divididos em diferentes grupos, conforme suas características físico-químicas e aplicações (BARALDI, 2017).

Segundo dados da Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos (ANFACER, 2020), o Brasil é um dos principais *players* do mercado mundial de revestimentos cerâmicos, ocupando a terceira posição em produção e a segunda posição em consumo no mundo, além de estar entre os dez maiores no *ranking* das exportações. Muito embora o mercado tenha se tornado cada vez mais desafiador, o Brasil sempre procura se manter entre os destaques mundiais no setor cerâmico (ZACCARON *et al.*, 2015).

O processo de queima rápida aplicada no setor está diretamente ligado ao notável crescimento no processo fabril de revestimentos cerâmicos nas últimas décadas, onde produtos que nos anos de 1970 eram queimados em ciclos de várias horas, hoje são processados em ciclos de até 25 minutos (FRIZZO *et al.*, 2020).

Atualmente as indústrias cerâmicas buscam continuamente o aprimoramento de suas tecnologias com intuito de tornarem-se mais competitivas no mercado mundial (CRISTIANO; NANDI; ZACCARON, 2015; GENNARO *et al.*, 2007). Com isso, é natural a migração para produção de peças com geometrias cada vez maiores, menos espessas e com propriedades tecnológicas cada vez mais desafiadoras (DE OLIVEIRA; HOTZA, 2015; RAIMONDO *et al.*, 2010). Devido a estes aspectos, a pesquisa se torna uma ferramenta essencial, sendo a composição químico-mineral das matérias primas de extrema importância no design de peças cerâmicas, pois as propriedades finais dos materiais cerâmicos dependem, principalmente, de sua microestrutura, desenvolvida durante o processamento (BERNARDIN; DE MEDEIROS; RIELLA, 2006).

O porcelanato está entre os materiais que mais desafiam os industriais, por ser um produto cerâmico vítreo caracterizado por uma baixa absorção de água (geralmente inferior a 0,5%), com excelentes propriedades técnicas como microestrutura compacta, alta resistência mecânica, resistência química e a manchas, e essas características técnicas tornam os porcelanatos um produto popular, cuja produção cresce anualmente (KE *et al.*, 2013).

A composição inicial dos porcelanatos é feita a partir de uma mistura triaxial de argila (ou caulinita), quartzo e feldspato. A fração de argila ajuda na formação, fornecendo plasticidade e resistência mecânica da peça crua, o que auxilia o manuseio durante o processamento, e desenvolve fase vítrea e a fase mulita na queima. O quartzo visa promover a estabilidade dimensional e térmica graças a seu alto ponto de fusão. Os feldspatos por sua vez, desenvolvem fase vítrea a baixas temperaturas (principalmente o feldspato de sódio), auxiliando o processo de sinterização e possibilitando a quase zero (<0,5%) porosidade aberta e um baixo nível de porosidade fechada (<10%) (SÁNCHEZ *et al.*, 2010).

Devido à complexidade do processamento, os porcelanatos ganharam notoriedade entre pesquisadores. Alguns estudos apresentam a ocorrência de variação nas características das matérias primas, causando alteração nas propriedades dos produtos acabados (FRIZZO, 2018; GÜNGÖR, 2018).

Além desses fatores, e em função do crescimento produtivo dos porcelanatos, com peças cada vez maiores, com menor espessura e formatos retangulares, com ciclos de queima rápidos, com a implementação de matérias primas que apresentam alta fundência, não-plásticas com granulometria fina, causando com mais frequência o fenômeno denominado deformação pirolástica (MELCHIADES *et al.*, 2014).

O tratamento térmico é uma das etapas determinantes para obtenção das propriedades do produto acabado, uma vez que por meio de energia térmica aplicada, ocorrem fenômenos físico-químicos, tais como as decomposições térmicas, transformações alotrópicas, formação de fase líquida, sinterização entre outras. Assim, é necessário que haja boa estabilidade nesta etapa, seja na carga do forno como durante em todo processo térmico, com a manutenção da curva e do ciclo de queima ao longo de todo o forno (CARGNIN *et al.*, 2011).

Dentre os eventuais problemas ocasionados pelo tratamento térmico de revestimentos cerâmicos, encontra-se a variação dimensional (BANNIER *et al.*, 2013; CANTAVELLA *et al.*, 2010). A instabilidade na planaridade das peças concentra-se principalmente sobre três causas (BANNIER, 2017):

- a existência de gradientes de temperatura no interior da placa cerâmica durante o tratamento térmico;
- a falta de acoplamento entre o esmalte e o suporte;
- deformação pirolástica.

A deformação pirolástica é uma distorção da forma de uma cerâmica a altas temperaturas durante a queima (GÜNGÖR, 2018). Esse fenômeno afeta fundamentalmente os materiais caracterizados por um alto grau de densificação, em que sua porosidade aberta final

é muito baixa ou quase nula. Assim, produtos como o porcelanato sofrem esse tipo de deformação devido à fase líquida que se forma no interior da peça durante a processo de queima (SÁNCHEZ *et al.*, 2019).

Portanto, uma série de estudos abordam esse problema em diferentes tipos de materiais cerâmicos de revestimento (DENG *et al.*, 2015; DENG; FANG; LAN, 2017; DOS SANTOS CONSERVA *et al.*, 2017; HOPA; ÖZEL, 2017; NECKEL *et al.*, 2008; OLHERO; TARI; FERREIRA, 2001; RAIMONDO *et al.*, 2009; RAMBALDI *et al.*, 2007; TUNÇEL; ÖZEL, 2012). Dentre as soluções apresentadas, a minimização dos fundentes, e o acréscimo de materiais refratários na formulação, em doses que não interfiram nas características tecnológicas do material final, foram eventualmente aplicadas.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar como o planejamento de misturas pode ser uma ferramenta útil na avaliação do índice de piroplasticidade na massa de porcelanato. A possível tendência na elevação dos níveis de refratariedade dentro de um sistema ternário tornam necessários ajustes no teor de fundentes. Por fim, outro ponto muito importante, será equilibrar a quantidade de quartzo, que contribui para manter o “esqueleto” (diagrama triaxial) necessário durante a queima influenciando na deformação piropástica. O controle será realizado com base nas características químicas das diferentes matérias primas, sendo os teores de argilominerais, quartzo e feldspatos balanceados nas diferentes formulações, em um sistema *simplex centroid*.

2 OBJETIVOS

2.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal do trabalho é utilizar o planejamento de misturas para avaliar a minimização da deformação pirolástica de porcelanato esmaltado.

2.1.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver composições de porcelanato variando quantidades dos elementos do sistema triaxial argilominerais-quartzo-feldspato;
- Otimizar o processo no desenvolvimento de formulações de porcelanato com menor deformação pirolástica.
- Identificar quais propriedades se mostram determinantes na formação de massas resistentes à piroplasticidade.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 A HISTÓRIA DA CERÂMICA

A palavra “cerâmica” é uma transliteração do adjetivo grego *keramikos* (κεραμικός), derivado de *keramos* (κεραμος), um termo geral que designa o produto feito pelo oleiro (OLDFATHER, 1920). A cerâmica vem acompanhando a evolução do homem, sendo um dos primeiros materiais conhecidos pela humanidade (SCAPIN, 2012).

Sabe-se que a cerâmica esteve presente na maioria das culturas ao redor do mundo, as quais desenvolveram estilos próprios. É possível afirmar que com o passar do tempo, as tendências foram se consolidando e evoluindo com relação ao desenvolvimento artístico, que segundo Peterson *et al.* (2015) define-se como “o estado cultural de uma civilização por meio do estudo dos artefatos cerâmicos que produziam”. Objetos de cerâmica são todas as evidências artísticas deixadas por culturas desaparecidas, como por exemplo, a *Nok* na África, há mais de 3000 anos (BREUNIG, 2014).

Embora as argilas naturais sejam conhecidas desde os tempos antigos - cerâmicas do período Neolítico antigo foram encontradas em lugares como Gomon, Japão (10500 a.C.) e no Extremo Oriente russo (ZACCARON; DE SOUZA NANDI; BERNARDIN, 2021).

Cerâmicas utilitárias simples da Era Paleolítica foram encontradas no leste asiático, em achados históricos da China e Japão, e também no extremo oriente russo, datados de 20 a 10 mil anos (BOARETTO *et al.*, 2009; PALMER, 2009). Na caverna Xianrendong, na província de Jiangxi, China, foram descobertos fragmentos de cerâmica que datam de 20.000 anos atrás (JOHNSON, 2012; STANGLIN, 2012). Esses primeiros recipientes de cerâmica foram feitos bem antes da invenção da agricultura, por forrageiras móveis que caçavam e recolhiam seus alimentos durante o Máximo Glacial Tardio. Muitos dos fragmentos de cerâmica tinham marcas de queimaduras, sugerindo que a cerâmica era usada para cozinhar (WU *et al.*, 2012). Também na China, foi descoberto um dos maiores exemplos da arte cerâmica, representado pelo Exército de Terracota, encontrado no mausoléu do imperador Qin Shi Huang (260 a 210 a.C.) (RING, 1996).

Cerâmicas de alvenaria eram usadas no ano de 8000 a.C. na Mesopotâmia, onde achados históricos apontaram que as civilizações localizadas entre os rios Tigre e Eufrates, atualmente localizados na Turquia, Síria e Iraque, por meio de lama seca (CAMPBELL; PRYCE, 2003; DEBOUCHA; HASHIM, 2011). A secagem dos blocos no sol, veio a ser

melhorada pela queima em fornos períodos mais tarde. Os tijolos de argila seca e os tijolos de argila cozida têm sido usados desde 8000 a.C. e 4500 a.C., respectivamente (ALVAREZ, 2007; PACHECO TORRAL; JALALI, 2011; UKWATTA *et al.*, 2015). O mesmo pode ser dito do vidro; os seres humanos produziram sólidos vítreos em 3000 a.C. (YASUI, 2005).

Em algumas regiões do Egito, há registros da utilização de cerâmica datados de mais de 5 mil anos, onde vasos cerâmicos eram utilizados para armazenar vinhos, óleos e perfumes para fins religiosos em tumbas de faraós do antigo Egito (RING, 1996).

No Brasil, achados históricos mostram que havia atividade oleira, por meio de artefatos cerâmicos para utilitários. Sendo da cultura marajoara, que floresceu na Ilha do Marajó, localizada na região amazônica, as cerâmicas mais elaboradas, que representam um dos mais belos e sofisticados estilos da arte pré-colombiana. Entretanto, alguns sítios arqueológicos apresentaram uma cerâmica mais simples na região amazônica, datada de aproximadamente 1600 a.C. (BRANDÃO; GUERREIRO; CORREIA, 2014; FREITAS *et al.*, 2010)

A cerâmica de revestimento teve sua origem nos países mediterrâneos do Oriente Médio. Acredita-se que em 3000 a.C. os egípcios já produziam uma espécie de placa cerâmica esmaltada de composição à base de quartzo, e esmaltes com a típica coloração azul à base de cobre. Durante os séculos IX e VI a.C., os assírios e babilônicos confeccionavam revestimentos cerâmicos para as paredes (azulejo) e também cerâmica vermelha esmaltada para cobertura com esmaltes policromáticos (DE OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

A técnica *subvidrado* implica que a camada de pintura do objeto cerâmico esteja localizada sob uma camada de esmalte, que atua como um verniz para fixar os pigmentos e dar um acabamento homogêneo e brilhante à superfície. Essa técnica foi documentada na cerâmica islâmica no início do século IX, em Raqqada (AMARA *et al.*, 2001) e Palermo (ARCIFA; BAGNERA, 2018), a mesma técnica foi encontrada em peças do período da dinastia Ming na China (KOCK; WAAL, 2007).

A evidência mais antiga de tijolos vitrificados está no Templo Elamita de Chogha Zanbil, datado do século XIII a.C. Esses tijolos vitrificados e coloridos foram usados para fazer baixos relevos na Antiga Mesopotâmia, e a obra mais famosa é a Porta de Ishtar da Babilônia (575 anos antes da Era Comum). Artesãos da Mesopotâmia desenvolveram os palácios do Império Persa, como Persépolis, e a tradição continuou e, após a conquista islâmica da Pérsia, tijolos ou azulejos coloridos e frequentemente pintados tornaram-se um elemento importante na arquitetura persa, e de lá se espalhou por grande parte do mundo islâmico, notadamente a cerâmica İznik da Turquia sob o Império Otomano nos séculos XVI e XVII (MURRAY, 2010).

O nome “azulejo” é originário do árabe *azuleicha*, que significa pedra polida e essa arte veio a ser amplamente difundida pelos islâmicos (PINHEIRO; CRIVELARO, 2016). Transmitida através da Espanha islâmica, uma nova tradição de azulejos desenvolvida na Espanha e principalmente em Portugal, que no período barroco produzia cenas pintadas extremamente grandes em azulejos, geralmente em azul e branco. A cerâmica de Delft, tipicamente com um desenho pintado cobrindo apenas um azulejo (bastante pequeno), eram onipresentes na Holanda e amplamente exportados para o norte da Europa a partir do século XVI. Vários palácios reais do século XVIII tinham salas de porcelana com paredes totalmente cobertas de porcelana. Exemplos sobreviventes incluem os de Capodimonte, Nápoles, o Palácio Real de Madri e o Palácio Real de Aranjuez. Lareiras elaboradas eram uma característica de salas das classes média e alta no norte da Europa dos séculos XVII a XIX (MARTINS, 2019).

Por volta de 500 a.C. surgiram as primeiras cerâmicas para revestimentos arquitetônicos, permanecendo durante muitos séculos como um material pouco usual devido ao seu elevado custo. Os avanços no setor, se originaram na Itália, na década de 1950, através da modernização dos processos produtivos (SILVA, 2005).

Muito embora não seja um país tradicional na produção de revestimentos cerâmicos, Portugal foi o país europeu que mais utilizou revestimentos cerâmicos em sua arquitetura, principalmente a partir do século XVI. Essa tradição na cerâmica vem a iniciar durante as navegações do século XV, quando o país luso passou a trocar experiências com outras culturas, trazendo desses países suas manifestações artísticas, principalmente de origens mulçumanas, das quais herdaram as tradições orientais, assírias, persas, egípcias e chinesas. Com isso, a identificação com a cerâmica de revestimento ganha dimensões artísticas verdadeiramente nacional, sendo difundida às suas colônias posteriormente (ANFACER, 2009).

No Brasil, os portugueses estruturaram o trabalho realizado pelos indígenas, com o uso de tornos, e também introduziram a cerâmica estrutural, por meio de produção bastante rudimentar aplicada inicialmente pelos jesuítas, para a construção de colégios e conventos (SETZ; DA SILVA, 2019; ZACCARON, 2013). Com a expansão da colônia, muitos edifícios vieram a ser construídos, e seguindo a tradição europeia, aonde mesmo após a sua independência em 1822, foi mantida no Brasil, com o uso de cerâmicas (CORRÊA, 2012).

Em Portugal, por volta do século XVII, o uso de azulejos em estilo barroco foi amplamente utilizado, principalmente em sua capital, em forma de painéis decorativos, retratando paisagens, o cotidiano e principalmente imagens bíblicas, que representavam largamente a religião do país. Já no século XIX, no Brasil independente, veio ser mais frequente

o uso do azulejo, que se revelou um revestimento adequado ao clima tropical brasileiro. Muitas obras por todo o país aderiram esse material, fazendo com que sua coloração ainda se apresente inalterável há mais de cem anos (ANFACER, 2009).

O Anuário Brasileiro de Cerâmica (ABC, 1979) cita os “Estabelecimentos Sacoman Frères” como sendo a primeira grande indústria cerâmica instalada no Brasil, localizada em São Paulo, por imigrantes franceses, naturais e Marselha. A cerâmica, que iniciou as atividades em 1883, teve o nome mais tarde alterado para “Cerâmica Sacoman S.A.”, e encerrou suas atividades no ano de 1956. Essa empresa dá origem às telhas do modelo conhecidas por “francesas” ou “marselhesas”. A partir de então, começaram a surgir empresas que fabricavam ladrilhos hidráulicos, azulejos e pastilhas de vidro (GORINI; CORREA, 1999).

A cerâmica foi introduzida em Santa Catarina também pela imigração europeia, num primeiro momento pelos açorianos, que colonizaram a região litorânea e posteriormente, por italianos e alemães, que trouxeram sua cultura a outras regiões (VEDVOTTO JÚNIOR; FERREIRA; POSSAMAI, 2013).

A localização geográfica das fabricas é uma característica das indústrias cerâmicas, geralmente, essas estão sempre nas proximidades das jazidas de argilas, uma vez que é a matéria prima básica utilizada na produção cerâmica. No Brasil, aponta-se como principais polos produtores nas Regiões Sul e Sudeste: Criciúma, em Santa Catarina, Mogi Guaçu e Santa Gertrudes, em São Paulo (CONSTANTINO; DA ROSA; CORRÊA, 2006).

A região carbonífera no sul de Santa Catarina, é um reconhecido polo internacional, onde se concentram grandes indústrias de revestimentos cerâmicos do Brasil, ressaltando que essas empresas competem por design e marca, com alto valor agregado ao material e por produzirem com tecnologia via úmida (ANFACER, 2009).

Muito desse reconhecimento se dá devido ao fato que durante as décadas de 1970 e 1980 houve desenvolvimento do setor cerâmico nessa região, marcado pela aproximação de países produtores e elevado investimento em tecnologias. Destaca-se que foi durante esse período, mais precisamente no final dos anos de 1970, que surge na Itália o conceito de “grès-porcelanatto” (BIFFI, 2002).

A evolução técnico-científica dos materiais cerâmicos em três períodos distintos (DE ALMEIDA, 2013; SETZ; DA SILVA, 2019):

- O período denominado *keramos*, abrange da pré-história até próximos a 1900, onde as peças eram obtidas por meio de argilas queimadas em fornos e toda produção de forma artesanal.
- O período industrial dos silicatos vai de 1900 até meados de 1940, o qual corresponde ao início da produção de materiais cerâmicos a partir de matérias primas naturais em escala

industrial. Além de possibilitar a produção em larga escala, a ciência e a engenharia evoluíram, em termos de conhecimentos e estudos para conhecer melhor o que já era obtido na prática.

- O período atual, denomina-se como o período das cerâmicas avançadas ou período das cerâmicas de alta tecnologia, o qual inicia-se em 1940. Dentro desse período, há um aprofundamento nas pesquisas e um rápido desenvolvimento de novos materiais com o advento da ciência dos materiais.

3.2 OS MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos são materiais não-metálicos e inorgânicos, podendo ser cristalinos, vítreos ou cristalinos e vítreos, sendo tipicamente duros e quimicamente não reativos, e podem ser formados ou densificados com calor (CARTER; NORTON, 2013). As composições químicas desses materiais variam consideravelmente de simples compostos a misturas de muitas e complexas fases unidas, onde suas propriedades variam devido às diferenças nas ligações. De um modo geral, os materiais cerâmicos são rígidos e quebradiços com baixa resistência mecânica e ductilidade, são bons isolantes térmicos e elétricos (SMITH; HASHEMI, 2012). Classificam-se em tradicionais e avançadas, sendo a primeira caracterizada pelo uso de matérias primas naturais e a segunda baseada no uso de matérias primas sintetizadas (BARSOU, 2003).

Muito embora sejam citados como materiais quebradiços, mostra-se que a deformação por discordâncias pode ser importante nesses materiais. Nos materiais cerâmicos, as discordâncias têm propriedades e estrutura do núcleo muito diferentes devido à variedade de estruturas e ligações (RABIER, 2021).

Os materiais cerâmicos são classificados por segmentos, devido à sua grande variedade, com base em alguns fatores, como matérias primas, propriedades e áreas de utilização. A Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM, 2019), apresenta uma classificação que diferencia as diferentes tipologias de materiais cerâmicos, como Cerâmica vermelha; Cerâmica de revestimento (placas cerâmicas); Cerâmica branca (louças); Materiais refratários; Isolantes térmicos; Fritas e corantes; Abrasivos; Vidros; Materiais cimentícios; e Cerâmica avançada.

3.3 REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Os revestimentos cerâmicos são um dos materiais de construção mais utilizados, com excelentes propriedades mecânicas e aparência estética, geralmente são aplicados no revestimento de pisos e paredes (BOVEA *et al.*, 2010; HUANG; LUO; XIA, 2013; WANG *et al.*, 2020).

São definidas, nacionalmente pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2020a), como “um material composto de argila e outras matérias primas inorgânicas, geralmente utilizados para revestir pisos e paredes, sendo conformado por extrusão, ou por prensagem, podendo ser esmaltados ou não esmaltados, entrando em conformidade pelos símbolos G (*glazed*) ou U (*unglazed*), caracterizados por materiais incombustíveis e não é afetado pela luz”.

Internacionalmente, são classificadas pela *International Organization for Standardization* por meio da norma técnica 13006 (ABNT, 2020a) baseada na absorção de água: <3% (Grupo I), 3-10% (Grupo II) e >10% (Grupo III); os grupos I e II são divididos em dois subgrupos, cada um no limiar de absorção de água de 0,5 e 6%, respectivamente. O código do grupo inclui uma letra que significa a técnica de modelagem: A para extrusão e B para prensagem (DONDI; RAIMONDO; ZANELLI, 2014). Já a absorção de água está diretamente ligada aos níveis de porosidade da peça, o que influencia diretamente em outras propriedades, como a resistência mecânica (SANTOS, 2007). A Tabela 1 apresenta a classificação das placas cerâmicas, conforme atribuições descritas.

Tabela 1 - Grupos dos revestimentos cerâmicos conforme a absorção de água e resistência mecânica.

Tipo do produto	Grupo	Absorção de água (%)
Porcelanato	IA	0 a 0,5
Grês	IB	0,5 a 3,0
Semi-grês	IIA	3,0 a 6,0
Semi-poroso	IIB	6,0 a 10,0
Poroso	III	Acima de 10,0

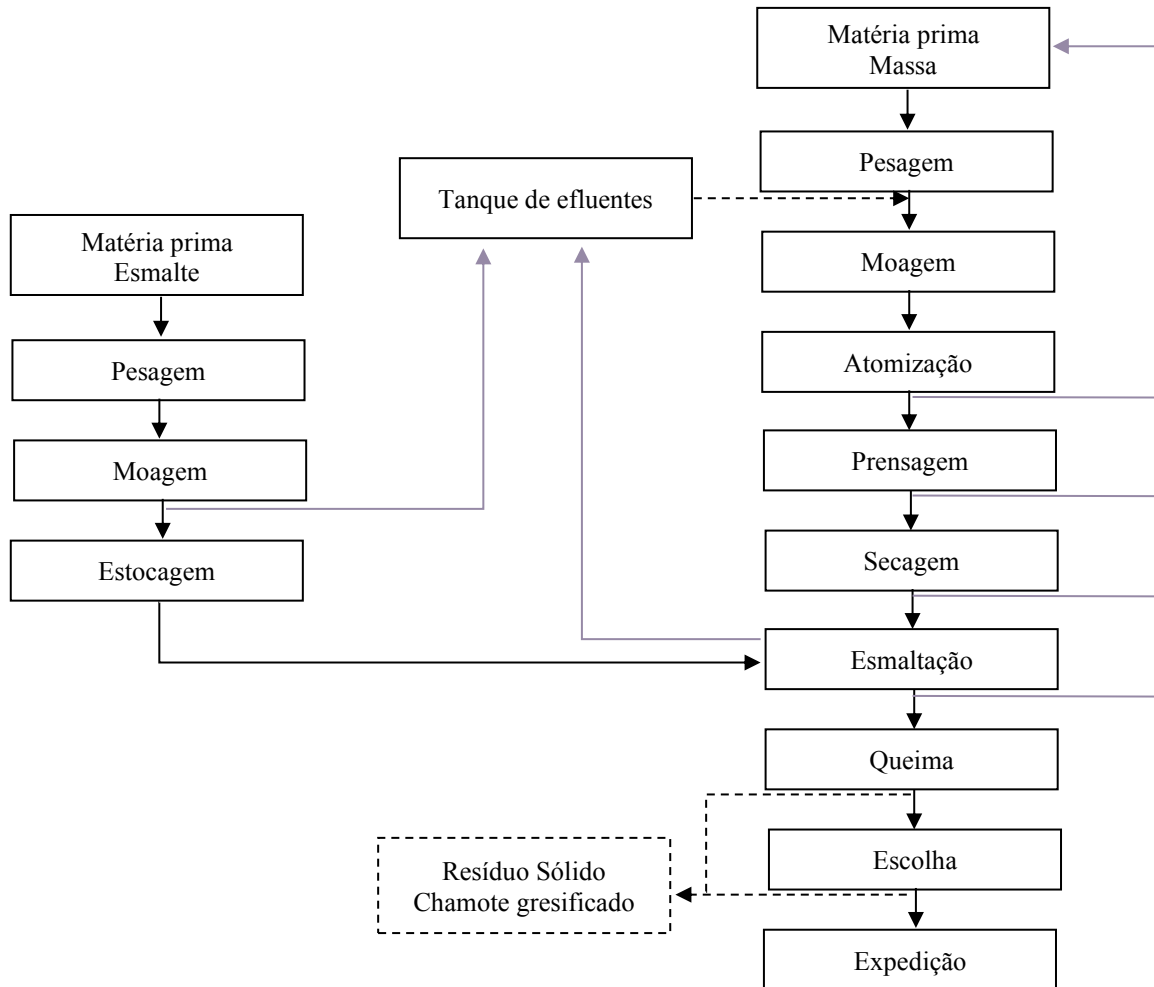
Fonte: ABNT, (2020).

3.3.1 Processo produtivo de placas cerâmicas

A produção de cerâmica compreende diferentes processos, variando de acordo com cada produto acabado (FRAMINAN; LEISTEN; RUIZ, 2014). Basicamente, o processo

produtivo de revestimentos cerâmicos pode ser resumido como observado no fluxograma da Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma do processo produtivo de revestimentos cerâmicos.



Fonte: Casagrande *et al.* (2008).

As massas desenvolvidas na fabricação dos revestimentos cerâmicos vitrificados são comumente preparadas pela mistura de uma série de matérias primas com diferentes propriedades, como plásticas, inertes, fundentes e modificadores de fundência (EMILIANI; CORBARA, 1999). Em alguns casos, diferentes tipos de revestimentos cerâmicos vêm a ser obtidos apenas por meio da mistura de argila, cuja constituição são os argilominerais e diferentes impurezas, como o quartzo, o feldspato, alguns carbonatos etc.

As matérias primas utilizadas na fabricação das cerâmicas brasileiras são comumente conhecidos pelo teor de quartzo presente, sendo esse material incorporado indiretamente no processo (PINTER JUNIOR *et al.*, 2022).

A composição química e mineralógica de determinadas argilas pode mostrar que essas são adequadas para a fabricação de revestimentos cerâmicos, quando aplicada a uma tecnologia de ponta (TEIXEIRA; MONTEIRO; VIEIRA, 2011). Além disso, a argila, devido sua interação com água, lhe confere uma característica denominada plasticidade, auxiliando na conformação do corpo cerâmico, se tornado matéria prima essencial na formulação da massa cerâmica (ANDRADE; AL-QURESHI; HOTZA, 2011; DONDI, 1999; DONDI; RAIMONDO; ZANELLI, 2014).

Um das particularidades dos revestimentos cerâmicos estão associadas aos baixos índices de porosidade, portanto, devem ser levadas em consideração as características das matérias primas e as condições de processamento (SÁNCHEZ-MUÑOZ *et al.*, 2002).

A fabricação dos revestimentos cerâmicos envolve alguns estágios, onde posterior ao recebimento da matéria prima, tem-se sua preparação, que ocorre por moagem, podendo ser a seco ou a úmido (FRAMINAN; LEISTEN; RUIZ, 2014).

A moagem é a operação unitária aplicada ao processo cerâmico com o objetivo de reduzir, seja por dispersão ou ruptura, o tamanho de partículas e homogeneizar a composição da massa cerâmica. Esta operação pode ser realizada de forma contínua ou descontínua, via seca ou úmida. Cerca de 47% dos revestimentos cerâmicos no Brasil são produzidos via úmida. A suspensão resultante da moagem a úmido chama-se barbotina (DE NONI JUNIOR, 2005).

Após a moagem via úmida, segue a secagem e granulação em “*spraydryer*”, denominado atomizador (GEREMIAS; KAHN; GOUVÊA, 2003). O processo de atomização acontece com a remoção quase que total da água residual da barbotina, simultaneamente com a formação de aglomerados esféricos denominados pó atomizado (LENGLER, 2006).

Para Nunes (2011) *apud* Frizzo (2018) “o pó atomizado é obtido quando se injeta a barbotina em alta pressão (25 a 30 bar) que é nebulizada dentro de uma câmara de secagem, onde entra em contato com ar aquecido entre 500 e 600 °C proveniente de um gerador de calor”.

O material atomizado é carregado em silos e daí passa ao processo de conformação por prensagem, que é o estágio em que a peça cerâmica é moldada. Esta modelagem é realizada por prensas hidráulicas, que comprimem mecanicamente o material atomizado em moldes com formatos regulares (BOVEA *et al.*, 2010).

Uma vez que o corpo cerâmico tenha sido formado, esse passa por um processo de secagem para reduzir o teor de umidade a níveis baixos o suficiente para que as fases de esmaltação e queima sejam realizadas corretamente (BOVEA *et al.*, 2010). Em suma, o processo de secagem visa reduzir os teores de umidade do material cerâmico de ~6 % a valores inferiores a 0,5%, podendo chegar até a 0,1% (FRIZZO, 2018).

A resistência do corpo formado por argila no estado seco está intrinsecamente ligada ao empacotamento e atração das partículas que aumentam as forças de ligação entre si (AMORÓS *et al.*, 2003; ZACCARON; DE SOUZA NANDI; BERNARDIN, 2021).

O processo de esmaltação está associado ao melhoramento das propriedades tecnológicas e também estéticas do revestimento cerâmico. Esse material é constituído de diferentes matérias primas (naturais ou compostos químicos) que formam uma camada vítrea na superfície da peça após a queima (CORDEIRO; MENEGALI, 2012; SOUSA, 2008). Os óxidos têm papel determinante na constituição dos esmaltes, dividindo-se em formadores de vidro (SiO_2), estabilizadores (Al_2O_3) e os modificadores (enquadram-se os alcalinos, alcalinos-terrosos, metais pesados e outros metais) (DAVIM; OLIVEIRA; FERNANDES, 2008). Entre o suporte e o esmalte, usualmente é aplicada uma camada intermediária, denominada de engobe, que é utilizada para opacificar, atenuar diferenças físico-químicas, melhorar o encaixe entre o suporte e o vidrado e reduzir os defeitos na superfície (DAL BÓ; BERNARDIN; HOTZA, 2014; SOUSA, 2008).

A composição do esmalte é obtida por matérias primas de características fundentes e refratárias, sendo processadas por moagem via úmida, necessitando, portanto, ser insolúveis em água, apresentando granulometria necessariamente fina, sendo aplicadas por suspensão na superfície da peça cerâmica. Para que atinja as características desejadas, o esmalte é geralmente queimado em temperaturas de 1200 °C (DURÁN *et al.*, 2002; INOCENTE *et al.*, 2017).

Para Frizzo (2018) “a queima é a fase central do processo cerâmico, onde se provoca uma modificação fundamental nas propriedades das peças cerâmicas, dando lugar a um material duro e resistente. Para porcelanatos, a queima é o processo de aquecimento das peças em temperaturas usuais entre 1190 e 1230 °C”.

A temperatura aplicada durante a queima das placas cerâmicas é que irá determinar as características técnicas apropriadas do produto final. Além da influência da temperatura, as características dos ladrilhos também dependem do tempo de queima, principalmente em ciclos mais rápidos, pois a troca de calor entre o ambiente e a cerâmica faz com que sua superfície seja aquecida mais rapidamente que seu interior (CARGNIN *et al.*, 2015).

3.3.2 Porcelanatos

Após o desenvolvimento dos ciclos de queima rápida (biqueima e monoqueima), caracterizados nas décadas de 1970 e 1980, a segunda grande revolução no setor de

revestimentos cerâmicos deu-se com a concepção do grês porcelanato, um material que surgiu ainda na década de 1980 (HECK, 1996). A implantação do processo de queima rápida foi um dos principais motivos do notável crescimento da fabricação de revestimentos cerâmicos nas últimas décadas, onde os ciclos de queima reduziram de horas para ciclos de até 25 min (FRIZZO *et al.*, 2020). A produção por meio de monoqueima, atualmente é a mais comum nas indústrias cerâmicas ao redor do mundo, devido ao fato de ser um processo contínuo, rápido, flexível e um baixo custo de execução (COMIN, 2018).

Os porcelanatos tendem a ocupar velozmente uma fração considerável de todo mercado de revestimentos cerâmicos (ALVES *et al.*, 2009). Esse fato pode ser associado pelas suas características técnicas, onde a mais importante é seguramente a resistência ao desgaste (RODRIGUEZ *et al.*, 2004). Ainda segundo os autores “destacam-se os baixos valores de absorção de água, alta resistência mecânica, a resistência ao ataque químico, a dureza superficial, a resistência ao congelamento, a resistência à compressão, o isolamento a descargas elétricas estáticas e ótimo grau de higiene das placas”.

Para que se caracterize como um porcelanato, algumas propriedades tecnológicas devem ser atendidas na placa cerâmica. A Associação Brasileira de Normas Técnicas, por meio da ABNT NBR ISO 13006 (ABNT, 2020a) e a *International Organization for Standardization* por meio da norma técnica 13006 (ISO, 2018a), determinam algumas dessas propriedades, e a mais notória é a absorção de água ($\leq 0,5\%$ para o porcelanato).

Para que atinja baixa absorção de água, é preciso geralmente entre 93 e 97% de densidade teórica (DONDI *et al.*, 2005a, 2005b). Essa densificação é obtida pela sinterização reativa do fluxo viscoso, envolvendo a formação, a temperaturas acima de 1100 °C, de uma grande quantidade de fase líquida (50-70 % em peso) por fusão de feldspatos e parcialmente minerais de quartzo e argila (DONDI *et al.*, 1999; GUALTIERI, 2007; RAIMONDO *et al.*, 2007).

3.3.2.1 Matérias primas

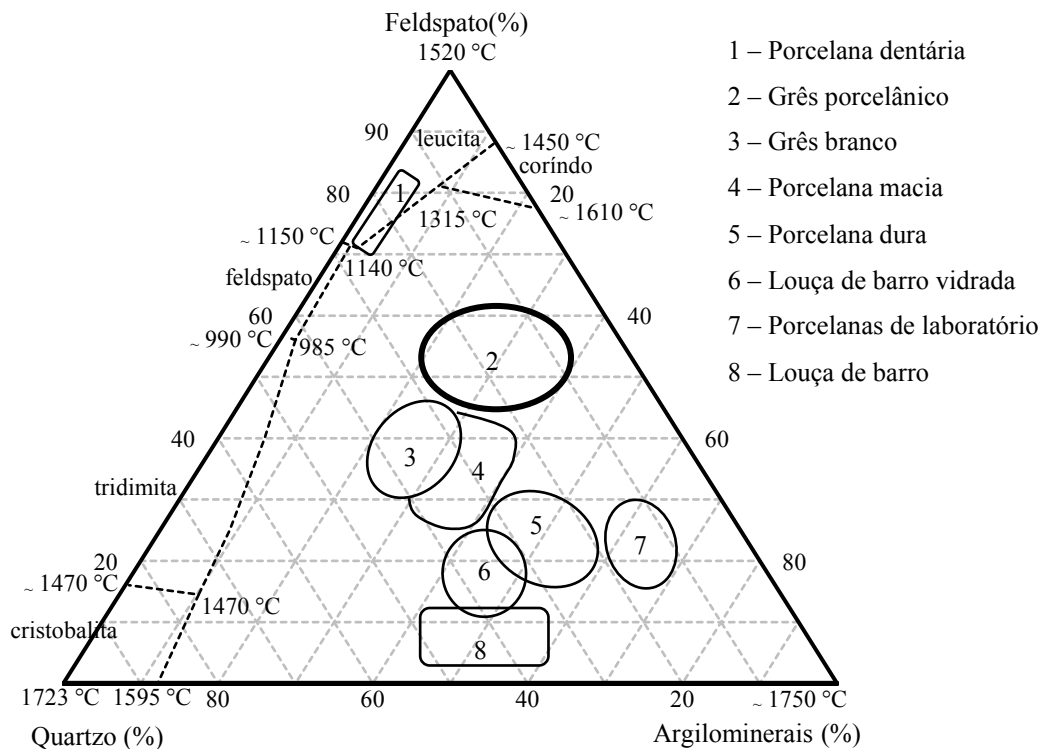
O primeiro passo no processo produtivo do porcelanato, é seleção das matérias primas, onde quanto melhores as sua qualidade e pureza, melhor sairá o produto (COMIN, 2018).

A complexidade do processo produtivo e dificuldade da replicação das matérias primas vem atraindo a atenção de pesquisadores, e seus estudos demonstraram que a qualidade dos feldspatos utilizados na produção de porcelanato pode causar uma grande variação nas

propriedades pós-queima dos produtos, frequentemente afetando a produção de porcelanatos (FRIZZO *et al.*, 2020).

Os revestimentos cerâmicos são formulados por uma mistura triaxial de matérias primas plásticas, fundentes e inertes, favorecendo a formação de fases cerâmicas e vítreas (TARVORNPANICH; SOUZA; LEE, 2008a, 2008b). Para a literatura (JERMOLOVICIUS; MOLISANI, 2018), os revestimentos cerâmicos “exibem diversas aplicações, pois suas características físicas, químicas e mecânicas variam em função da composição química”. A Figura 2 mostra um diagrama que representa as composições de produtos cerâmicos, em um sistema triaxial argilominerais-quartzo-feldspato, nos quais uma composição padrão de porcelanato está localizada, além das demais aplicações dos materiais cerâmicos.

Figura 2 - Diagrama triaxial para materiais cerâmicos: sistema argilomineral-quartzo-feldspato.



Fonte: adaptado de Zanelli *et al.*, (2011)

Na composição do porcelanato, cada material composto nos vértices apresenta uma função, onde em linhas gerais a argila serve como um objetivo duplo de fornecer partículas finas e boa plasticidade para a formação. O feldspato atua como fundente, que forma um líquido viscoso na temperatura de queima e auxilia na vitrificação (KITOUNI; HARABI, 2011). O

quartzo é um componente básico na composição do grés porcelanato, pois promove estabilidade térmica e dimensional devido ao seu alto ponto de fusão.(ROMERO; PÉREZ, 2015).

É importante ressaltar, que na indústria cerâmica brasileira, o emprego das matérias primas se faz de acordo com a disponibilidade das mesmas. O quartzo, por exemplo, entra na composição em forma de impureza na presença das matérias primas, principalmente nos argilosos (TEIXEIRA; MONTEIRO; VIEIRA, 2011).

O produto cerâmico processado termicamente, constitui-se de uma matriz vítrea, onde o quartzo e a mulita acabam não se dissolvendo totalmente, ficando dispersos. A uma temperatura de 573 °C, há a transformação alotrópica do quartzo- α em quartzo- β , ocorrendo uma expansão devido à alteração da estrutura cristalina para tetraedro hexagonal. Para que haja uma solidificação do quartzo, o tamanho das partículas de quartzo é determinante, onde as menores, diminuirão a temperatura de fusão (FARES *et al.*, 2010; LERDPROM *et al.*, 2016; SANCHEZ *et al.*, 2001).

A Tabela 2 apresenta uma comparativo entre as composições clássica e de porcelanato, em percentual de massa. Na composição clássica, a temperatura de queima gira entorno dos 1200 e 1220 °C, em ciclos de 40 a 50 h. Já a composição de porcelanato é adequada aos ciclos rápidos de queima com temperatura entre 1200 e 1230 °C em ciclos entre 50 e 70 min (DE OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

Tabela 2 - Composições (% massa) de grés.

Matéria prima	Composição (%)	
	Clássica	Porcelanato
Caulim	35-45	12-18
Argila plástica	12-18	27-32
Feldspato	27-32	72-48
Quartzo	12-18	5-10
Talco	-	0-3

Fonte: de Oliveira; Hotza (2015) *apud* de Oliveira (1998).

Os argilominerais são uma classe de filossilicatos que geralmente se formam como resultado do intemperismo químico de outros minerais de silicato na superfície da terra, e na indústria compõem o substrato do revestimento cerâmico por expressar diferentes mineralogias como ilita, montmorilonita, caulinita, etc. Uma de suas características é a plasticidade, devido à interação com a água, o que facilita a conformação do corpo cerâmico (BERGAYA; LAGALY, 2006; SANTOS *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2010). Normalmente são utilizados os feldspatos, que auxiliam na formação de fase vítrea na presença das argilas, fazendo com que

reduza a temperatura de sinterização fundamental para minimizar o teor de porosidade (ABAJO, 2000). A utilização desse grupo de minerais, geralmente constituídos por aluminossilicatos de potássio, sódio e cálcio, forma um líquido viscoso durante o tratamento térmico, auxiliando a densificação dos revestimentos cerâmicos (KITOUNI; HARABI, 2011; MATTHEW; FATILE, 2014).

O outro componente do sistema composicional cerâmico é o quartzo. Este material é o principal componente composicional inerte a baixas temperaturas, formando um líquido altamente viscoso a temperaturas na ordem de 1713 °C (GUERRA, 2013; KITOUNI; HARABI, 2011). O uso do quartzo em massas de porcelanato tende a equilibrar a relação entre a alumina (Al_2O_3) e a sílica (SiO_2) formando a fase mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) (BIFFI, 2002). A mulita, por sua vez tem excelentes propriedades mecânicas, de fluência, térmicas e químicas (ROMERO; MARTÍN-MÁRQUEZ; RINCÓN, 2006).

A adição de matérias primas que contêm magnésio, como o talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), tendem a aumentar a cinética de densificação, melhorando as propriedades físicas da fase líquida, aumentando sua tensão superficial e diminuindo sua viscosidade (BIASINI *et al.*, 2003). No Brasil, o uso do talco é tradicionalmente incorporado no processo de fabricação para se conseguir atingir determinadas propriedades do produto, ou facilitar a etapa de processamento (BARBOSA *et al.*, 2008; BAUCIA JR. *et al.*, 2010; XAVIER *et al.*, 2008).

Entre os requisitos básicos para as formulações de porcelanato está a cor de queima branca, que restringe o uso de matérias primas contendo altos teores de óxidos cromóforos (principalmente Fe_2O_3 e TiO_2) (DOS SANTOS *et al.*, 2014). Após a queima da peça, a presença de óxidos ou hidróxidos de ferro e titânio, determina o aparecimento de coloração cuja intensidade depende do conteúdo dos óxidos cromóforos e de sua transformação no corpo e no ambiente de queima (MANFREDINI; HANUSKOVÁ, 2012).

3.3.2.2 Fenômenos termodinâmicos

No tratamento térmico, a queima (ou sinterização) vem a ser uma das principais etapas tecnológicas da produção da cerâmica tradicional. Esta fase é responsável pela consolidação da forma que foi definida na fase de conformação. As diferentes matérias primas reagem sob a ação do calor, definindo os tipos de produtos a serem fabricados e suas características técnicas, ou seja, temperatura de queima e duração do ciclo de queima, por isso é importante conhecer a sensibilidade de um corpo cerâmico às variações no ciclo de queima (AZEVEDO *et al.*, 2018).

A variação da temperatura de sinterização dos materiais cerâmicos provoca diversas alterações em suas principais propriedades, como resistência mecânica, porosidade, condutividade térmica e outras, devido às reações decorrentes do aumento da temperatura interna, que resultam na vitrificação dos constituintes das matérias primas (SCHABBACH *et al.*, 2012).

Sabendo que os baixos valores de porosidade são uma das principais propriedades tecnológicas dos porcelanatos, conhecer as matérias primas, suas características e também as condições de processamento, é muito importante (SÁNCHEZ-MUÑOZ *et al.*, 2002).

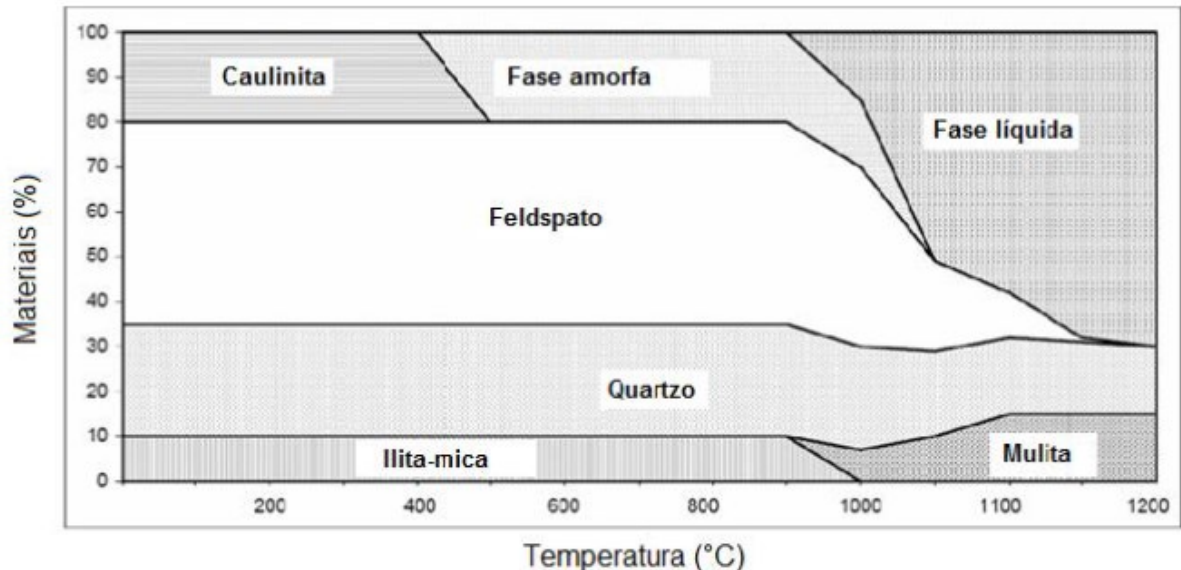
As cerâmicas à base de argila são um dos sistemas cerâmicos mais complexos devido à relação não simples entre o comportamento dos minerais durante o processamento da cerâmica e as transformações durante o aquecimento. Um grande desafio é prever as transformações de fase em cerâmicas de silicato, estabelecendo correlações entre as características estruturais dos produtos queimados e as propriedades físicas. Durante o processo cerâmico, principalmente com a exposição à temperatura, há transformação das estruturas cristalinas dos minerais. Além disso, essas transformações determinam as propriedades finais dos produtos cerâmicos. Esses processos incluem decomposição, com emissão de gases, transformações cristalinas, fusão e recristalizações. Alguns dos produtos desse processo são amorfos e alguns outros apresentam diferentes graus de cristalinidade (ordem). A temperatura real e a taxa de conversão dessas reações e processos dependem do tipo de argila e dos componentes do fundente, juntamente com a taxa de aquecimento e a atmosfera (CONCONI *et al.*, 2014).

A Figura 3 demonstra a evolução das fases durante o processo de queima de uma massa de porcelanato (sistema triaxial argila-feldspato-quartzo). Os fundentes desempenham um papel fundamental na vitrificação do corpo cerâmico, reduzindo o ponto de fusão, o que permite uma queima mais eficiente no forno. Os fundentes mais comuns usados são os feldspatos (CARTY; SENAPATI, 1998). O aumento da temperatura tende a diminuir a viscosidade, fazendo com que haja uma redução da porosidade por meio da força de capilaridade. Como já observado, o feldspato desenvolve uma fase líquida, onde o quartzo se dissolve parcialmente e uma nova fase cristalina é formada, a mulita (MARTÍN-MÁRQUEZ; RINCÓN; ROMERO, 2010; SANCHEZ *et al.*, 2001). Por fim, conforme Magagnin (2014) “a estrutura resultante dessas transformações é uma fase vítrea abundante com partículas cristalinas de quartzo e mulita que não se dissolveram, restando ainda feldspato não fundido totalmente”.

O excesso de fase líquida, obtido pelos materiais fundentes durante o tratamento térmico, resulta em um comportamento viscoelástico que permite que o corpo cerâmico seja deformado

sem outras intervenções, apenas utilizando a força da gravidade em um fenômeno chamado deformação piropoplástica (PAVLOVIC; FRAGASSA, 2016).

Figura 3 - Esquema da evolução da fase de queima de uma mistura triaxial (quartzo-argilomineral-feldspato).



Fonte: Zanelli *et al.* (2003) *apud* Souza (2012).

3.4 PIROPLASTICIDADE

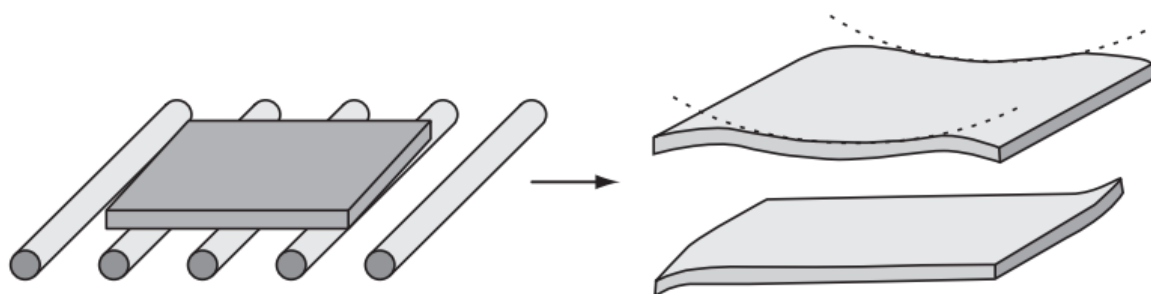
Para Melchiades *et al.* (2001) “a deformação piropoplástica pode ser definida como a descaracterização da forma do produto ocorrida durante a queima. Sua origem está relacionada com o excesso de fases líquidas que se formam no produto durante a queima, ou mesmo com a viscosidade reduzida das mesmas”.

Especificamente para placas cerâmicas queimadas em fornos a rolos, quando essas se movem ao longo do forno transportadas pelos rolos, é possível que uma peça se curve para realizar a rotação dos rolos, pois está submetida a esforços verticais devido ao seu próprio peso. Como resultado, a produção de revestimentos cerâmicos é afetada pelas curvaturas que surgem no produto final (Figura 4). A deformação piropoplástica tende a ocorrer mais frequentemente em cerâmicas vitrificadas como porcelanato (BERNARDIN; DE MEDEIROS; RIELLA, 2006).

Durante a queima de um porcelanato típico, as partículas de feldspato reagem com o SiO_2 do metacaulim para formar um líquido eutético a 990 °C, com alto teor de álcali e baixo de sílica, criando bolsas de baixa viscosidade. É proposto que a deformação piropoplástica começa

a 990 °C (o feldspato-mulita-tridimita/SiO₂ eutético no K₂O-Al₂O₃-SiO₂) através do movimento nessas regiões de baixa viscosidade. A deformação diminui significativamente acima de ~1200 °C quando a dissolução do quartzo se torna rápida, aumentando o nível de SiO₂ na fase vítrea, causando um aumento correspondente na viscosidade da fase vítrea. Também é proposto que a deformação pirolástica tem pouco a ver com a composição geral, desde que haja quartzo suficiente para saturar o vidro com SiO₂ (RAMBALDI *et al.*, 2007).

Figura 4 - Representação da manifestação industrial da deformação pirolástica.



Fonte: Milak *et al.* (2007)

De acordo com Restrepo e Dinger (2003) “a deformação pirolástica não deve ser confundida com o empenamento durante o processo de queima”, onde o empenamento está associado à retração diferencial atrelada ao tratamento térmico (secagem ou queima) em decorrência ao processo de conformação, sendo que, independe a direção da curvatura, já a deformação pirolástica ocorre com o arqueamento para baixo oriundo das forças da gravidade, que agem no processo de queima (RESTREPO; DINGER, 2003).

Identificar as características das matérias primas utilizadas nas massas de porcelanato, auxiliam na redução da pirolasticidade (BRESCIANI; SPINELLI, 2013). Portanto, sabendo que o feldspato é o principal componente responsável pela formação da fase vítrea, aumentando assim a probabilidade da deformação pirolástica, e por outro lado, a fração do argilomineral fornece plasticidade e resistência à flexão, além da formação da mulita, já o quartzo é o mineral com maior ponto de fusão, auxiliando na estabilidade térmica (MAGAGNIN *et al.*, 2014). A transformação alotrópica do quartzo-β em quartzo-α a uma temperatura de 573 °C altera a dimensão das placas durante o resfriamento, fazendo com que a utilização do quartzo seja moderada, para evitar tricas, ocasionando a perda da peça (BRESCIANI; SPINELLI, 2012).

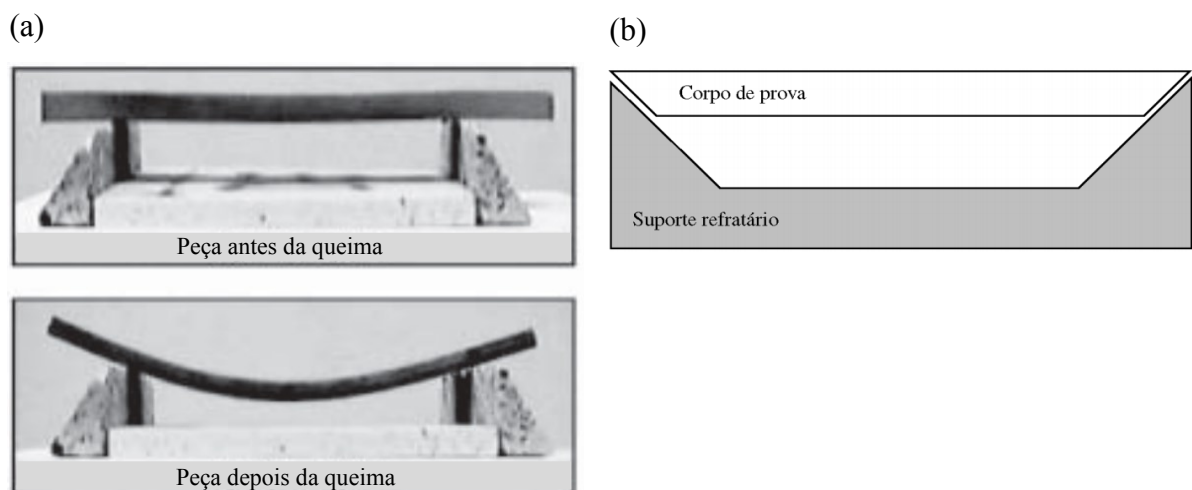
Muitos são os fatores que podem influenciar o desencadeamento da deformação pirolástica. Segundo Conserva (2016), a fase vítrea, a retração linear e a densidade pós-

prensagem, podem afetar os mecanismos de fluência. A retração está associada à diminuição do volume de poros, que por sua vez, são responsáveis em acomodar as fases líquidas. O autor ainda coloca, que com maior porosidade inicial da peça pós-prensagem, maior será a contração durante a queima, tendo uma necessidade maior de líquido e tempo para densificação e vitrificação. Não se recomenda longos ciclos de queima quando se trata em controlar a deformação piropelástica, portanto, é aconselhável o uso de massas com bom empacotamento.

A deformação pode ocorrer em etapas diferentes do processo. De acordo com Buchtel; Carty & Noirot, (2004) *apud* Conserva (2016) “o primeiro ocorre durante os estágios iniciais da sinterização e o segundo durante o patamar a altas temperaturas”.

Segundo Frizzo (2018) “em laboratório a deformação piropelástica é definida em função do arqueamento de uma amostra. Quanto maior a flecha de curvatura maior a deformação piropelástica”. Ainda segundo o autor, o ensaio para obtenção do índice de piropelastividade, consiste na utilização de um suporte refratário onde a amostra é apoiada, e analisada durante o tratamento térmico, e esses suporte pode ser de dois modelos. Ainda conforme o autor, “no primeiro, os extremos são retos, quando a peça é apoiada sobre o refratário, ou pode ser chanfrado a 45°, neste caso a peça tem as laterais lixadas em um ângulo de 45° e fica dentro do refratário” (Figura 5 a e b).

Figura 5 - Modelo de suporte refratário com os extremos retos (a) e extremos chanfrados em 45 °C (b).



Fonte: (a) Melchiades *et al.* (2001) (b) da Silva; da Silva; Hotza (2004).

3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística de dados fornece a informação necessária para alcançar os pontos em que é necessário atuar (DE OLIVEIRA, 2012). A estatística lida com a coleta, apresentação, análise e uso de dados para tomar decisões, resolver problemas e planejar produtos e processos. Dentre as diversas técnicas de análise e planejamento experimental, o uso de delineamentos de misturas é o que mais se destaca. Por exemplo, muitos materiais são formados pela mistura de diferentes matérias primas e as propriedades do produto final dependem das proporções dos componentes na formulação (CORNELL, 2002).

O delineamento de misturas permite a seleção dos modelos matemáticos mais eficientes para prever as propriedades estudadas a partir do conhecimento a priori das propriedades de cada um dos componentes originais, bem como certas proporções básicas dos componentes, fazendo apenas alguns experimentos. Considerando a quantidade de matéria prima utilizada para a cerâmica, esta abordagem otimiza o custo de desenvolvimento de novos materiais. Assim, é possível, através do método de superfície de resposta, definir a gama de composições que permitem a produção de corpos cerâmicos com propriedades desejadas, sujeitas às condicionantes do processo de fabricação (DE MEDEIROS, 2010).

O propósito geral dos experimentos com composição é estimar as propriedades de sistemas multicomponentes a partir de um número limitado de observações através de superfícies de resposta. Essas observações são obtidas a partir de uma combinação pré-selecionada de componentes na tentativa de determinar qual otimiza a resposta de alguma forma (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1996).

Em um planejamento de misturas, as propriedades de uma composição são determinadas pelas proporções de seus componentes, onde a soma de todas elas deve totalizar 100%, através da Equação 1 (ZACCARON, 2018):

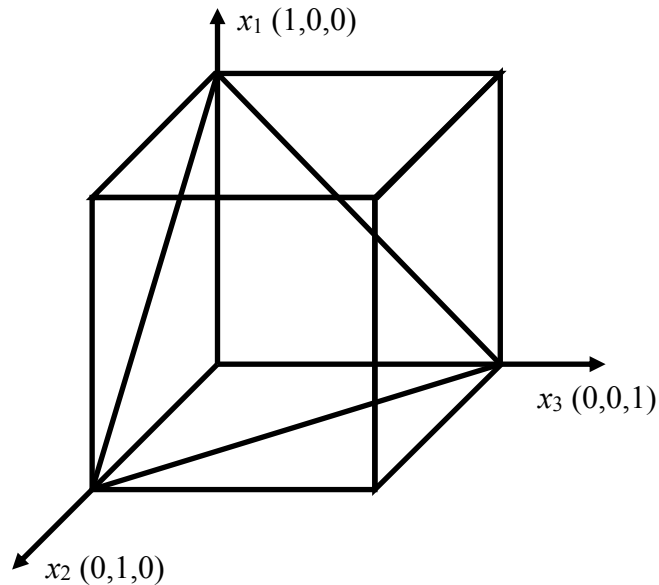
$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (1)$$

sendo x_i a proporção do i -ésimo componente numa escala em que 100% corresponde a 1, sendo variáveis dependentes, ou seja, a alteração da proporção de um dos componentes da formulação causará mudança na proporção de pelo menos um dos demais componentes. A existência dessa restrição torna o espaço disponível para experimentação mais restrito. No caso de planejamento de misturas de três componentes, a Equação 1, torna-se a Equação 2:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (2)$$

A Equação 2 pode ser transferida geometricamente a um triângulo equilátero inscrito no cubo, conforme observado na Figura 6.

Figura 6 - Espaço experimental para processos com três variáveis.



Fonte: Adaptado de Montgomery, (2013)

Planejamento simplex $\{q, m\}$ é usado para estudar os efeitos dos componentes da mistura sobre a variável de resposta. Onde q consiste em pontos definidos pelas configurações de coordenadas: as proporções assumidas por cada componente tomam $m + 1$ valores igualmente espaçados de 0 a 1:

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (3)$$

e todas as combinações possíveis (misturas) das proporções da Equação 3 são usadas. Como por exemplo, $p = 3$ e $m = 2$. Então:

$$x_i = 0, \frac{1}{2}, 1 \quad i = 1, 2, 3 \quad (4)$$

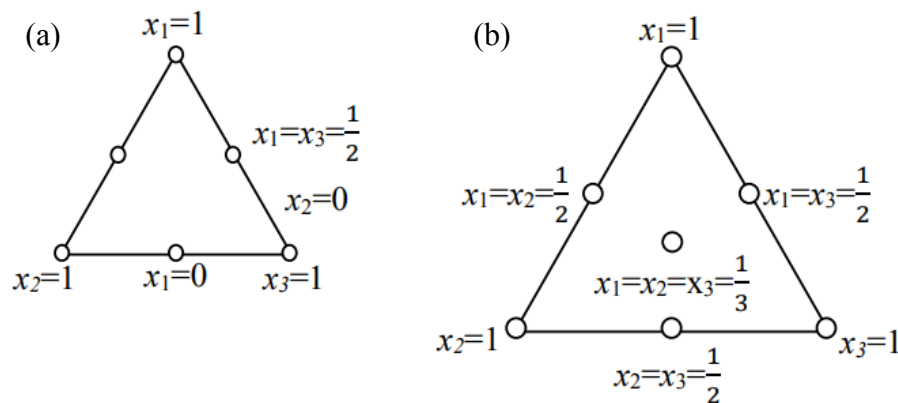
E a rede simplex consiste nas seguintes seis corridas:

$$(x_1; x_2; x_3) = (1,0,0); (0,1,0); (0,0,1); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

Projeto simplex $\{3,2\}$ é mostrado na Figura 7(a). Os três vértices $(1,0,0)$, $(0,1,0)$ e $(0,0,1)$ são as misturas puras, enquanto os pontos $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$; $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$; $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ são misturas binárias ou misturas de dois componentes localizadas nos pontos médios dos três lados do triângulo. Cada uma das proporções dos componentes na mistura é um número fracionário e a soma das frações é igual a um. Quando delimitados numa rede, esses pontos formam um arranjo simétrico com relação aos vértices e lados do simplex (ZACCARON, 2018).

Uma abordagem alternativa da rede simplex é o simplex com pontos no centroide apresentado na Figura 7(b). Nesse tipo de planejamento, existirão além de $2q - 1$ pontos, os pontos do centroide $\left(\frac{1}{q}\right)$. Assim, quando se pretende observar a influência real da mistura dos q componentes, utiliza-se o planejamento simplex centroide (DE MEDEIROS, 2010).

Figura 7 - (a) Rede simplex $\{3,2\}$; (b) Rede simplex $\{3,2\}$ centroide.



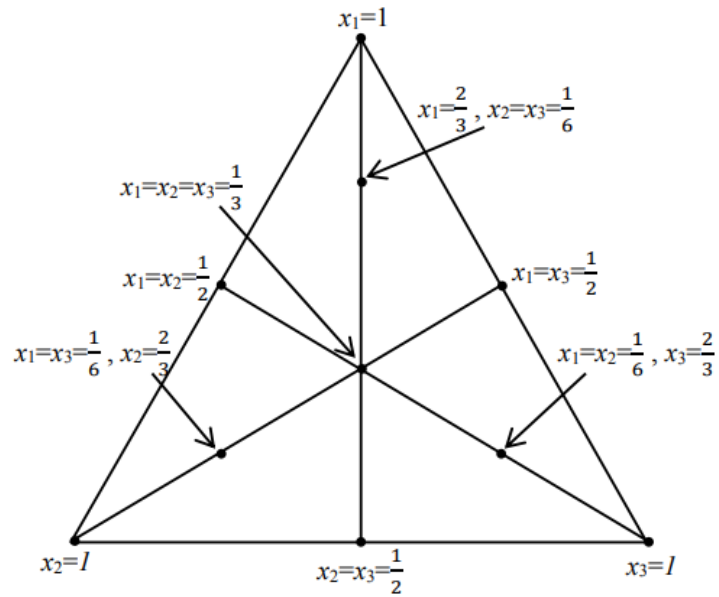
Fonte: Adaptado de Montgomery, (2013)

Os pontos no interior do espaço simplex representam misturas em que todas as proporções dos componentes são diferentes de zero. O ponto central representa uma mistura onde as proporções dos componentes são iguais; os meios dos lados correspondem a misturas de dois componentes, em que cada um está na proporção de 50%; o ponto de interseção das medianas corresponde a uma mistura em que cada ingrediente contribui com $\left(\frac{1}{3}\right)$ (DE MEDEIROS, 2010).

A Figura 8 mostra a estrutura de rede simplex $\{3, 2\}$ aumentada com os pontos axiais. Este projeto tem 10 pontos, com quatro destes pontos no interior do simplex.

O diagrama triaxial pode reduzir a uma área de interesse, variando os valores dos vértices, do qual vem a ser denominada como região experimental de um planejamento de misturas delimitada. Com isso, se estabelece os limites cuja soma seja 1 e que não se tenha os vértices com misturas puras, ou seja $x_1; x_2; x_3 < 1$.

Figura 8 - Um projeto aumentado da estrutura do simplex.



Fonte: Adaptado de Montgomery, (2013)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são apresentadas todas as etapas realizadas no desenvolvimento do estudo. São descritas todas as metodologias utilizadas para preparação e caracterização dos materiais.

A proposta de desenvolvimento do estudo se faz a partir do enfrentamento do problema ocasionado pela deformação piropoplástica em porcelanato esmaltado, por parte da indústria. A Figura 9 ilustra a origem do tema desse estudo.

Figura 9 - Deformação das peças de porcelanato esmaltado ocasionados pela piropoplástica.



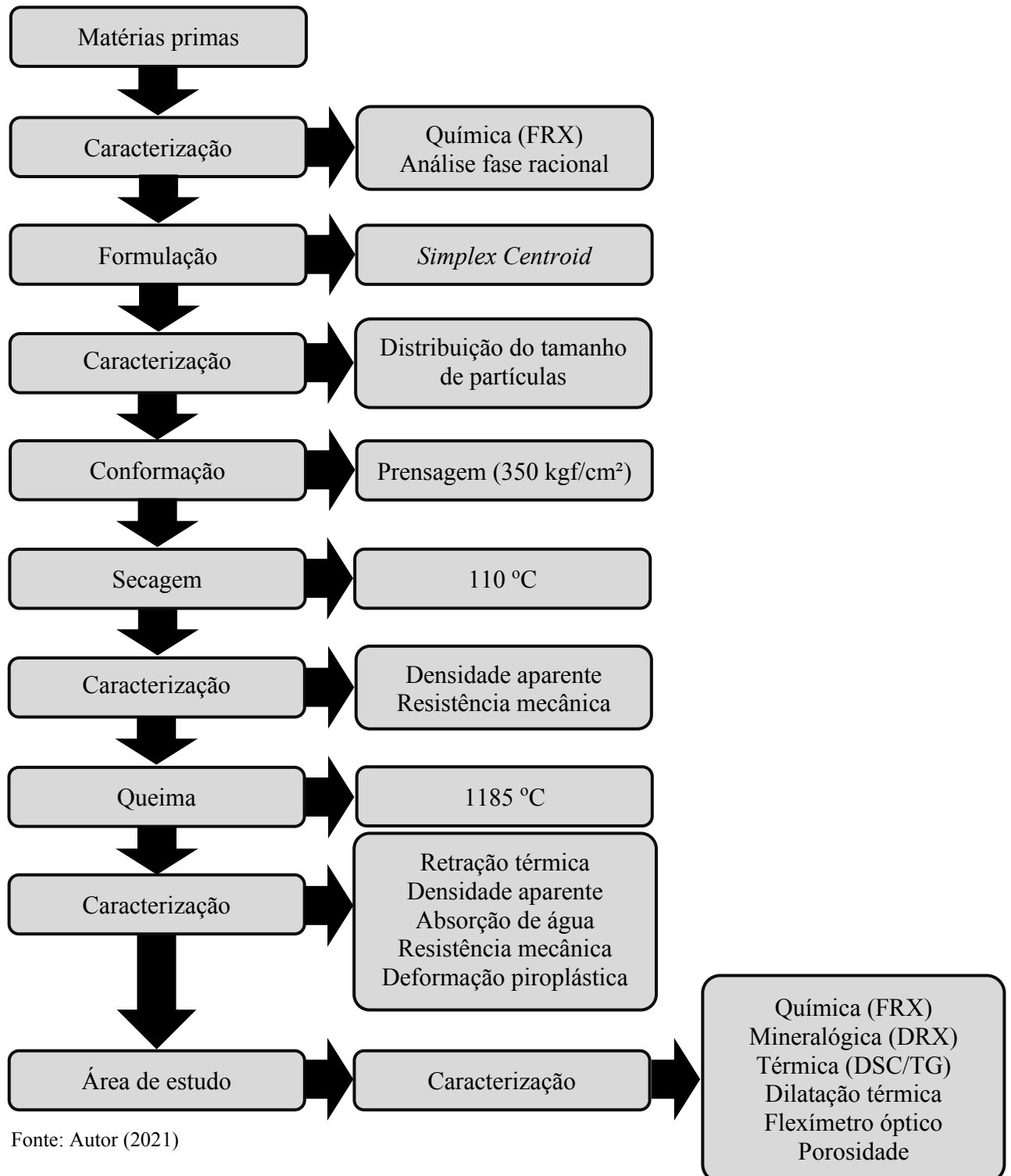
Fonte: Autor (2020)

Alguns estudos preliminares foram realizados, variando o teor de caulinita na formulação da massa cerâmica, aumentando a refratariedade da mistura e utilizando alumina para a geração de mulita, porém, o presente estudo, visa, por meio da análise química e análise

de fase racional, variar o teor dos óxidos e minerais presentes nas matérias primas, avaliando o comportamento pirolástico dos corpos cerâmicos.

A metodologia experimental desenvolvida neste trabalho, está esquematicamente apresentada no fluxograma da Figura 10.

Figura 10 - Fluxograma da metodologia experimental desenvolvida no trabalho.



Fonte: Autor (2021)

4.1 MATÉRIAS PRIMAS

As matérias primas utilizadas nesse estudo (Tabela 3), foram cedidas pela Dexco Revestimentos Cerâmicos, sendo divididas em três categoria: Os feldspatos, que irão aferir a fundência das formulações, uma argila rica em sílica (SiO_2) que irá fomentar a refratariedade oriunda do quartzo livre e por fim, demais matérias primas compostas por argilas, que contribuem com a plasticidade necessária na conformação, caulim e talco, que regulam refratariedade e fundência do corpo cerâmico. As matérias primas envolvidas no processo foram separadas de forma a obter-se um triaxial: Feldspatos-Argila silicosa-Demais MP.

Dentre as matérias primas selecionadas, os feldspatos, são materiais altamente fundentes, destacam-se dois diferentes feldspatos e um granito, que auxiliam na formação de fase líquida e redução da absorção de água (LEGLER; VICENZI; BERGMANN, 2009; SOUZA *et al.*, 2005). Ainda foi incorporada a quebra de porcelanato (retorno de processo), ou seja, a quebra gerada do porcelanato esmaltado que já passou pelo processo de sinterização, que tem característica de material fundente; apresentando elevado nível de mulita já formada, esse resíduo ainda passa por um processo de cominuição. Para incorporar o quartzo, foi selecionada uma argila com alto teor de sílica, denominada argila silicosa. Por fim, as demais matérias primas usadas no processo industrial, formam a composição de um dos vértices do triaxial. Esse vértice é um composto de diferentes argilas, que conferem a plasticidade para o processo de conformação: Entre esses plastificantes destaca-se a utilização de duas argilas caulínicas e uma bentonita, que na geologia se aplica a um tipo de argila composta principalmente por montmorilonita (BOUSSAK; CHEMANI; SERIER, 2015). Há os materiais refratários, contando com um caulim e um anortosito, responsáveis pelo fornecimento de alumina, uma vez que esses materiais são ricos neste óxido (BYBEE *et al.*, 2014; KIMAMBO; PHILIP; LUGWISHA, 2014). Também, tem-se a utilização do talco, material fonte de magnésio, denominado como um típico aditivo fundente (SÁNCHEZ *et al.*, 2018), sendo um material que dá início à formação de fase líquida juntamente com os feldspatos pois tem a capacidade de formar ponto eutético com a sílica.

Tabela 3 - Distribuição das matérias primas utilizadas no estudo.

Feldspatos	SiO_2	Demais M.P.
Feldspato A Feldspato B Granito Quebra de processo	Argila C	Bentonita Talco Anortozito Caulim Argila A Argila B

Fonte: Autor (2022)

4.1.1 Análise química das matérias primas

A análise química é utilizada para investigar os óxidos presentes nas matérias primas (ALCÂNTARA *et al.*, 2008; JORDÁN *et al.*, 1999), e assim caracterizar quimicamente cada uma dessas e auxiliar no delineamento das formulações a serem estudadas.

As matérias primas foram analisadas quimicamente, para determinação dos elementos presentes, por fluorescência de raios X (FRX) em um espectrômetro Phillips (PW2400) com tubos de raios X de 3 kW e alvo de ródio com sistema de análise sequencial (com goniômetro). Para a análise a amostra foi fundida com tetraborato de lítio, formando um vidro, em uma proporção de 1:10 (amostra para tetraborato de lítio). A perda ao fogo da amostra foi realizada por calcinação a 1000 °C, permanecendo a amostra nesta temperatura por 1 hora. A análise foi realizada no laboratório do Instituto Senai de Tecnologia Cerâmica.

4.1.2 Análise de fase racional das matérias primas

A análise de fase racional das argilas é encontrada a partir dos resultados qualitativos de difração de raios X combinado com os resultados quantitativos da fluorescência de raios X (COELHO; ROQUEIRO; HOTZA, 2002). Por meio da análise de fase racional, realizada no laboratório do Instituto Senai de Tecnologia Cerâmica, com auxílio de um difratômetro (Bruker, modelo D8 Advance) e um espectrômetro (Phillips, modelo PW2400), fez-se a verificação do teor estimado dos minerais presentes em cada matéria prima.

4.2 FORMULAÇÃO

Por meio do software Statistica, desenvolveu-se o planejamento de misturas, definindo o limite máximo de feldspato em 70%, e por meio do diagrama triaxial de misturas Feldspatos-Argila silicosa-Demais MP (Figura 11), variando os teores das matérias primas, realizou-se dez formulações (Tabela 4).

Para validar os resultados obtidos, foi realizado um tratamento estatístico, onde os testes tecnológicos (densidade aparente a cru e após-queima, resistência mecânica a cru e após-queima, retração de queima, absorção de água e índice de piroplasticidade) foram avaliados por meio da análise de variância (ANOVA) e a seguir, plotados como superfícies de resposta para auxiliar em sua interpretação. A confiabilidade (ou probabilidade) foi fixada em 95%. Em

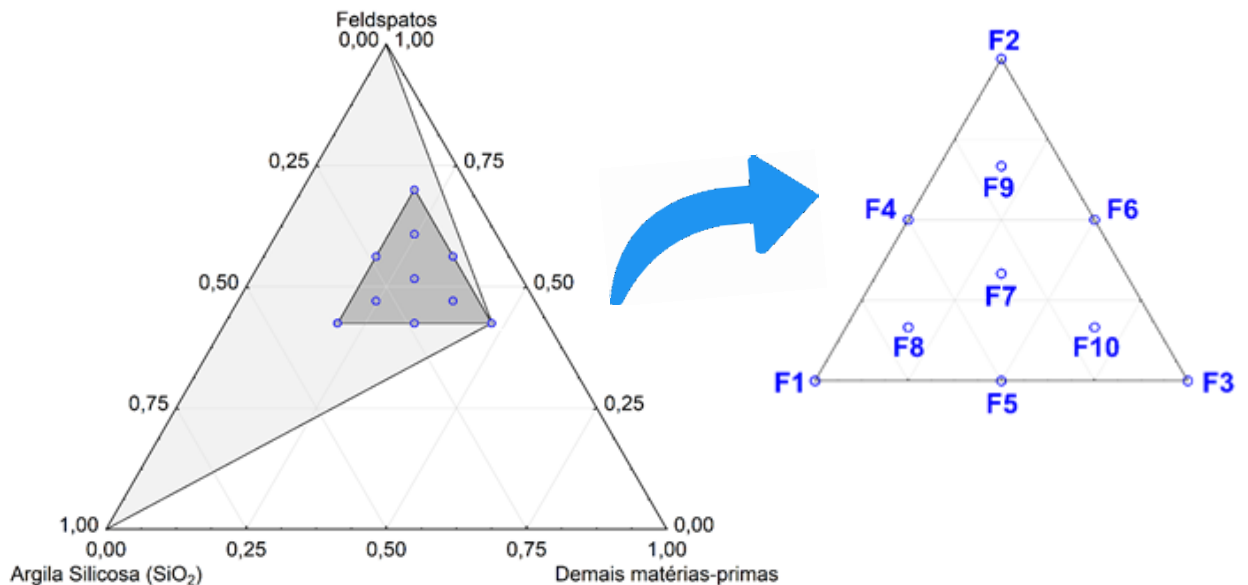
alguns casos, devido à variação inerente apresentada pelos materiais cerâmicos, a confiabilidade dos resultados pode-se apresentar menor. Para a análise dessas propriedades, foram considerados o maior valor de F (que implica maior significância) e o menor valor de p (que implica maior confiabilidade); $p = 100 \times (1 - p\text{-valor})$. Os resultados obtidos para a determinação do modelo ou coeficiente de ajuste (R^2) serviram como ferramentas determinantes na escolha do modelo adotado.

Tabela 4 - Composições de porcelanatos desenvolvidas por meio das matérias primas estudadas.

Matérias primas		Formulações (% em massa)									
		F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
Feldspatos	Feldspato A	15,00	24,71	15,00	19,85	15,00	19,85	18,24	16,62	21,47	16,62
	Feldspato B	11,00	18,12	11,00	14,56	11,00	14,56	13,37	12,19	15,75	12,19
	Granito	11,50	18,94	11,50	15,22	11,50	15,22	13,98	12,74	16,46	12,74
	Quebra	5,00	8,24	5,00	6,62	5,00	6,62	6,08	5,54	7,16	5,54
SiO ₂	Argila C	37,50	10,00	10,00	23,75	23,75	10,00	19,17	28,33	14,58	14,58
Demais M.P.	Bentonita	1,47	1,47	3,50	1,47	2,49	2,49	2,15	1,81	1,81	2,82
	Talco	1,89	1,89	4,50	1,89	3,20	3,20	2,76	2,33	2,33	3,63
	Anortozito	4,42	4,42	10,50	4,42	7,46	7,46	6,45	5,43	5,43	8,47
	Caulim	5,26	5,26	12,50	5,26	8,88	8,88	7,68	6,47	6,47	10,09
	Argila A	2,11	2,11	5,00	2,11	3,55	3,55	3,07	2,59	2,59	4,04
	Argila B	4,84	4,84	11,50	4,84	8,17	8,17	7,06	5,95	5,95	9,28

Fonte: Autor (2021)

Figura 11 - Posicionamento das diferentes formulações estudadas no diagrama triaxial Feldspato-Argila silicosa-Demais MP.



Fonte: Autor (2021)

Após a análise do tratamento estatístico, as formulações com melhores resultados obtidos foram selecionados para validação do estudo. Foram desconsideradas as formulações que apresentaram absorção de água superior ao estabelecido por norma ($>0,5$ %) e índices pirolásticos acima de 3 mm. As formulações selecionadas foram ensaiadas quanto às propriedades químicas, mineralógicas, térmica, estrutural e microestrutural.

4.2.1 Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partículas das formulações foi investigada com intuito de identificar o tamanho médio das partículas, realizado por meio de difratometria a laser (equipamento CILAS 990 / Líquido) via úmida (água) com no máximo 5 g de amostra, numa faixa de $0,20 \mu\text{m} - 500 \mu\text{m}$ / 100 Classes. O ensaio foi realizado no Laboratório de Controle de Qualidade da Torrecid do Brasil Ltda.

A identificação do tamanho das partículas está relacionada à obtenção de uma boa mistura e acondicionamento adequado na etapa de conformação (JUNKES *et al.*, 2011).

4.3 CONFORMAÇÃO

Para a realização da conformação das amostras estudadas em laboratórios, as matérias primas foram inicialmente preparadas separadamente, pesadas por meio de uma balança de precisão (Marte / AS5500c / 5000g – 0,01g), submetidas à moagem via úmida (35% água e 65% pó/aditivos) em um moinho gira jarros de alumina com bolas de alumina, com volume de 1 litro, sendo a caga de esferas com 250g de esferas de 12mm e 250g de esferas de 18mm (Servitech, modelo CT 242), por 30 min.

As amostras foram conformadas por compactação uniaxial, por meio de uma prensa de laboratório hidráulica (Nanneti/ Mignon/SS/EA), com carga de compactação de 350 kgf/cm^2 , e uma umidade de 7 %, sendo formadas 15 amostras por formulação, sendo 5 de formato cilíndricos com 5 cm de diâmetro por 0,8 cm de altura, e 10 de formato retangular com 8 cm de comprimento, 1 cm de largura com 0,8 cm de altura.

Estes parâmetros foram utilizados por se aproximarem o máximo possível do processo produtivo industrial, sendo preparados e conformados no Laboratório Físico de controle de qualidade, da Dexco Revestimentos Cerâmicos, e todas as análises tecnológicas pós secagem,

tratamento térmico e análises tecnológicas pós-queima serão realizadas nesse laboratório, obedecendo as normas técnicas e métodos tradicionais na caracterização de placas cerâmicas.

O tratamento das matérias primas e conformação das amostras, bem como os ensaios tecnológicos (densidade aparente a verde e pós-queima, retração térmica linear de queima, absorção de água e resistência mecânica à flexão), ensaio de dilatação térmica e piroplasticidade foram realizados nas dependências do Laboratório Físico da Dexco Revestimentos Cerâmicos.

4.4 SECAGEM

A secagem é a primeira etapa do tratamento térmico dos materiais cerâmicos, e apresenta fundamental importância para o estágio posterior, a queima (FORD, 1986; KRIAA *et al.*, 2014). As amostras foram secas para eliminação da água de conformação, em uma estufa laboratorial (Solab, SL-100) a 110 °C (± 5 °C) por 3 h.

4.4.1 Caracterizações após a secagem

4.4.1.1 Densidade aparente a seco

A densidade aparente das amostras após conformação, mostra o grau de compactação e empacotamento dos grãos (PRADO *et al.*, 2012). Esse ensaio foi realizado de acordo com princípio de Arquimedes em água a 25 °C, com as amostras impermeabilizadas com parafina. A Equação 5 é usada para calcular a densidade aparente das amostras com base em suas massas.

$$\rho_{ap} = \left(\frac{m}{(m_s - m_i)} \right) \times \rho_L \quad (5)$$

Onde:

ρ_{ap} = densidade aparente (g/cm³);

m = massa inicial (g);

$m_s - m_i = V$ = corresponde à diferença entre a massa impermeabilizada (m_s) e a massa imersa (m_i) no líquido, compatível com o volume da amostra em imersão (cm³);

ρ_L = densidade da água à temperatura ambiente (g/cm³);

4.4.1.2 Resistência mecânica a seco

A resistência mecânica a seco, está associada ao teor de empacotamento durante a prensagem, e auxilia no manuseio das peças ainda cruas (COMIN *et al.*, 2021a). O ensaio ilustra a resistência de uma peça cerâmica quando há uma força aplicada ortogonalmente à superfície da peça, estando ela apoiada na parte inferior em dois pontos. O ensaio de resistência à flexão, será realizado em um flexímetro modelo CC2006/600 SERVITECH, onde aplica-se carga uniforme de forma a se obter uma taxa de aumento de pressão de $(1 \pm 0,2)$ N/mm² por segundo, e os valores aplicados na Equação 6, em obediência à ABNT NBR ISO 10545 - 4 (ABNT, 2020b).

$$RMF = \frac{(3 \times F \times L)}{(2 \times b \times e^2)} \quad (6)$$

Onde:

RMF = resistência mecânica (kgf/cm²)

F = força aplicada (kgf)

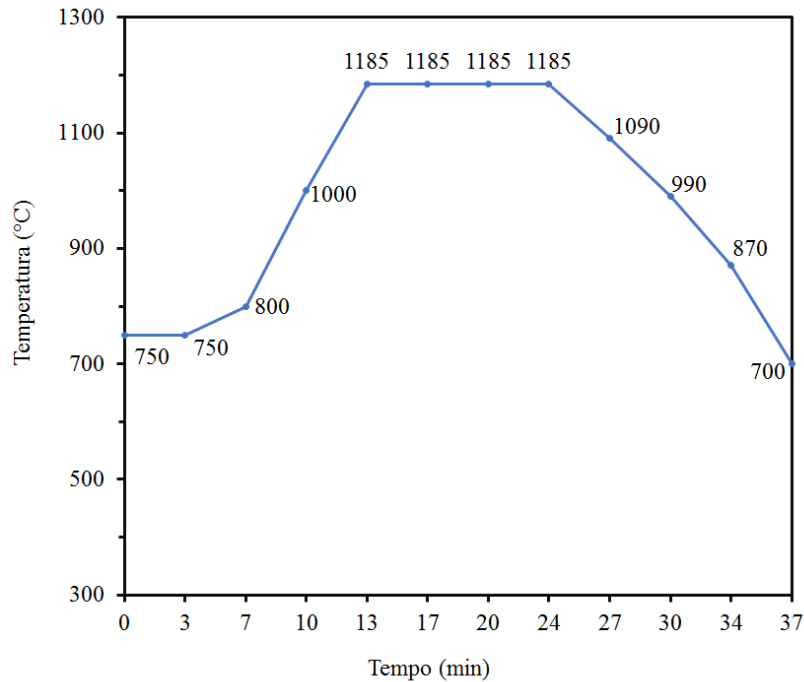
L = distância entre os apoios (mm)

e = espessura da amostra na região de ruptura (cm)

4.5 QUEIMA

Uma vez secas, as amostras passaram pelo processo de queima (em forno a rolos de laboratório - Jung/1E01213) em um ciclo de 37 minutos e taxa de aquecimento de 30 °C/min, a 1185 °C (Figura 12). Após a queima, as amostras foram caracterizadas quanto à retração linear, densidade aparente, absorção de água, porosidade e análise microestrutural.

Figura 12 - Ciclo de queima utilizado no estudo.



Fonte: Autor (2021)

4.5.1 Caracterizações após a queima

4.5.1.1 Retração térmica linear de queima

A retração linear é amplamente utilizada como parâmetro para controlar o tamanho do produto final, uma vez que os requisitos de qualidade para revestimentos cerâmicos são ditados por normas internacionais – ISO 13006 (ISO, 2018a), e um desses requisitos diz respeito à variação dimensional que pode ocorrer durante a processo térmico (CARGNIN *et al.*, 2015).

As peças foram medidas com auxílio de um paquímetro digital (Mitutoyo /ABSOLUTE 150mm 0,01mm) antes e após o tratamento térmico, e utilizando a Equação 7, foi calculada a retração de queima.

$$RQ = \frac{L_s - L_q}{L_s} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

RQ = Retração de queima (%)

L_s = medida da amostra seca (mm)

L_q = medida da amostra queimada (mm)

4.5.1.2 Densidade aparente pós-queima

A densidade aparente pós-queima, está associada à densificação ocasionada durante o processo de queima da peça. Para Prado *et al.* (2012), “quando o produto desejado é o porcelanato, é importante que haja uma faixa de temperatura de queima onde os corpos apresentem o máximo de densificação (ou seja, a porosidade aberta nula ou praticamente nula e mínima porosidade fechada)”. O método utilizado para esse ensaio é o método de Archimedes, e será o mesmo utilizado para a densidade aparente a seco, descrito no item 4.4.1.1.

4.5.1.3 Absorção de água

A absorção de água é uma propriedade de fundamental importância para classificar os revestimentos cerâmicos, além de ter influência diretamente em outras propriedades, como microestruturais e mecânicas (PESSANHA *et al.*, 2019). O conhecimento desta propriedade é de suma importância para que o revestimento seja aplicado no local adequado atendendo às normas exigidas (DE OLIVEIRA *et al.*, 2019).

O ensaio foi realizado pelo método a vácuo, onde as amostras são postas, já pesadas em uma câmara de vácuo onde é aplicada uma depressão de 91 ± 5 kPa para a retirada de todo o ar do recipiente, sendo que as peças permanecem por 10 min. nessa condição, em seguida adicionou-se água no compartimento até cobrir as peças, permanecendo assim por mais 5 min, feito isso, retirou-se a pressão, a água e as peças, que foram secas e pesadas, e aplicando a Equação 8, calcula-se a absorção de água, conforme a norma ISO 10545-3 (ISO, 2018b).

$$AA = \frac{mf - mi}{mi} \times 100 \quad (8)$$

Onde:

AA= absorção de água (%)

mi = massa inicial (g)

mf = massa final (g)

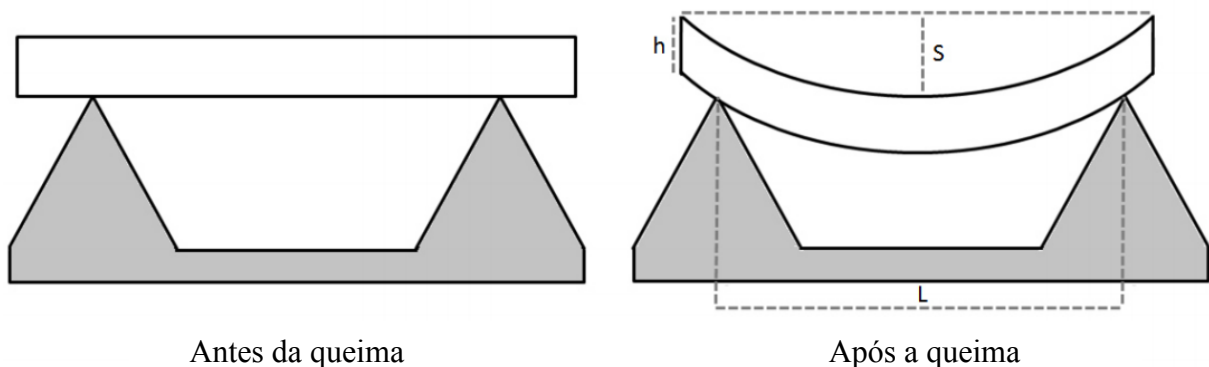
4.5.1.4 Resistência mecânica à flexão

A resistência mecânica após o processo de queima, está diretamente ligado a densificação da peça. A formação de fase líquida, obtido pelos fundentes, preenche os poros, deixando o corpo cerâmico mais denso e conseqüentemente fazendo com que aumente a resistência mecânica (HOSSAIN *et al.*, 2019; LEAL *et al.*, 2018). O método usado para obter a resistência mecânica, foi realizado conforme descrito no item 4.4.1.2.

4.5.1.5 Deformação piropoplástica

A magnitude da deformação piropoplástica é determinada pelo índice de piropoplaticidade (IP), cujo modelo, segundo Bragança; Lengler; Bergmann, (2011) foi proposto por Enrique; Blasco; Beltrán, (1989), no qual “aponta a tendência à deformação de uma dada amostra de dimensões definidas sujeitas às forças de gravidade durante a queima e sob condições específicas”, conforme a Equação 9. Tal procedimento consiste, portanto, na medida da curvatura após a queima da peça apoiada sobre dois suportes refratários como ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Posicionamento da amostra antes e depois da queima para o ensaio de índice piropoplástico.



Fonte: dos Santos Conserva *et al.* (2017)

$$IP = \frac{4 \times h^2 \times s}{3 \times L^4} \quad (9)$$

Onde:

IP = Índice de piroplasticidade

S = deformação máxima (cm)

h = espessura da peça (cm)

L = distância entre os suportes refratários (cm)

4.6 DELIMITAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Para uma avaliação mais refinada dos resultados tecnológicos obtidos, as formulações com maior potencial foram selecionadas, com intuito de delimitar uma área de estudo. Portanto, foram desconsideradas as formulações que apresentaram teores de AA >0,5% (que excedem os limites propostos por norma) e outras formulações que não apresentaram condições relevantes ao estudo, como índice piroplástico (IP) acima de 3 mm. Essas formulações selecionadas passaram por uma nova bateria de ensaios analíticos com objetivo de proporcionar resultados que ilustrem o comportamento químico e mineral em resposta a piroplasticidade.

4.6.1 Análise química das formulações

As formulações selecionadas foram investigadas quimicamente com intuito de caracterizá-las, e avaliar os óxidos e suas possíveis influências no corpo cerâmico. Para isso, as amostras foram ensaiadas por meio de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), em um espectrômetro Phillips (PW2400), com tubos de raios X de 3 kW e alvo de ródio com sistema de análise sequencial com goniômetro. A perda ao fogo da amostra foi realizada por meio da calcinação a 1000 °C, permanecendo a amostra nesta temperatura por 1 hora. Esse ensaio foi realizado no laboratório do Instituto Senai de Tecnologia Cerâmica.

4.6.2 Análise mineralógica das formulações

As formulações selecionadas foram analisadas mineralogicamente por meio de difração de raios-X (DRX) em um difratômetro Bruker – D8 com goniômetro theta - theta, com radiação Cu K α , 40 kV, 40mA, 0,02°, 3s e intervalo de 2° a 72° 2 theta. Essa análise foi usada para identificar os componentes cristalinos encontrados nas amostras estudadas e esses componentes mineralógicos referem-se à abundância relativa e à identificação dos minerais

(SEMIZ; ÇELIK, 2020). Esse ensaio foi realizado no laboratório do Instituto Senai de Tecnologia Cerâmica nas amostras cruas e pós-queima para investigar as novas fases cristalinas desenvolvidas.

4.6.3 Análise térmica das formulações

A análise térmica é capaz de fornecer informações importantes para diferenciar o comportamento de cada formulação, e assim, ter uma previsão de como cada óxido e cada mineral pode atuar durante o processo de queima e comprometer a piroplasticidade. O uso dessa análise correlacionando com análises química e mineralógica é comum na produção de materiais à base de argila (CHIN; AHMAD; SOW, 2017).

Diferentes métodos analíticos foram realizados nessa etapa para avaliar o comportamento das amostras durante o tratamento térmico. O DSC/TG foi realizado em um analisador térmico simultâneo (SDT Q-600, TA instruments), entre 20 e 1250 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar sintético (60 cm³/min), ensaiando 10 mg de amostras, utilizando cadinhos de alumina, sendo realizado no Laboratório de Cerâmica Técnica (CerTec), localizado no I-parque (Parque Científico e Tecnológico) da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC.

A dilatometria verifica a variação das dimensões de uma amostra quando submetida ao aquecimento. As composições selecionadas foram caracterizadas por meio de um dilatômetro de contato (DIL 402 PC / NETZCH) numa taxa de aquecimento de 7 °C/min, até 1250 °C. Amostras compactas com dimensão de 20mm x 5mm x 5mm foram produzidos para este ensaio, que foi realizado no Laboratório Físico de Controle de Qualidade, da Dexco Revestimentos Cerâmicos. Para avaliar a máxima sinterização e o ponto de amolecimento das formulações, foi avaliado por meio de um dilatômetro (Misura HSM) entre 600 a 1299 °C com taxa de aquecimento de 15 °C/min durante 59 min. O ensaio foi realizado no laboratório tecnológico da Smalticeram do Brasil. Montedo *et al.*, (2007) ilustram o comportamento dos diferentes métodos de ensaios dilatométricos em materiais cerâmicos.

4.6.4 Porosidade

Por meio da densidade aparente, obtida por Archimedes, e da densidade real de sólido, obtida por picnometria a gás hélio (picnômetro Quantachrome modelo Ultrapyc 1200), é

determinada a porosidade, de acordo com a Equação 10. Esse ensaio foi realizado nas amostras cruas e pós-queima.

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}}\right) * 100 \quad (10)$$

onde:

ε = porosidade (%);

ρ_{ap} = densidade aparente (g/cm³);

ρ_{real} = densidade real de sólidos (g/cm³).

4.6.5 Fleximetria óptica

O fleximetria óptica permite registrar a deformação das peças durante a queima com uma precisão consideravelmente maior do que no método tradicional de até 0,02 μ m (DOS SANTOS *et al.*, 2019). Esse ensaio foi realizado para cada composição formulada em um equipamento Flexímetro óptico EXPERT SYSTEM Solutions S. R. L Misura Flex ODLT amostras de 85x5x5mm nas faixas de temperatura determinadas com taxas de aquecimento de 50°C por minuto e atingiu temperatura de 1200°C, realizado no Laboratório de Cerâmica Técnica (CerTec), localizado no I-parque (Parque Científico e Tecnológico) da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MATÉRIAS PRIMAS

5.1.1 Análise química das matérias primas

O portfólio da Dexco Revestimentos Cerâmicos, engloba uma variada gama de matérias-primas de diferentes características que tendem a atender as necessidades tecnológicas das peças cerâmicas. Atualmente, na fabricação de porcelanatos, são utilizadas 10 diferentes matérias primas, separadas e identificadas no processo de desenvolvimento como plastificantes, refratários e fundentes, além do reaproveitamento de processo que são incorporados novamente na massa.

A Tabela 5 apresenta a composição química das matérias primas estudadas. No geral, observa-se majoritariamente a presença de sílica (SiO_2) em teores entre 50 e ~78 %, que está associada à presença de sílica livre e silicatos, contribuindo na estabilidade da peça pós-queima (HEVIA *et al.*, 2006). O óxido de alumínio (Al_2O_3) apresentam teores que variam de 5 até ~33%, prevalecendo nos plastificante e nos materiais refratários (com teores >12 %), e a presença desse óxido está associada a propriedades mecânicas de alta resistência e dureza em placas cerâmicas (ZHU *et al.*, 2018).

Os óxidos fundentes, representados pelos óxidos alcalinos ($\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$) e alcalinos terrosos ($\text{CaO}+\text{MgO}$), apresentam teores comumente encontrados nas matérias primas utilizadas para fabricação de revestimentos cerâmicos (DONDI *et al.*, 1999). Para esses óxidos, sobressaiu-se nas matérias primas de características fundentes com teores médios de 8 % dos óxidos alcalinos e 1 % de alcalinos terrosos, com exceção do talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) que apresentou um teor >20 % de alcalinos terrosos e <1 % de alcalino (MARINO; MELCHIADES; BOSCHI, 2000; SOUSA; HOLANDA, 2005; SOUZA; LIRA; SANTANA, 2017). As matérias primas plastificantes, como as argilas e os refratários, como o caulim, apresentaram teores <4 % desses óxidos.

Para a fabricação de porcelanato, destaca-se a necessidade da coloração branca de queima, o que restringe o uso de matérias primas quem contenham altos teores de óxidos cromóforos (Fe_2O_3 e TiO_2) (DOS SANTOS *et al.*, 2014). É possível observar que entre as matérias primas estudadas, as argilas, em especial a bentonita, apresentaram maiores teores desses óxidos, se aproximando a 6 %, já as demais matérias primas não excedem 2 %.

É possível atribuir a perda ao fogo (P.F.) observada à eliminação de voláteis, reações de desidroxilação de argilominerais, combustão de matéria orgânica e decomposição de carbonato (ZACCARON *et al.*, 2020). As argilas (plastificantes) e os materiais com características refratárias apresentaram P.F. > 5 %, já os denominados fundentes, com exceção do talco (5,5%) apresentaram perda <1,1 %.

Tabela 5 - Composições químicas (% massa) das matérias primas base do estudo, obtidas por fluorescência de raios-X.

Matérias primas		Óxidos (%)										
		SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P.F.
Feldspatos	Feldspato A	77,58	0,05	12,56	0,77	0,33	4,10	0,05	4,18	0,05	0,05	0,57
	Feldspato B	72,46	0,27	14,57	1,31	1,38	4,69	0,06	3,83	0,05	0,14	1,13
	Granito	76,62	0,24	12,99	1,02	0,22	4,25	0,04	3,98	0,02	0,02	0,61
	Quebra	68,24	2,14	20,41	2,00	0,98	2,04	0,05	2,91	0,06	0,40	0,39
SiO ₂	Argila C	76,35	0,01	12,76	2,25	0,02	0,43	0,05	1,48	0,01	0,66	5,57
Demais M.P.	Bentonita	65,89	1,52	16,22	5,72	0,55	0,69	0,06	2,12	0,06	0,89	6,29
	Talco	65,44	19,95	5,18	1,99	1,08	0,07	0,05	0,53	0,09	0,26	5,54
	Anortozito	52,33	0,12	31,23	1,30	3,20	1,81	0,01	1,43	0,01	0,13	8,32
	Caulim	50,34	0,26	33,22	1,65	0,92	0,50	0,05	0,94	0,30	0,21	11,66
	Argila A	52,22	0,55	30,36	1,85	3,78	1,40	0,05	0,77	0,05	0,14	8,56
	Argila B	66,25	0,01	20,67	1,89	0,22	0,37	0,05	1,97	0,01	0,61	8,01

P.F. = Perda ao fogo

Fonte: Autor (2021)

5.1.2 Análise de fase racional das matérias primas

A Tabela 6 apresenta a análise de fase racional das matérias primas estudadas, que estima a quantidade dos minerais presentes, onde o quartzo (em forma de quartzo livre - SiO₂) está contido substancialmente em todas as matérias primas.

É possível observar também, por meio da análise de fase racional, a presença de diferentes argilominerais, como a caulinita (Al,Mg,Fe)₄(Si₄O₁₀)(OH)₈, a montmorilonita (Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂.nH₂O, e ilita (K,H₃O)(Al, Mg, Fe)₂(Si, Al)₄O₁₀[(OH)₂.(H₂O)].

Diferentes feldspatos também estão presentes na mineralogia das matérias primas, como o microclínio - K(AlSi₃O₈), a albita - NaAlSi₃O₈ e anortita - CaAl₂Si₂O₈.

Os minerais talco (silicato de magnésio hidratado) e pirofilita (silicato de alumínio hidratado) são geralmente denominados, de forma conjunta, como minerais do grupo do talco. A literatura (GOMES, 1988), coloca o talco como sendo um mineral argiloso. Na análise racional, o mineral talco - $Mg_3 Si_4 O_{10}(OH)_2$, é um filossilicato presente majoritariamente na matéria prima com mesma denominação.

A mulita é um mineral de silicato raro de gênese pós-argila, que pode apresentar duas formas estequiométricas: $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ou $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Muito embora a mulita seja oriunda dos argilominerais, que são importantes fontes de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), dos quais formam estruturas amorfas (do tipo espinélio) após a saída da água de constituição durante a queima, conforme prevê o diagrama de fase Al_2O_3 - SiO_2 , esse mineral será incluído nos teores de quartzo (por ser inerte no processo) e está contido em baixos teores de quebra de processo.

Por fim, os “acessórios” que são os demais minerais que constituem as matérias primas na análise química racional, estão presentes exclusivamente nos feldspatos, sendo os teores desses minerais somados aos feldspatos.

Tabela 6 – Análise de fase racional das matérias primas estudadas.

Matérias primas		Análise de fase racional (%)									
		Talco	Acessórios	Quartzo	Microclínio	Albita	Ilita	Mulita	Caulinita	Montmorilonita	Anortita
Feldspatos	Feldspato A	-	1,90	36,31	24,40	37,40	-	-	-	-	-
	Feldspato B	-	4,30	25,44	23,80	46,40	-	-	-	-	-
	Granito	-	2,20	34,05	23,80	39,90	-	-	-	-	-
	Quebra	-	-	51,76	21,93	6,26	-	20,04	-	-	-
SiO ₂	Argila C	-	-	57,82	-	-	17,44	-	24,74	-	-
Demais M.P.	Bentonita	-	-	47,83	35,69	-	-	-	-	16,47	-
	Talco	66,47	-	35,53	-	-	-	-	-	-	-
	Anortosito	-	-	6,99	-	22,15	22,12	-	40,85	-	7,89
	Caulim	-	-	11,97	-	-	9,34	-	76,66	2,02	-
	Argila A	-	-	8,00	-	-	-	-	59,22	4,59	28,19
	Argila B	-	-	40,30	-	-	23,11	-	36,59	-	-

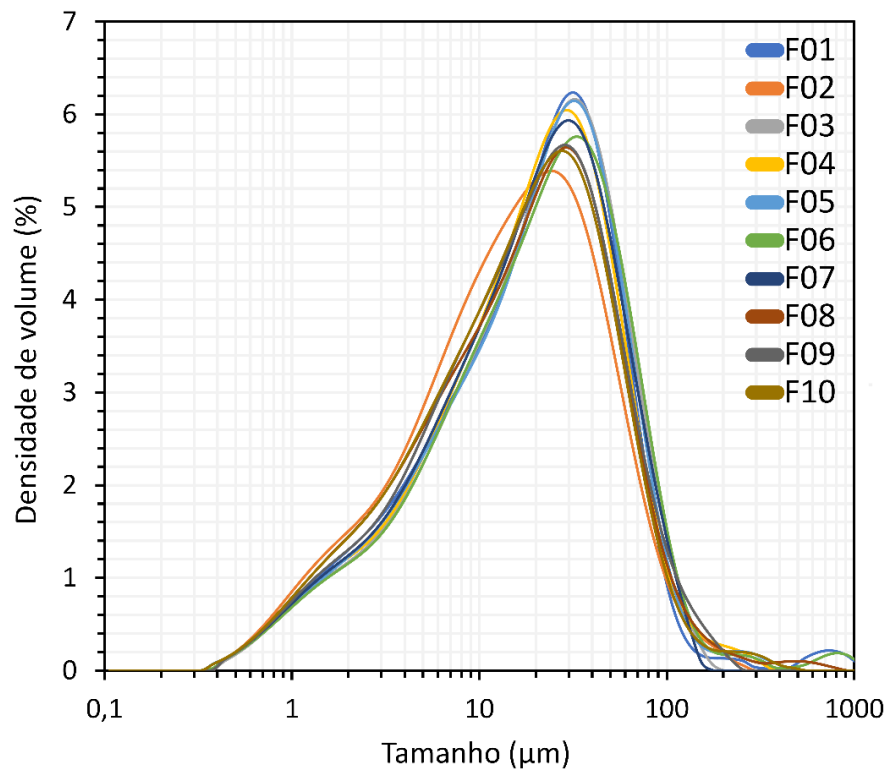
Fonte: Autor (2021)

5.2 FORMULAÇÕES

5.2.1 Distribuição do tamanho de partículas

A Figura 14 apresenta a distribuição dos tamanhos de partículas das formulações estudadas, onde o tamanho de partícula entre as formulações é bem similar, o que não causa interferência no processo.

Figura 14 - Gráfico da distribuição do tamanho de partículas das formulações desenvolvidas.



Fonte: Autor (2021)

Para a fabricação de porcelanato, 100% das partículas devem passar por uma peneira de 325 mesh (45 µm), com tolerância de 5% em massa de resíduo, padrão normalmente aceito pelas empresas de revestimentos (BAUCIA JR. *et al.*, 2010).

O tamanho de partículas *in natura*, irão determinar as condições de moagem posteriormente. Sendo que o tamanho das partículas irá influenciar diretamente no desenvolvimento da deformação pirop lástica. A pirop lástica afeta a velocidade de vitrificação do produto final e pode influenciar também a viscosidade das fases líquidas formadas, alterando as propriedades técnicas finais. Deste modo, quanto mais fina for a distribuição de tamanhos de partículas, maior será a reatividade entre as partículas durante a sinterização devido a maior área superficial de contato entre as mesmas, o que garante a formação de fases líquidas em temperaturas relativamente baixas, resultando em deformação pirop lástica antecipada (DAROLT, 2011).

5.2.2 Análise tecnológica das formulações desenvolvidas

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para os ensaios tecnológicos, após-prensagem, ilustrando a densificação das formulações, por meio da densificação dos corpos de prova e resistência mecânica a verde. A densidade aparente do revestimento cerâmico pós-prensagem é um parâmetro de fundamental importância para a qualidade final das peças, pois são feitas de um material agregado com poros e grânulos. De fato, se a uniformidade espacial desta quantidade não for adequada, será gerado uma retração não homogênea do corpo cerâmico durante a queima, causando uma não conformidade dimensional, como formas irregulares, flexão e lado não constante comprimento. Além disso, a resistência mecânica das placas cerâmicas pós-prensagem e queimadas é proporcional à densidade aparente (REVEL, 2007).

Tabela 7 - Resultados das propriedades tecnológicas: densidade aparente (ρ_{ap}), resistência mecânica (RMF), retração linear de queima (RQ), absorção de água (AA), índice de piroplasticidade (IP).

Formulação	Após-prensagem		Após-queima				
	ρ_{ap} g/cm ³	RMF MPa	RQ %	ρ_{ap} g/cm ³	RMF MPa	AA %	IP mm
F1	1,91±0,00235	10,30	6,62±0,11	2,31±0,00682	57,09	2,38±0,04	2,48±0,21
F2	1,82±0,00838	7,35	8,26±0,05	2,34±0,00888	72,07	0,01±0,00	3,61±0,79
F3	1,91±0,00255	15,96	7,68±0,11	2,32±0,00235	63,68	0,11±0,01	2,06±0,38
F4	1,89±0,002	9,44	7,66±0,48	2,33±0,00415	62,79	0,07±0,02	2,60±0,51
F5	1,90±0,00152	14,83	7,26±0,05	2,28±0,00767	60,18	0,87±0,14	2,14±0,36
F6	1,89±0,00071	12,14	7,44±0,05	2,32±0,00643	65,61	0,03±0,01	2,72±0,44
F7	1,90±0,00182	11,74	7,34±0,05	2,33±0,013	63,28	0,08±0,02	2,52±0,57
F8	1,91±0,01143	13,57	6,96±0,05	2,32±0,00992	61,75	0,55±0,08	2,26±0,44
F9	1,82±0,00512	7,76	8,12±0,08	2,33±0,01236	69,11	0,04±0,01	3,22±0,72
F10	1,89±0,00415	13,29	7,40±0,00	2,31±0,00534	62,60	0,06±0,01	2,92±0,58

Fonte: Autor (2021)

O porcelanato representa uma das cerâmicas mais complexas, devido à natureza químico-mineral das matérias primas utilizadas e os fenômenos que ocorrem durante a sinterização, que irá determinar a qualidade do material através das suas propriedades tecnológicas (CARBAJAL *et al.*, 2007; LEONELLI *et al.*, 2001; SOUZA; SANCHEZ; HOLANDA, 2002). Para validar os resultados, esses foram analisados estatisticamente.

5.2.2.1 Densidade aparente a seco

A análise de variância (ANOVA) para o ensaio de densidade aparente a seco é apresentado na Tabela 8. Em destaque na cor vermelha, ilustram os modelos com confiabilidade estatística >95% (valor- $p < 0,05$). O modelo linear apresentou maior F-valor, implicando maior significância.

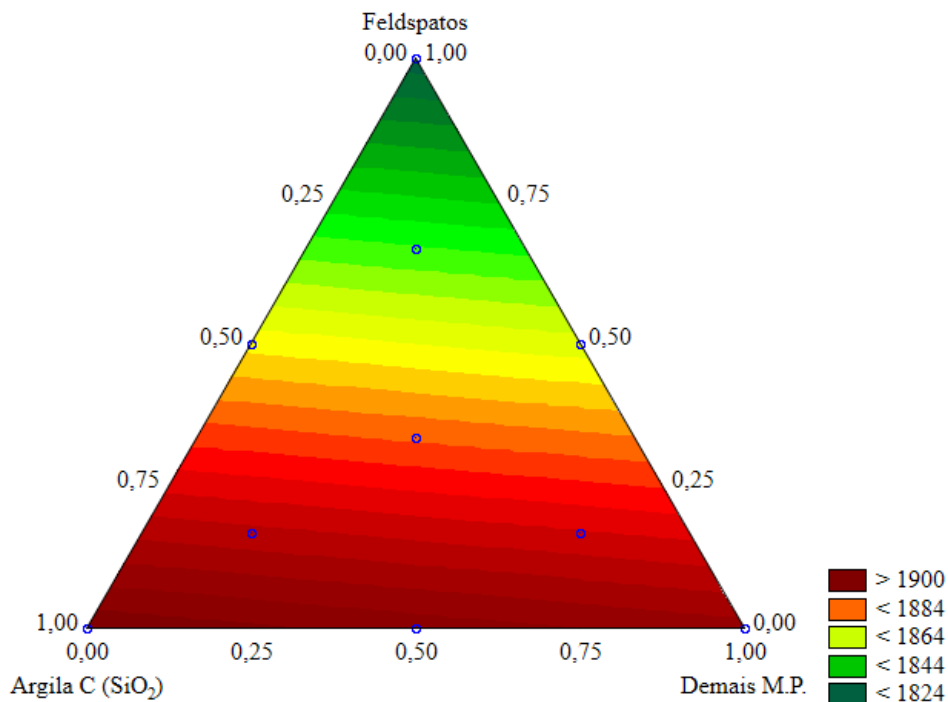
Tabela 8 - Análise de variância (ANOVA) para o teste de densidade aparente a seco.

modelo	Efeito			Erro			F	p	R ²	R ² ajustado
	SQ	v	MQ	SQ	v	MQ				
Linear	43492,87	2	21746,43	14703,13	47	312,83	69,51	< 0,00001	0,75	0,74
Quadrático	2502,10	3	834,03	12201,03	44	277,29	3,01	0,04	0,79	0,77
Cubico especial	361,99	1	361,99	11839,04	43	275,33	1,31	0,26	0,80	0,77
Cubico	6987,53	2	3493,76	4851,51	41	118,33	29,53	0,00	0,92	0,90
Total ajustado	58196,00	49	1187,67							

SQ: Soma dos Quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias Quadráticas; F: F-valor; p: p-valor; R²: Ajuste.

Fonte: Autor (2021)

Figura 15 - Superfície de resposta para o teste de densidade aparente a seco.



Fonte: Autor (2021)

A superfície de resposta para o teste de densidade aparente a seco (Figura 15) ilustra que os vértices com a Argila C (rica em sílica) e demais matérias primas apresentaram maior

densidade a seco. Esse fator está relacionado a presença de argilominerais na constituição desse vértices, onde são responsáveis, por meio da plasticidade, de compactação e conformação durante o processo de prensagem (FIGUEIRA *et al.*, 2009). A Equação 11 serve como equação de ajuste para o modelo linear desenvolvido para o teste de densidade aparente a seco.

$$\rho_{aps} = 1919,13 \times A + 1909,6 \times B + 1821,47 \times C \quad (11)$$

Onde:

ρ_{aps} = densidade aparente a seco (g/ cm³);

A = Argila C (SiO₂);

B = Demais matérias primas;

C = Feldspatos.

5.2.2.2 Resistência mecânica a seco

A Tabela 9 apresenta os valores da análise de variância (ANOVA) para o ensaio de resistência mecânica a seco, e com base no p-valor o modelo linear apresenta melhor confiabilidade estatística (>95%), sendo o modelo escolhido. A superfície de resposta (Figura 16) ilustra que a resistência a verde dos argilominerais foi praticamente o dobro do vértice dos feldspatos, que não apresentam plasticidade (menor fator de empacotamento). A equação de ajuste para o modelo linear selecionado para o ensaio, é apresentado pela Equação 12.

Tabela 9 - Análise de variância (ANOVA) para o teste de resistência mecânica a seco.

modelo	Efeito			Erro			F	p	R ²	R ² ajustado
	SQ	v	MQ	SQ	v	MQ				
Linear	66,00	2	33,00	9,64	7	1,38	23,96	0,00074	0,87	0,84
Quadrático	2,05	3	0,68	7,59	4	1,90	0,36	0,78	0,90	0,77
Cubico especial	0,51	1	0,51	7,07	3	2,36	0,22	0,67	0,91	0,72
Cubico	6,98	2	3,49	3,49	1	0,09	37,28	0,12	0,99	0,99
Total ajustado	75,64	9	8,49							

SQ: Soma dos Quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias Quadráticas; F: F-valor; p: p-valor; R²: Ajuste.

Fonte: Autor (2021)

$$RMFs = 11,71 \times A + 16,29 \times B + 6,91 \times C \quad (12)$$

Onde:

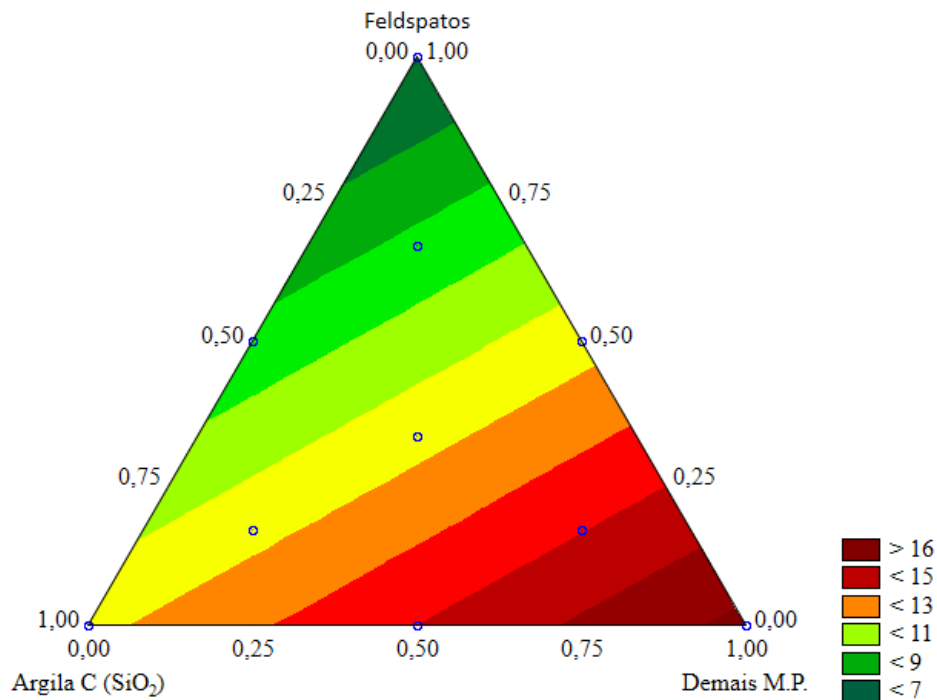
$RMFs$ = resistência mecânica a seco (MPa);

A = Argila C (SiO_2);

B = Demais matérias primas;

C = Feldspatos.

Figura 16 - Superfície de resposta para o teste de resistência mecânica a seco.



Fonte: Autor (2021)

5.2.2.3 Retração térmica linear

Para a análise de variância (ANOVA) da retração térmica linear de queima das formulações desenvolvidas (Tabela 10), observou-se confiabilidade estatística superior a 95% e maior significância (F-valor) para o modelo linear, adotado para esse teste.

A superfície de resposta referente ao teste de retração térmica linear de queima, ilustrado na Figura 17, apresenta maior retração na área sob influência dos feldspatos, tendo em vista a presença de fundentes, o que ocasiona a formação de fase líquida, que implica no preenchimento dos poros, aumentando assim a retração do corpo cerâmico, refletindo em maior densidade e menor absorção de água (CONTARTESI; MELCHIADES; BOSCHI, 2019;

PICCOLO *et al.*, 2022). Já a área com a presença da argila rica em sílica apresentou menor contração, muito possivelmente pela presença mais elevada de quartzo livre e caulinita, que atuam como mais refratariedade. A equação de ajuste para o modelo linear selecionado para esse ensaio, é apresentado pela Equação 13.

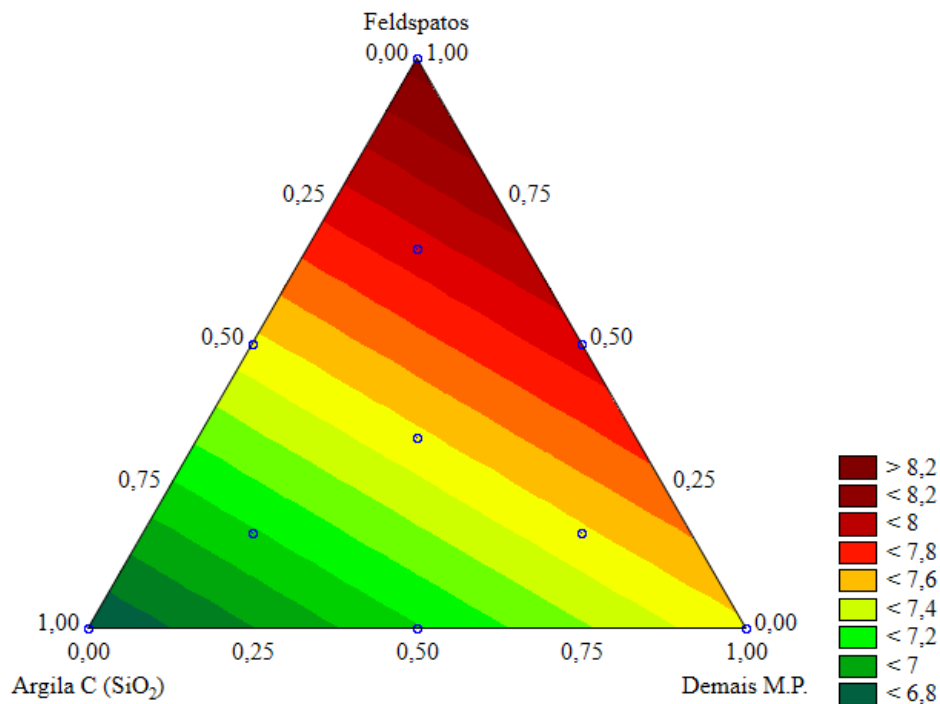
Tabela 10 - Análise de variância (ANOVA) para o teste de retração térmica linear de queima.

modelo	Efeito			Erro			F	p	R ²	R ² ajustado
	SQ	v	MQ	SQ	v	MQ				
Linear	8,89	2	4,45	3,08	47	0,07	67,81	< 0,00001	0,74	0,73
Quadrático	1,26	3	0,42	1,82	44	0,04	10,13	0,00003	0,85	0,83
Cubico especial	0,01	1	0,01	1,82	43	0,04	0,14	0,71	0,85	0,83
Cubico	0,66	2	0,33	1,15	41	0,03	11,78	0,00009	0,90	0,88
Total ajustado	11,98	49	0,24							

SQ: Soma dos Quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias Quadráticas; F: F-valor; p: p-valor; R²: Ajuste.

Fonte: Autor (2021)

Figura 17 - Superfície de resposta para o teste de retração térmica linear de queima.



Fonte: Autor (2021)

$$RQ = 6,70 \times A + 7,48 \times B + 8,24 \times C \quad (13)$$

Onde:

RQ = retração térmica linear de queima (%);

A = Argila C (SiO_2);

B = Demais matérias primas;

C = Feldspatos.

5.2.2.4 Densidade aparente pós-queima

A Tabela 11 apresenta os valores para a análise de variância (ANOVA) para o teste de densidade aparente pós-queima, do qual apresenta o modelo cúbico especial como tendo confiabilidade estatística ($p\text{-valor} < 0,05$), maior F-valor (significância).

A superfície resposta para o teste de densidade aparente após queima é ilustrado na Figura 18, onde é possível observar maior densificação na área com presença dos feldspatos, muito devido a presença de fundentes como já citado anteriormente. A Equação 14 apresenta a equação de ajuste.

Tabela 11 - Análise de variância (ANOVA) para o teste de densidade aparente após queima.

modelo	Efeito		Erro			F	p	R ²	R ² ajustado	
	SQ	v	MQ	SQ	v					MQ
Linear	7107,80	2	3553,90	9128,70	47	194,23	18,30	< 0,00001	0,44	0,41
Quadrático	3277,37	3	1092,46	5851,33	44	132,98	8,21	0,000188	0,64	0,60
Cubico especial	2899,33	1	2899,33	2952,00	43	68,65	42,23	< 0,00001	0,82	0,79
Cubico	163,31	2	81,66	2788,69	41	68,02	1,20	0,311403	0,83	0,79
Total ajustado	16236,50	49	331,36							

SQ: Soma dos Quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias Quadráticas; F: F-valor; p: p-valor; R²: Ajuste.

Fonte: Autor (2022)

$$\rho_{apQ} = 2315,33 \times A + 2320,58 \times B + 2342,58 \times C - 153,79 \times A \times B - 9,79 \times A \times C - 62,48 \times B \times C + 772,52 \times A \times B \times C \quad (14)$$

Onde:

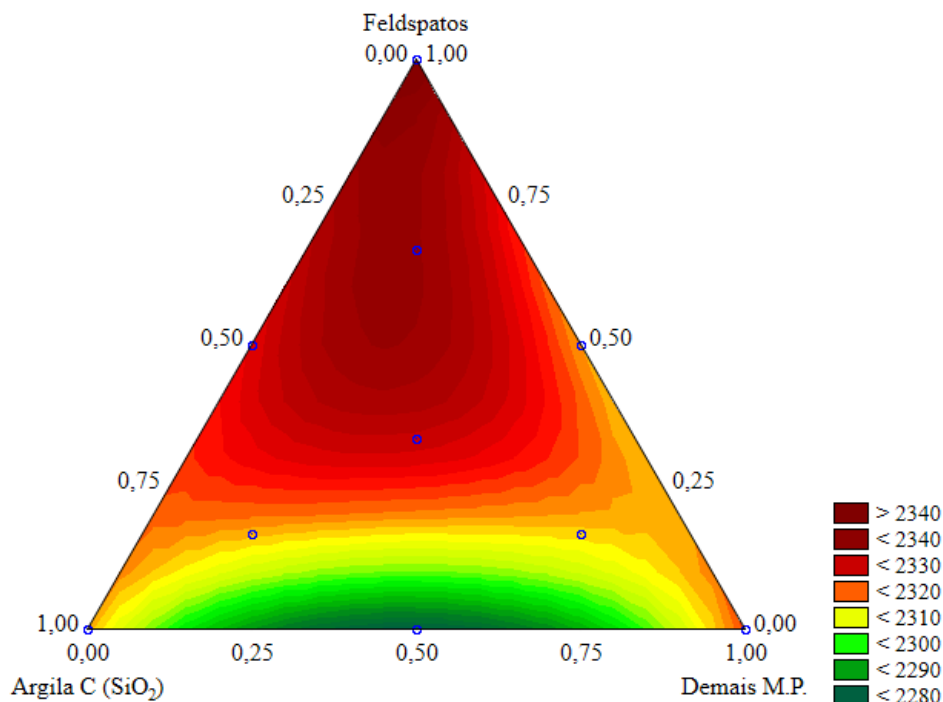
ρ_{apQ} = densidade aparente pós-queima (g/cm^3);

A = Argila C (SiO_2);

B = Demais matérias primas;

C = Feldspatos.

Figura 18 - Superfície de resposta para o teste de densidade aparente pós-queima.



Fonte: Autor (2022)

5.2.2.5 Absorção de água

A Tabela 12 apresenta que por meio da análise de variância (ANOVA), o modelo quadrático apresentou maior confiabilidade (p -valor $<0,05$) e maior significância (F -valor). A absorção de água está diretamente relacionada à porosidade aberta (ANDREOLA *et al.*, 2013), e é possível observar por meio da superfície de resposta (Figura 19), que a área com influência da argila C teve um acréscimo significativo, excedendo os limites estabelecidos para porcelanato ($>0,5\%$), mostrando que SiO_2 pode ter influenciado na formação de poros. A Equação 15, é a equação de ajuste para o ensaio de absorção de água.

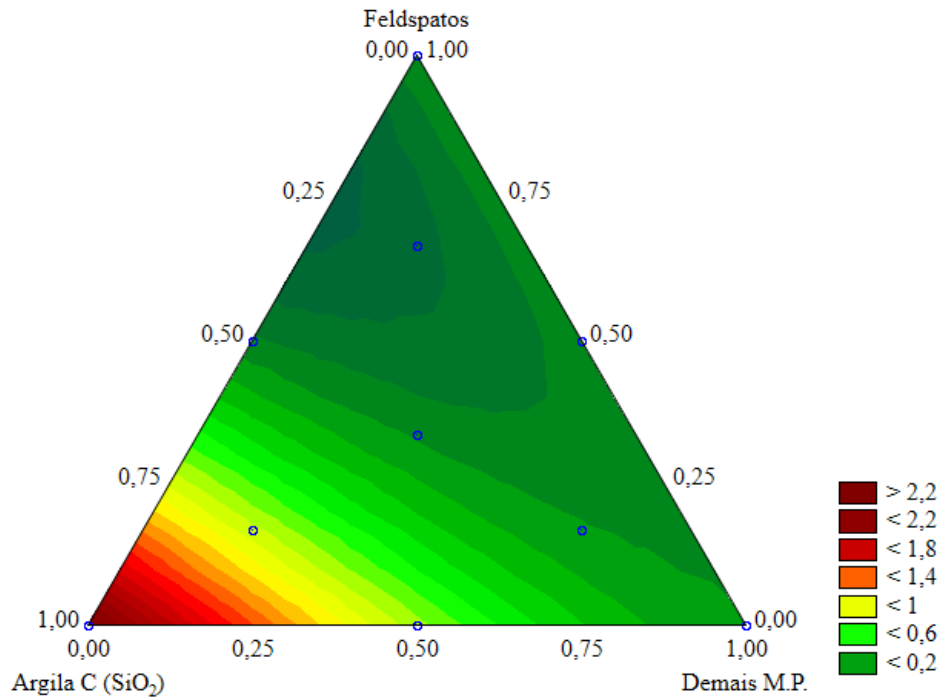
Tabela 12 - Análise de variância (ANOVA) para o teste de absorção de água.

modelo	Efeito			Erro			F	p	R ²	R ² ajustado
	SQ	v	MQ	SQ	v	MQ				
Linear	17,76	2	8,88	7,31	47	0,16	57,07	< 0,00001	0,70	0,70
Quadrático	6,48	3	2,16	0,83	44	0,02	113,43	< 0,00001	0,97	0,96
Cubico especial	0,05	1	0,05	0,79	43	0,02	2,83	0,099	0,97	0,96
Cubico	0,63	2	0,32	0,15	41	0,004	84,60	< 0,00001	0,99	0,99
Total ajustado	25,08	49	0,51							

SQ: Soma dos Quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias Quadráticas; F: F-valor; p: p-valor; R²: Ajuste.

Fonte: Autor (2021)

Figura 19 - Superfície de resposta para o teste de absorção de água.



Fonte: Autor (2021)

$$AA = 2,31 \times A + 0,11 \times B + 0,09 \times C - 1,86 \times A \times B - 4,71 \times A \times C - 0,19 \times B \times C \quad (15)$$

Onde:

AA= absorção de água (%);

A= Argila C (SiO₂);

B = Demais matérias primas;

C= Feldspatos.

5.2.2.6 Resistência mecânica à flexão pós-queima

A análise de variância (ANOVA) para o teste de resistência mecânica à flexão pós-queima é ilustrado na Tabela 13, e com base no p-valor o modelo linear apresenta melhor confiabilidade estatística (>95%), sendo o modelo escolhido.

A superfície de resposta para a resistência mecânica após-queima (Figura 20) ilustra um comportamento associado aos outros parâmetros testados. Durante a queima, com a

densificação da peça, há a tendência que aumente a resistência mecânica do corpo cerâmico (OWOEYE *et al.*, 2019). A Equação 16, é utilizada para ajuste.

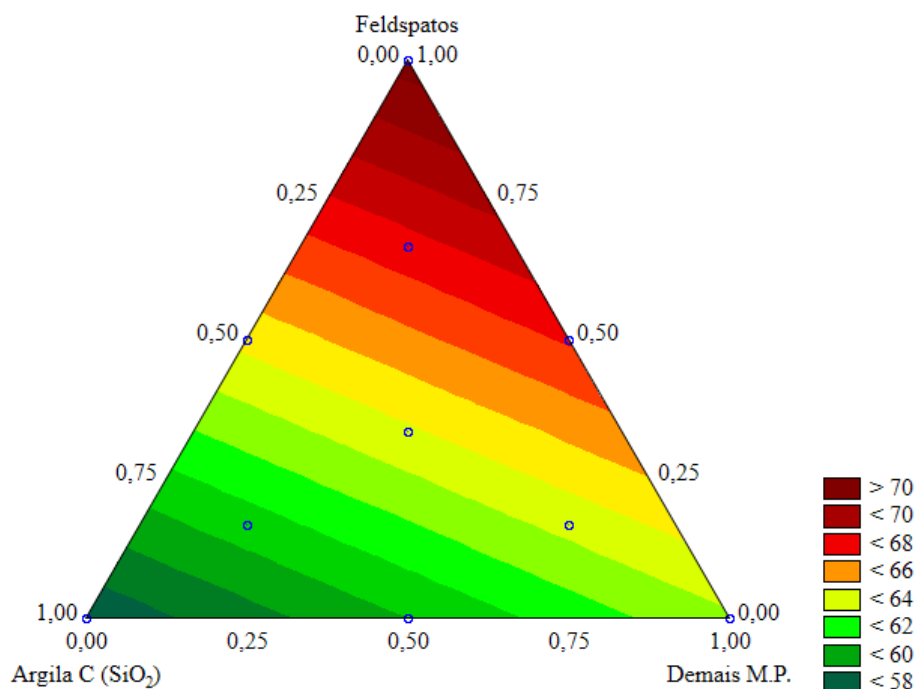
Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) para o teste de resistência mecânica à flexão pós-queima.

modelo	Efeito		Erro			F	p	R ²	R ² ajustado	
	SQ	v	MQ	SQ	v				MQ	
Linear	154,57	2	77,29	10,37	7	1,48	0,00006	0,94	0,92	
Quadrático	2,65	3	0,88	7,71	4	1,93	0,46	0,95	0,89	
Cubico especial	1,78	1	1,79	5,93	3	1,98	0,90	0,96	0,89	
Cubico	3,71	2	1,86	2,21	1	2,21	0,84	0,98	0,88	
Total ajustado	164,94	9	18,33							

SQ: Soma dos Quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias Quadráticas; F: F-valor; p: p-valor; R²: Ajuste.

Fonte: Autor (2021)

Figura 20 - Superfície de resposta para o de resistência mecânica à flexão pós-queima.



Fonte: Autor (2021)

$$RMFq = 57,19 \times A + 62,81 \times B + 71,44 \times C \quad (16)$$

Onde:

$RMFq$ = resistência mecânica à flexão após queima (MPa);

A = Argila C (SiO_2);

B = Demais matérias primas;

C = Feldspatos.

5.2.2.7 Deformação piropoplástica

A Tabela 14 ilustra a análise de variância (ANOVA) para o índice de piropoplástico das amostras estudadas. O modelo linear foi escolhido por estar dentro confiabilidade estatística.

O índice piropoplástico (Figura 21) ilustra que o vértice com maior teor de feldspatos apresenta maior deformação de piropoplástico. Isto ocorre, pois os feldspatos são ricos em óxidos alcalinos, que contribuem para a formação de fase líquida de baixa viscosidade em temperaturas de trabalho de porcelanatos. Essa formação de fase líquida de baixa viscosidade em placas cerâmicas durante a queima, são responsáveis pela deformação piropoplástica. (LOCKS *et al.*, 2021). Os outros vértices apresentaram menor índice piropoplástico, onde as argilas tendem a ajudar na estabilidade, pois o quartzo em sua forma livre (sílica livre) é abundante na argila, assim como a caulinita, ambas aumentam a refratariedade da matéria prima, minimizando os problemas de piropoplástico (COMIN *et al.*, 2021b). A Equação 17, é utilizada para ajuste.

Tabela 14 - Análise de variância (ANOVA) para o teste de deformação piropoplástica.

modelo	Efeito			Erro			F	p	R ²	R ² ajustado
	SQ	v	MQ	SQ	v	MQ				
Linear	8,10	2	4,05	13,56	47	0,29	14,05	0,00002	0,38	0,35
Quadrático	0,55	3	0,18	13,00	44	0,29	0,62	0,60	0,40	0,33
Cubico especial	0,25	1	0,25	12,75	43	0,29	0,85	0,36	0,41	0,33
Cubico	1,18	2	0,59	11,57	41	0,28	2,09	0,14	0,46	0,36
Total ajustado	21,66	49	0,44							

SQ: Soma dos Quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias Quadráticas; F: F-valor; p: p-valor; R²: Ajuste.

Fonte: Autor (2021)

$$IP = 2,24 \times A + 2,22 \times B + 3,50 \times C \quad (17)$$

Onde:

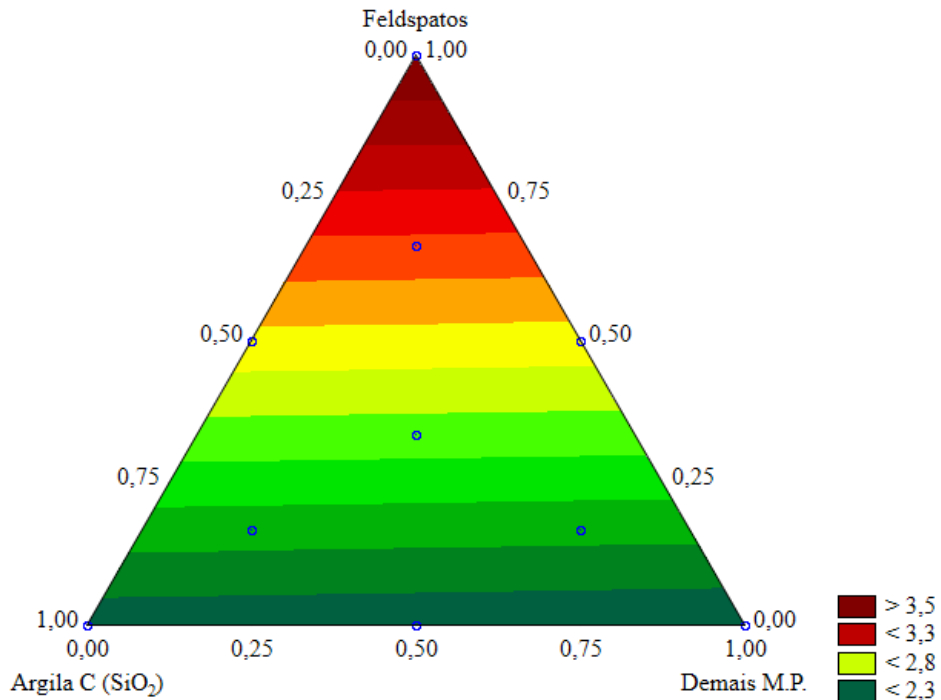
IP= índice de deformação piropoplástica (mm);

A= Argila C (SiO₂);

B = Demais matérias primas;

C= Feldspatos.

Figura 21 - Superfície de resposta para o de deformação pirolástica.

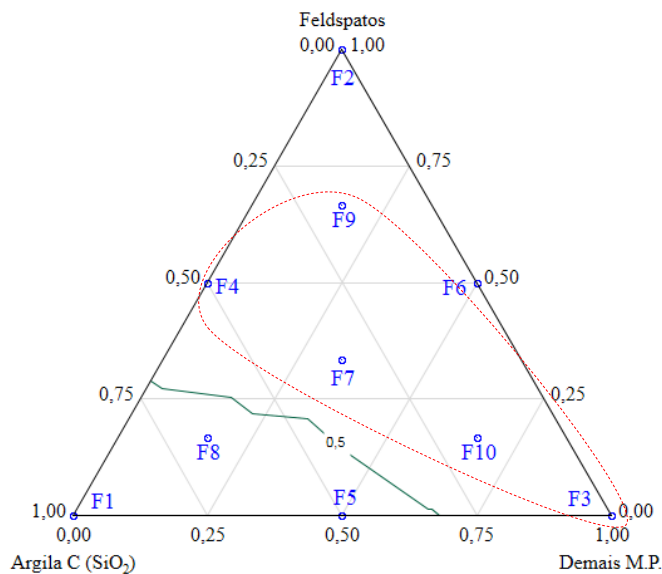


Fonte: Autor (2021)

5.3 ANÁLISE DAS FORMULAÇÕES SELECIONADAS

A Figura 22 ilustra o diagrama triaxial estudado, com o limite de absorção de água, que exclui as formulações com teores superiores a 0,5% (F1, F5 e F8).

Figura 22 - Diagrama triaxial com delimitação da área selecionada.



Fonte: Autor (2021)

As formulações F2, F3 e F6 que possuem teores de Argila C iguais, tornam-nas pouco relevantes investiga-las analiticamente, sendo selecionada apenas F3, por apresentar menor teor de feldspatos, e estar dentro da faixa de retração pós-queima (~7,6%) de F4, F7 e F10, que foram selecionadas. A formulação F9 também foi selecionada, para ser um extremo de aplicabilidade de feldspatos. Essas formulações foram analisadas quanto ao comportamento químico, mineralógico, térmico, estrutural e microestrutural.

5.3.1 Análise química

A Tabela 15 e Tabela 16 ilustram os teores da composição química das amostras selecionadas, cruas e queimadas respectivamente. Observava-se variação mais significativa no CO₂, devido a fenômenos térmicos que ocasionam sua perda durante a queima, caracterizando-o como óxido volátil.

Tabela 15 - Composições químicas (% massa) das formulações escolhidas, cruas, obtidas por fluorescência de raios-X.

Formulações	Óxidos (%)								
	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	CO ₂
F3	64,4	1,4	20,4	1,6	1,8	2,2	2,7	0,3	5,1
F4	69,0	0,8	17,7	1,8	1,3	2,5	3,2	0,3	3,4
F7	67,4	0,9	18,4	1,8	1,5	2,4	3,0	0,3	4,2
F9	67,9	0,9	18,0	1,6	1,4	2,9	3,2	0,3	3,7
F10	66,3	1,1	19,3	1,7	1,6	2,4	2,9	0,3	4,5

Fonte: Autor (2021)

Tabela 16 - Composições químicas (% massa) das formulações escolhidas, queimadas, obtidas por fluorescência de raios-X.

Formulações	Óxidos (%)								
	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	CO ₂
F3	68,3	1,2	20,5	2,0	2,0	2,7	3,0	0,3	0,0
F4	71,0	0,8	18,2	2,1	1,3	3,0	3,2	0,3	0,0
F7	70,2	0,9	18,8	2,0	1,6	2,8	3,2	0,3	0,0
F9	70,3	0,8	18,4	1,9	1,5	3,1	3,4	0,3	0,0
F10	69,3	1,1	19,7	2,0	1,7	2,8	3,0	0,3	0,0

Fonte: Autor (2021)

A presença da alumina (Al₂O₃) está associada a refratariedade do material, que auxilia na minimização do efeito da piroplasticidade no corpo cerâmico (BERNARDIN *et al.*, 2006). A soma dos óxidos SiO₂+Al₂O₃ ficou na faixa de ~85%, valores próximos comumente

encontrados na literatura para produção de porcelanato (RAIMONDO *et al.*, 2009; ZANELLI *et al.*, 2011). Esses óxidos também estão associados na produção de mulita durante o tratamento térmico, que afere maior resistência a esses materiais (MARTÍN-MÁRQUEZ; RINCÓN; ROMERO, 2010; ROMERO; MARTÍN-MÁRQUEZ; RINCÓN, 2006).

É possível observar na Tabela 17 a razão entre SiO₂ e Al₂O₃, Na₂O e K₂O e também a razão da soma de SiO₂ + Al₂O₃ e Na₂O + K₂O. Estudos propuseram que as relações de Na₂O/K₂O e SiO₂/Al₂O₃ afetaram a viscosidade do sistema, bem como a deformação piropiástica de corpos de porcelanas. Além disso, a quantidade de deformação reduz significativamente, se as razões de Na₂O/K₂O e SiO₂/Al₂O₃ fossem 4 e 5, respectivamente (DENG *et al.*, 2015; TUNÇEL; ÖZEL, 2012).

Segundo Tamsu; Vedat Bayrak e Ozdemir, (2013), há um efeito na relação Na₂O/K₂O na viscosidade das massas cerâmicas, onde à medida que a proporção aumenta, a viscosidade diminui. Em paralelo a isso, a formação de fases líquidas mais viscosas contribui para a redução das deformações piropiásticas (DOS SANTOS *et al.*, 2019).

Tabela 17 - Razão entre os óxidos das formulações escolhidas.

Formulações	Razões dos óxidos		
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/K ₂ O	(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)/(Na ₂ O+K ₂ O)
F3	3,16	0,81	17,31
F4	3,90	0,78	15,21
F7	3,66	0,80	15,89
F9	3,77	0,91	14,08
F10	3,44	0,83	16,15

Fonte: Autor (2022)

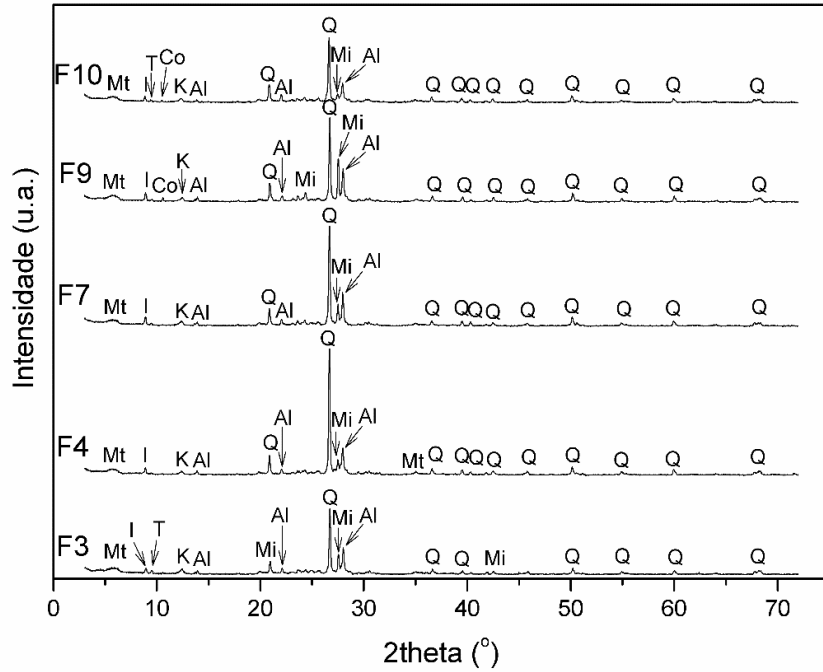
5.3.2 Análise mineralógica

A Figura 23 e Figura 24 ilustra os difratogramas de raios-X para as formulações selecionadas das amostras cruas e queimadas, respectivamente.

Todas as formulações estudadas apresentaram similaridade nas fases cristalinas apresentadas. Para as amostras cruas, as fases reveladas foram o quartzo (SiO₂ - 00-046-1045), entre os argilominerais (filossilicatos) foram encontradas esmectitas, na forma do argilomineral montmorilonita ((Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂·xH₂O - 00-003-0010), caulinita (Al₂(Si₂O₅)(OH)₄ - 01-089-6538) e ilita/muscovita (KA_{1.20}(Si₃Al)_{0.975}O₁₀((OH)_{1.72}O_{0.28}) - 01-089-5401), na categoria dos silicatos foi observado talco (Mg₃(OH)₂Si₄O₁₀ - 01-083-1768), já entre os ciclossilicatos, encontrou-se a cordierita provavelmente devido ao recipiente utilizado

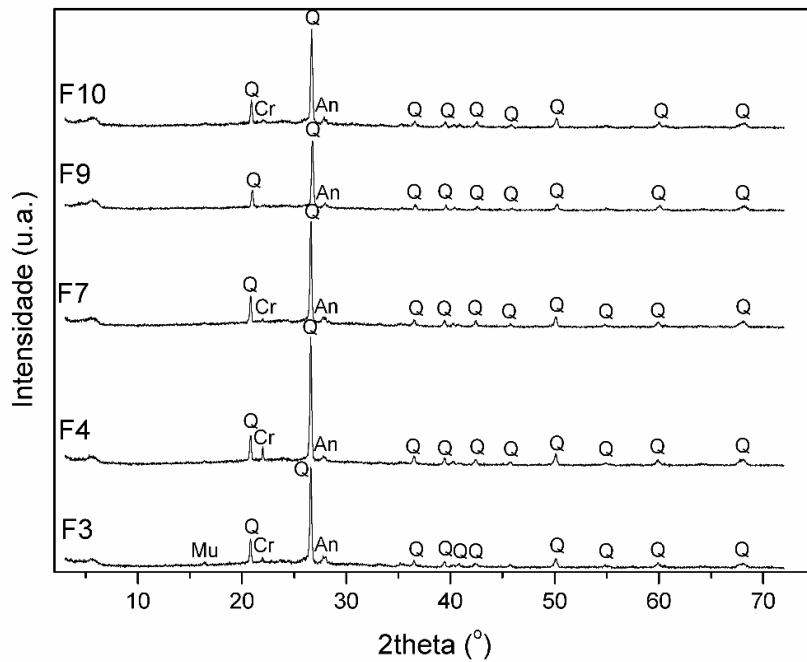
($Mg_2Si_5Al_4O_{18}$ - 01-089-1487) e por fim, na categoria dos feldspatos, encontrou-se as fases microclínio ($KAlSi_3O_8$ - 00-019-0932) e albíta ($Na(AlSi_3O_8)$ - 01-089-6423).

Figura 23 - Difratoograma de raios-X a cru das amostras selecionadas.



Q: Quartzo; Mt: Montmorilonita; I: Ilita; K: Caulinita; T: Talco; Co: Cordierita; Mi: Microclínio; Al: Albíta.
 Fonte: Autor (2022)

Figura 24 - Difratoograma de raios-X pós-queima das amostras selecionadas.



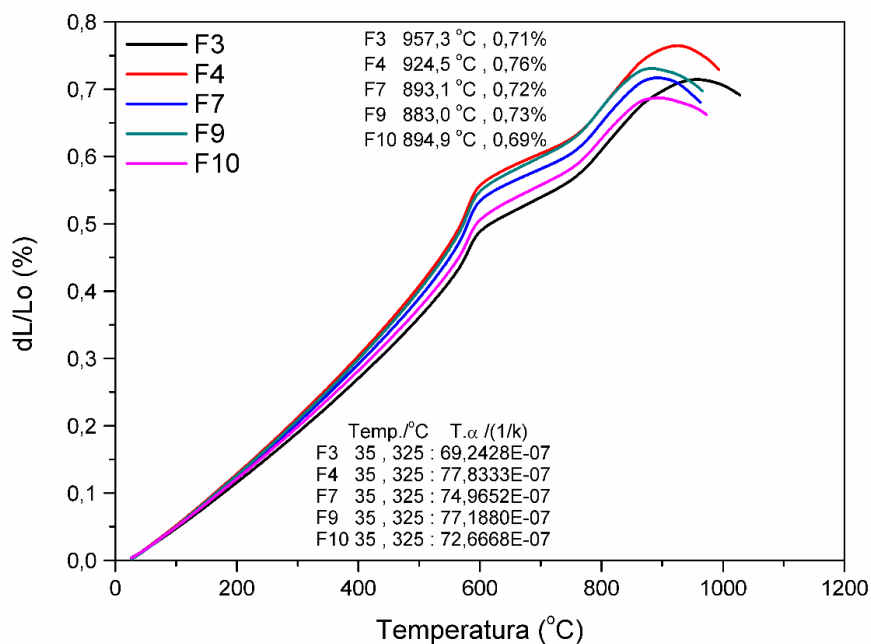
Q: Quartzo; Cr: Cristobalita; Mu: Mulita; An: Anortita.
 Fonte: Autor (2022)

Após a queima, diante dos fenômenos térmicos, algumas fases deixaram de ser identificadas. A cordierita é considerada refratária, porém ficou abaixo da resolução do equipamento. Os argilominerais, passam pelo processo de desidroxilação, comum no processo cerâmico. Portanto, as fases identificadas após a queima, foi o quartzo (SiO_2 - 00-046-1045), a cristobalita (SiO_2 - 00-039-1425) que é um polimorfismo do quartzo acarretado pelo tratamento térmico a altas temperaturas, a muita ($\text{Al}_{4,868}\text{Si}_{1,132}\text{O}_{9,566}$ - 01-079-1452), acarretada pela transformação da alumina e da sílica a temperaturas próximas a 1000 °C, e por fim, foi identificada a fase de anortita ($(\text{Ca}_{0,96}\text{Na}_{0,04})(\text{Al}_{1,96}\text{Si}_{0,04})\text{Si}_2\text{O}_8$ - 01-089-1464). Essas novas fases foram identificadas em estudos, como de Tarhan (2019), de Noni *et al.* (2010), Martín-Márquez *et al.* (2009) e Jordán *et al.* (1999) por exemplo.

5.3.3 Análise térmica

Por meio do ensaio de dilatométrie (Figura 25), é possível observar o comportamento das amostras em função da temperatura. As formulações estudadas apresentaram uma expansão regular a partir da temperatura ambiente, e devido à similaridade das misturas, houve pouca diferença nos fenômenos encontrados. Aproximadamente em ~570 °C ilustra uma maior expansão, ocasionado possivelmente pela transição de fase do quartzo- α para quartzo- β (BEDDIAR *et al.*, 2018).

Figura 25 - Análise das curvas dilatométricas das amostras selecionadas.



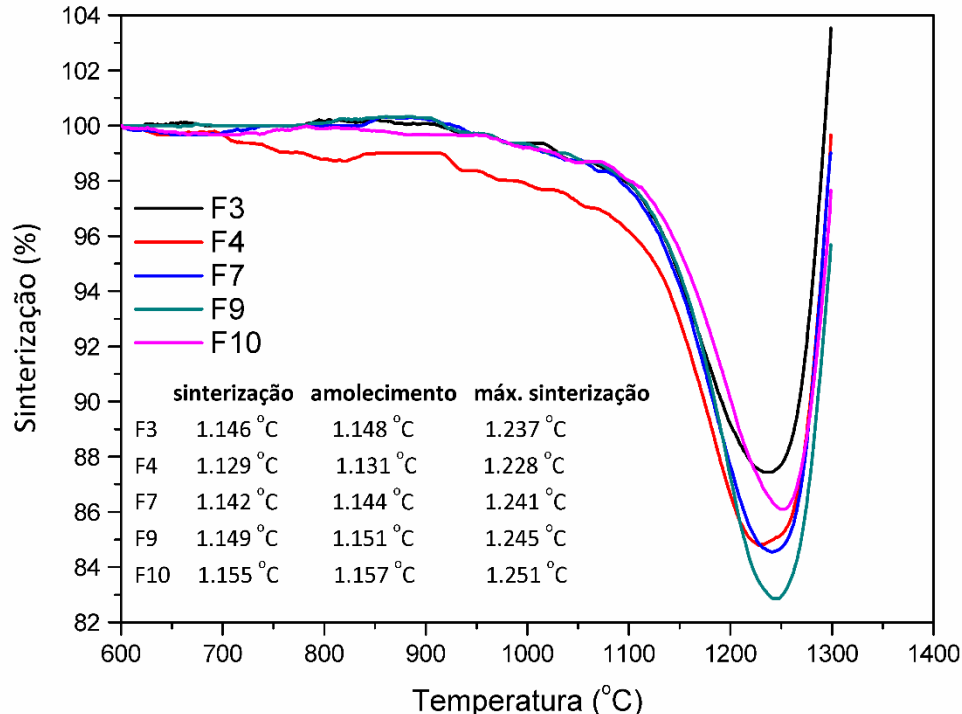
Fonte: Autor (2022)

Outro ponto que o gráfico ilustra, é a máxima expansão, sendo F4 a formulação com maior dilatação (0,76%) a 924,5 °C, seguido por F9 (0,73% a 883,0 °C), posteriormente F7 (0,72% a 893,1 °C), tendo F3 na sequência (0,71% a 957,3 °C) e por fim F10 (0,69% a 894,9 °C). Apesar da pequena variação (~0,07%) entre as amostras, foi possível observar maior influência dos feldspatos e da argila rica em sílica sob essa análise.

A Figura 26 ilustra as curvas, obtidos por dilatometria óptica. O ponto de fusão dos feldspatos depende da composição, especialmente do seu teor de óxido alcalino ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$). Tanto a quantidade total de óxidos alcalinos quanto a razão sódio-potássio ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$) influenciam o comportamento de fusão, misturas alcalinas fundem em temperaturas mais baixas do que suas formas puras (KAYACI, 2021).

O início da sinterização começa com F4 (1129 °C), depois F7 (1142 °C), F3 (1146 °C), F9 (1149 °C) e F10 (1155 °C). O amolecimento começa com F4 (1131 °C), depois F7 (1144 °C), F3 (1148 °C), F9 (1151 °C) e F10 (1157 °C), e máxima sinterização com F4 (1228 °C), seguido por F3 (1237 °C), F7 (1241 °C), F9 (1245 °C) e concluindo em F10 (1251 °C).

Figura 26 - Análise das curvas obtidas por dilatometria óptica das amostras selecionadas.



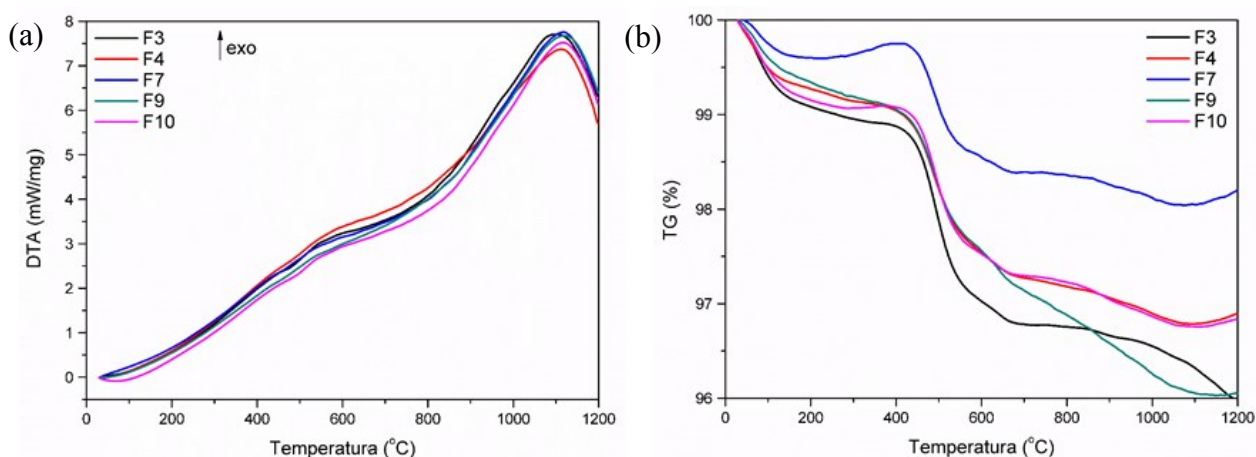
Fonte: Autor (2022)

A análise termogravimétrica é útil para observar reações minerais em temperaturas mais altas (COMIN *et al.*, 2021a), do qual mostra as perdas de massa correspondentes a água

livre e adsorvida, hidróxidos, hidroxilas de caulinita, CO₂ de carbonatos e nucleação de mulita (MENDONÇA *et al.*, 2012). Por outro lado, a análise térmica diferencial, por meio das alterações exotérmicas (ou endotérmicas), fornece dados sobre as transformações ocorridas durante o tratamento térmico, como transições vítreas, cristalização, fusão e sublimação (WIECINSKA, 2016).

Nas curvas de ATD/TG (Figura 27) das formulações selecionadas, inicialmente é possível observar que a F7 apresentou um diferente ângulo de partida da curva, muito provável que por apresentar menor umidade residual, mostram também que, até ~200°C, há perda de massa relacionada à perda de água adsorvida (ZOUAOU *et al.*, 2017). Na faixa de temperatura de 200-400°C, a perda de a massa estava relacionada com a desidroxilação do hidróxido e/ou decomposição da matéria orgânica (SOARES *et al.*, 2014). Em ~520°C, ocorreu desidroxilação de caulinita (FERREIRA *et al.*, 2012). Em ~560°C, ocorreu uma breve variação, podendo ser interpretado como um pequeno pico endotérmico, indicando quartzo e sua transformação estequiométrica (BEN SALAH *et al.*, 2018). A F3 mostrou certa estabilidade na perda de massa entre 700 e 900 °C, associado à decomposição do talco e argilominerais (RODRIGUES NETO; HOTZA; MORENO, 2014). O evento endotérmico apresentado em ~1100°C pode estar associado a fusão dos feldspatos (tendo em vista que os feldspatos sódicos e potássicos fundem a 1050 e 1150 °C, respectivamente (ALBUQUERQUE *et al.*, 2006).

Figura 27 - (a) Análise térmica diferencial (DTA) e (b) termogravimétrica (TG) das amostras selecionadas.



Fonte: Autor (2022)

5.3.4 Porosidade

A razão entre a densidade aparente e a densidade real resulta na porosidade total das amostras, e pode ser observada na Tabela 18 tanto para as amostras cruas quanto pós-queimas. A porosidade a cru, está associada ao empacotamento durante a prensagem (SOLDATI *et al.*, 2018). Ainda no estado verde, a porosidade se divide em intragranular e intergranular, sendo o primeiro, aglomerados de partículas primárias unidas entre si por ligações secundárias, dos quais apresentam uma certa quantidade de poros em seu volume, já o seguinte, ocorre durante o preenchimento das cavidades do molde pelos grânulos, que por mais eficaz que seja o empacotamento, gera inevitavelmente a formação de vazios entre os poros (ARANTES *et al.*, 2001). Com base nisso, as formulações escolhidas apresentaram uma diferença de 3,46% entre F9, que apresentou maior porosidade (31,90%) e F10, que apresentou menor porosidade (28,44%). Essas duas formulações apresentam mesmo teor de argila C, rica em sílica (14,58%), porém F10 apresenta maior teor das demais M.P. (rico em plastificantes) e F9 tem maior teor de feldspatos na sua formulação, o que pode estar associada a essa variação.

A textura porosa do porcelanato queimado é resultado da microestrutura verde do produto e do tratamento térmico adequado (AMORÓS *et al.*, 2007). Os poros gerados durante o processo de conformação são eliminados durante o processo de queima através da formação de fase líquida. A matéria prima mais importante responsável pela quantidade, natureza e características da fase líquida durante a sinterização e, conseqüentemente, a capacidade de uma composição em eliminar os poros na peça verde, é o feldspato (ALVES; MELCHIADES; BOSCHI, 2012). Nas amostras após-queima é possível observar que à medida que a quantidade de feldspatos é aumentada nas formulações, o teor de porosidade diminui.

Tabela 18 - Porosidade total das formulações escolhidas.

Formulações	F3	F4	F7	F9	F10
Porosidade (%)					
Cru	28,65	29,63	28,51	31,90	28,44
Pós-queima	8,79	7,85	7,96	7,52	8,77

Fonte: Autor (2022)

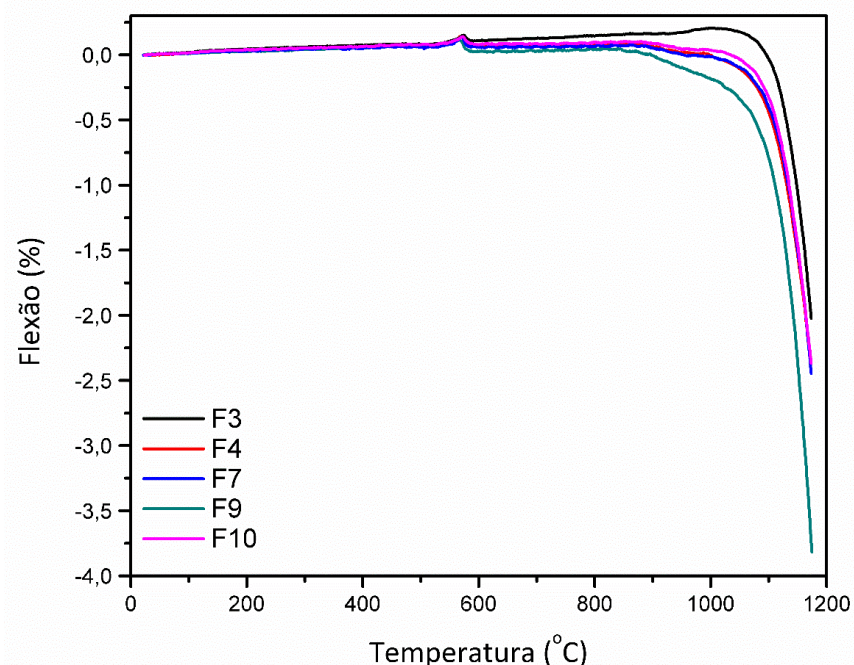
5.3.5 Fleximetria óptica

A Figura 28 mostra os resultados da fleximetria óptica das composições estudadas. A deformação piropástica ocorre quando, durante a queima, uma fase líquida viscosa é formada,

o que causa a formação de uma concavidade devido à gravidade. Este fenômeno é comum em produtos de alta vitrificação e, por isso, deve-se atentar para as deformações dos corpos cerâmicos (MELCHIADES *et al.*, 2014). Durante o resfriamento, o fluido formado solidifica e as dimensões do corpo tornam-se praticamente permanentes. Assim, a cristalização parcial da fase líquida poderia reduzir este efeito (LOCKS *et al.*, 2021).

A curva mostra uma deformação na reta em $\sim 600^{\circ}\text{C}$, que se deve a transição $\text{quartzo-}\alpha - \text{quartzo-}\beta$ que ocorre no corpo cerâmico (SIGHINOLFI, 2011). O ponto de flexão indica a temperatura onde a deformação é mais rápida (AYDIN; KUNDURACI; AKBAY, 2018). Para F9 a deformação se inicia $\sim 850^{\circ}\text{C}$, já as formulações F4, F7 e F10 apresentam comportamento similares, deformando a partir de $\sim 900^{\circ}\text{C}$. Já F3 apresenta uma leve expansão, uma possível transformação de fase antes de deformar ($\sim 1080^{\circ}\text{C}$). É possível observar que F9 apresentou máxima deformação próximo a 4%, tendo as formulações F4, F7 e F10 com deformação máxima de cerca de 2,5% ao final do teste, que teve a F3 com a menor deformação (2%). A Fleximetria refletiu os resultados encontrados em (mm) no índice de deformação piropelástica durante a caracterização das formulações.

Figura 28 - Fleximetria das amostras selecionadas.



Fonte: Autor (2022)

O aumento da flexão térmica, observado principalmente em F9, na Figura 28, está associado à presença elevada dos feldspatos, que formam fases líquidas. Já a menor

deformação, observada em F3, ocorre possivelmente devido ao menor teor de óxidos fundentes e a maior formação de fases cristalinas, mostrado na Figura 24 (MONTEDO; GUIDOLIN; OLIVEIRA, 2018).

6 CONCLUSÃO

O estudo preliminar na etapa inicial do trabalho permitiu identificar melhor as matérias primas para o estudo. A análise racional foi fundamental, possibilitou identificar e quantificar os minerais disponíveis, e possibilitou assim dividir as MP em: feldspatos, que forneceram a fundência auxiliando a formação da fase líquida, o quartzo (SiO_2) presente em todas as matérias primas e uma Argila rica desse mesmo óxido que favorece a estabilidade térmica, e as demais matérias primas (Blend) rica em argilas, caulim e talco.

Mediante a utilização do planejamento de misturas e limitando em 70% o uso do feldspato, ficou definido o diagrama triaxial em: Feldspatos – Argila Silicosa – Demais MP, e 10 formulações. A análise estatística permitiu a validação dos ensaios tecnológicos que ocorreu por meio da análise de variância (ANOVA), sempre buscando confiabilidade $>95\%$, o R^2 próximo a 1, e maior valor de F (significância estatística). Essa metodologia permitiu através da superfície resposta avaliar a tendência das formulações em cada vértice.

Foi observado através da superfície resposta grande influência da argila silicosa na densidade aparente pós-prensagem, isso devido ao comportamento plástico dessa argila. Esse comportamento se mostrou muito semelhante ao vértice com as demais matérias primas (Blend), carregado de argilominerais de característica granulométrica inicialmente mais finas que conferiu as formulações desse vértice eficácia quanto ao fator de empacotamento, concedendo melhores índices de resistência mecânica a seco.

Os feldspatos apresentaram maior influência na retração térmica e densidade aparente, exatamente em áreas de maior porosidade pós-prensagem. A análise química das formulações mostrou maiores níveis de feldspato potássico, mais robusto para formulação, com ponto de fusão mais elevado que favoreceu maior viscosidade ao sistema, agindo também como um formador de fase líquida, porém mais viscosa, contribuindo de forma positiva também a deformação pirolástica.

A superfície resposta mostrou grande influência da argila silicosa também na retração térmica, resistência mecânica e principalmente na absorção de água. Essa argila possui comportamento refratário com temperatura de sinterização mais elevado. Essas características foram determinantes pra fazer um refino nas formulações.

Através do planejamento de misturas foi identificado o vértice composicional com a melhor tendência a diminuir a deformação pirolástica, que permitiu em apenas uma rodada de formulações identificar também a melhor composição do *Blend* de matérias primas ser utilizado otimizando trabalhos futuros que busquem a redução da deformação pirolástica.

As formulações que não atenderam o requisito mínimo normativo pra ser considerado porcelanato, absorção de água \leq a 0,5%, e um padrão interno de no máximo 3 mm de índice pirolástico, foram desconsideradas. Outro ponto relevante foi a retração (~7,6%), as formulações F3, F4, F7 e F10 apresentaram potencialidade de real aplicação, as demais formulações acabaram não sendo relevante pra o estudo. A amostra F9 também foi interessante por representar o extremo de aplicação com maiores níveis de feldspato.

O comportamento químico e mineralógico mostrou que as formulações apresentam similaridade antes e após a sinterização, porém as análises térmicas mostram ser relevantes essas pequenas diferenças. Na superfície reposta a formulação F3 apresentou o melhor desempenho quanto a deformação pirolástica, provavelmente por estar no vértice com maiores níveis de argilominerais fonte de alumina (Al_2O_3), que agrega característica estruturante a formulação. A presença do talco também se mostra determinante, considerando que os argilominerais apresentam certa refratariedade, e o talco através dos eutéticos de baixo ponto de fusão, auxilia na formação da fase líquida garantindo a densificação necessária na temperatura utilizada, garantindo a resistência a pirolaticidade da formulação.

Por fim a metodologia de planejamento de misturas se mostrou uma ferramenta fundamental no estudo e desenvolvimentos de formulações não só redução da deformação pirolástica, mas também se houver a necessidade de ajustes referente a outras características da formulação como, retração, resistência e absorção.

Sugestão de trabalhos futuros

Com base no trabalho realizado e resultados obtidos sugerimos:

- Realizar o mesmo estudo aplicando gradientes de temperatura nas formulações, isso permitirá avaliar melhor o potencial da Argila C. no comportamento pirolástico.
- Aplicar o melhor Blend de matérias primas (F3) de forma que esse torne-se um dos vértices do diagrama triaxial e avaliar a influência em composições que busquem a redução do índice pirolástico.
- Utilizar a análise microestrutural pra identificar formação de fases que tenham auxiliado em um melhor índice de deformação pirolástica.

7 REFERÊNCIAS

ABAJO, M. F. **Manual sobre Fabricación de Baldosas, Tejas y Ladrillos**. Terrassa, España: Beralmar SA, 2000.

ABC. **Anuário Brasileiro de Cerâmica**. São Paulo, SP: Associação Brasileira de Cerâmica, 1979.

ABCERAM. **Informações técnicas - Definição e classificação**. Disponível em: <www.abceram.org.br/definicao-e-classificacao>. Acesso em: 4 ago. 2020.

ABNT. **NBR ISO 13006: Placas cerâmicas - Definições, classificação, características e marcação**, Rio de Janeiro - RJ: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2020a.

ABNT. **NBR ISO 10545-4: Placas cerâmicas - Determinação da carga de ruptura e módulo de resistência à flexão**, Rio de Janeiro - RJ: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2020b.

ALBUQUERQUE, F. R. et al. Processamento de cerâmicas reticuladas a partir de matérias-primas naturais. **Cerâmica**, v. 52, n. 322, p. 185–192, jun. 2006.

ALCÂNTARA, A. C. S. et al. Characterization of ceramic tiles prepared from two clays from Sergipe - Brazil. **Applied Clay Science**, v. 39, n. 3–4, p. 160–165, maio 2008.

ALVAREZ, J. **Alvenarias e Argamassas anteriores ao Império Romano**. 2º Congresso Nacional de Argamassas de Construção. **Anais...**Lisboa, Portugal: 2007

ALVES, H. J. et al. Porosidade Susceptível ao Manchamento em Porcelanato Polido. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 1, p. 21–26, 2009.

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**, v. 32, n. 10, p. 2095–2102, ago. 2012.

AMARA, A. BEN et al. “Jaune de Raqqada” et autres couleurs de céramiques glaçurées aghlabides de Tunisie (IXe-Xe siècles). **Revue d’Archéométrie**, v. 25, p. 179–186, 2001.

AMORÓS, J. L. et al. Evolution of the mechanical strength of industrially dried ceramic tiles during storage. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 1839–1845, 2003.

AMORÓS, J. L. et al. Effect of the green porous texture on porcelain tile properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 5, p. 2295–2301, jan. 2007.

ANDRADE, F. A.; AL-QURESHI, H. A.; HOTZA, D. Measuring the plasticity of clays: A review. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 1–2, p. 1–7, 2011.

ANDREOLA, F. et al. Technological properties of glass-ceramic tiles obtained using rice husk ash as silica precursor. **Ceramics International**, v. 39, n. 5, p. 5427–5435, jul. 2013.

ANFACER. **História da Cerâmica**. Disponível em: <<https://www.anfacer.org.br/historia-ceramica>>. Acesso em: 4 ago. 2020.

ANFACER. **Números do setor cerâmico**. Disponível em: <<https://www.anfacer.org.br/numeros-do-setor>>. Acesso em: 28 jul. 2020.

ARANTES, F. J. S. et al. O Manchamento e a Porosidade Fechada de Grês Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 3, p. 18–25, 2001.

ARCIFA, L.; BAGNERA, A. Palermo in the Ninth and Early Tenth Century: Ceramics as Archaeological Markers of Cultural Dynamics. In: ANDERSON, G. D.; FENWICK, C.; ROSSER-OWEN, M. (Eds.). . **The Aglabids and their Neighbors**. [s.l.] Brill, 2018. p. 382–404.

AYDIN, T.; KUNDURACI, N.; AKBAY, A. The effect of nepheline syenite addition on pyroplastic deformation of sanitarywares. **Science of Sintering**, v. 50, n. 1, p. 85–94, 2018.

AZEVEDO, A. R. G. et al. Influence of sintering temperature of a ceramic substrate in mortar adhesion for civil construction. **Journal of Building Engineering**, v. 19, n. January, p. 342–348, 2018.

BANNIER, E. et al. Delayed curvature and residual stresses in porcelain tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 493–501, 2013.

BANNIER, E. **Curvaturas diferidas en piezas de gres porcelánico**. Castellón - España: Universitat Jaume I, 2017.

BARALDI, L. World production and consumption of ceramic tiles. **Tile International**, v. 3, p. 42–49, 2017.

BARBOSA, D. S. et al. Controle e Automação na Indústria Cerâmica: Estudo de Caso na Fabricação de Porcelanato no Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 4, p. 23–30, 2008.

BARROS NETO, B. DE; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2a. ed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 1996.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. New York, NY, USA: Ed. Taylor & Francis Group LLC, 2003.

BAUCIA JR., J. A. et al. Estudo de fundentes alternativos para uso em formulações de porcelanato. **Cerâmica**, v. 56, n. 339, p. 262–272, jul. 2010.

BEDDIAR, L. et al. Thermal Transformation of Fired Clay Ceramics by Dilatometric

Analysis. **Acta Physica Polonica A**, v. 134, n. 1, p. 86–89, jul. 2018.

BEN SALAH, I. et al. Potential use of the lower cretaceous clay (Kef area, Northwestern Tunisia) as raw material to supply ceramic industry. **Applied Clay Science**, v. 161, n. April, p. 151–162, 2018.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LEGALY, G. (Eds.). . **Developments in Clay Science**. 1st. ed. London, UK: Elsevier B.V., 2006. v. 1p. 1–18.

BERNARDIN, A. M. et al. **La piroplasticidad del gres porcelánico**. IX Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. **Anais...Castellón - España: Qualicer**, 2006

BERNARDIN, A. M.; DE MEDEIROS, D. S.; RIELLA, H. G. Pyroplasticity in porcelain tiles. **Materials Science and Engineering A**, v. 427, n. 1–2, p. 316–319, 2006.

BIASINI, V. et al. Effect of talc and chlorite on sintering and technological behaviour of porcelain stoneware tiles. **Silicates Industriels**, v. 68, n. 5–6, p. 67–73, 2003.

BIFFI, G. **O grês porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego**. 3ª ed. Rio Claro - SP: Faenza Editrice do Brasil Ltda, 2002.

BOARETTO, E. et al. Radiocarbon dating of charcoal and bone collagen associated with early pottery at Yuchanyan Cave, Hunan Province, China. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 106, n. 24, p. 9595–9600, 16 jun. 2009.

BOVEA, M. D. et al. Environmental performance of ceramic tiles: Improvement proposals. **Materials and Design**, v. 31, n. 1, p. 35–41, 2010.

BRAGANÇA, S. R.; LENGLER, H. C. M.; BERGMANN, C. P. Spodumene-bearing rock as flux for triaxial ceramic bodies. **Advances in Applied Ceramics**, v. 110, n. 5, p. 293–300, 22 jul. 2011.

BRANDÃO, A. J. DE S.; GUERREIRO, C. C.; CORREIA, L. S. A Cerâmica Marajoara: Leituras e releituras imagéticas na Amazônia brasileira. **Revista Litteris**, v. 14, p. 1–25, 2014.

BRESCIANI, A.; SPINELLI, B. **Porcelain tile pyroplastic deformation during firing and post-firing variations of planarity**. CFI Ceramic Forum International. **Anais...Castellón - España: Qualicer**, 2012

BRESCIANI, A.; SPINELLI, B. Deformação Piroplástica em Porcelanato Durante a Queima e Variações de Planaridade Após a Queima. **Cerâmica Industrial**, v. 18, n. 4, p. 16–20, 2013.

BREUNIG, P. **Nok: African Sculpture in Archaeological Context**. Edição: Tr ed. [s.l.] Africa Magna Verlag, 2014.

BUCHTEL, A. M.; CARTY, W. M.; NOIROT, M. D. Pyroplastic Deformation Revisited. In: CARTY, W. M. (Ed.). **Whitewares and Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings**. Westerville, Ohio, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2004. v. 25p. 25–42.

BYBEE, G. M. et al. Pyroxene megacrysts in Proterozoic anorthosites: Implications for tectonic setting, magma source and magmatic processes at the Moho. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 389, p. 74–85, mar. 2014.

CAMPBELL, J. W. P.; PRYCE, W. **Brick: A World History**. 2nd. Ed. ed. [s.l.] Thames & Hudson, 2003.

CANTAVELLA, V. et al. **Delayed curvatures in porous ceramic wall tiles**. XI Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. **Anais...**Castellón - España: Qualicer, 2010

CARBAJAL, L. et al. Properties related phase evolution in porcelain ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13–15, p. 4065–4069, jan. 2007.

CARGNIN, M. et al. Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa. **Cerâmica**, v. 57, n. 344, p. 461–466, 2011.

CARGNIN, M. et al. Modeling and simulation of the effect of the firing curve on the linear shrinkage of ceramic materials: Laboratory scale and industrial scale. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 2, p. 433–443, jun. 2015.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. New York, NY, USA: Springer, 2013.

CARTY, W. M.; SENAPATI, U. Porcelain—Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 1, p. 3–20, 1998.

CASAGRANDE, M. C. et al. Reaproveitamento de Resíduos Sólidos Industriais: Processamento e Aplicações no Setor Cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 1/2, p. 34–42, 2008.

CASASOLA, R.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Glass – ceramic glazes for ceramic tiles: a review. **J Mater Sci**, v. 47, p. 553–582, 2012.

CHIN, C. L.; AHMAD, Z. A.; SOW, S. S. Relationship between the thermal behaviour of the clays and their mineralogical and chemical composition: Example of Ipoh, Kuala Rompin and Mersing (Malaysia). **Applied Clay Science**, v. 143, p. 327–335, jul. 2017.

COELHO, C.; ROQUEIRO, N.; HOTZA, D. Rational mineralogical analysis of ceramics. **Materials Letters**, v. 52, n. 6, p. 394–398, fev. 2002.

COMIN, A. B. **Caracterização das argilas da formação Rio Bonito para aplicação industrial**. Criciúma, SC: Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, 2018.

COMIN, A. B. et al. Characterization and use of clays from the Rio Bonito Formation/Paraná Basin for ceramic industry application. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 18, n. 5, p. 1814–1824, 14 set. 2021a.

COMIN, A. B. et al. Measurement of apparent sintering activation energy for densification of clays. **Clay Minerals**, v. 56, n. 4, p. 299–305, 16 dez. 2021b.

CONCONI, M. S. et al. Quantitative firing transformations of a triaxial ceramic by X-ray diffraction methods. **Cerâmica**, v. 60, n. 356, p. 524–531, 2014.

CONSERVA, L. R. DOS S. **Deformação pirolástica em porcelanatos**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2016.

CONSTANTINO, A. DE O.; DA ROSA, S. E. S.; CORRÊA, A. R. **Panorama do setor de revestimentos cerâmicos**. Rio de Janeiro, RJ: BNDES, 2006.

CONTARTESI, F.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Anticipated Overfiring in Porcelain Tiles: Effects of the firing cycle and green bulk density. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 58, n. 2, p. 69–76, mar. 2019.

CORDEIRO, T. DA S.; MENEGALI, G. B. F. **Desenvolvimento de esmalte com matérias-primas cruas**. Criciúma, SC: Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, 2012.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures: Designs, models and the analysis of mixtures data**. 3rd. ed. New York, NY, USA: John Wiley & Sons, 2002.

CORRÊA, M. R. S. the Evolution of the Design and Construction of Masonry Buildings in Brazil. **Gestão & Tecnologia de Projetos**, v. 7, n. 2, p. 3–11, 2012.

CRISTIANO, M.; NANDI, V. S.; ZACCARON, A. Evolução do processo de decoração na indústria de revestimentos cerâmicos: impressão jato de tinta. **Cerâmica**, v. 61, n. 359, p. 334–340, set. 2015.

DA SILVA, H. C.; DA SILVA, N. S.; HOTZA, D. Influência do Quartzo na Deformação Pirolástica de Porcelanas Triaxiais. **Cerâmica Industrial**, v. 9, n. 5/6, p. 42–46, 2004.

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

abr. 2014.

DAROLT, R. D. Influência da Distribuição de Tamanho de Partículas sobre a Piroplasticidade em Porcelanato Técnico em Função do Procedimento de Moagem. **Cerâmica Industrial**, v. 16, n. 3, p. 29–34, 2011.

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

DE ALMEIDA, F. O. Cerâmica antiga na periferia leste amazônica: O sítio Remanso/MA. **Amazônica**, v. 5, n. 1, p. 72–96, 2013.

DE MEDEIROS, E. N. M. **Uso da técnica de planejamento experimental para otimização de massa cerâmica com a incorporação de resíduos de cinza de casca de arroz, cinza de lenha e lodo de ETA**. Brasília, DF: Universidade de Brasília – UnB, 2010.

DE NONI, A. et al. Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 7–8, p. 1730–1735, mar. 2010.

DE NONI JUNIOR, A. **Modelagem matemática aplicada ao controle dimensional de placas cerâmicas de monoqueima processadas por via úmida**. Florianópolis, SC: Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2005.

DE OLIVEIRA, A. P. N. Grês Porcelanato: Aspectos Mecadológicos e Tecnológicos. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 3, p. 34–41, 1998.

DE OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. **Tecnologia de Fabricação de revestimentos cerâmicos**. 2ª ed. Florianópolis, SC: Editora UFSC, 2015.

DE OLIVEIRA, C. P. et al. **Análise da aplicabilidade dos revestimentos cerâmicos sob a ótica da absorção de água**. Revista Perspectivas Online: Exatas e Engenharias - Anais do IV Seminário P&D PROVIC/PIBIC - I Encontro de Iniciação Científica CNPq. **Anais...2019**

DE OLIVEIRA, C. S. C. **Controlo Estatístico - Indústria Cerâmica**. Coimbra - Portugal: Universidade de Coimbra, 2012.

DEBOUCHA, S.; HASHIM, R. A review on bricks and stabilized compressed earth blocks. **Scientific Research and Essays**, v. 6, n. 3, p. 499–506, 2011.

DENG, T. et al. The effect of different solid phases on the pyroplastic deformation of porcelain. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 123, n. 1443, p. 1004–1009, 2015.

DENG, T.; FANG, J.; LAN, S. The relation of pyroplastic deformation and liquid viscosity in vitreous ceramics. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 53, n. 2, p. 635–643, 2017.

DONDI, M. et al. The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructure and mechanical properties. **InterCeram: International Ceramic Review**, v. 48, n. 2, p. 75–83, 1999.

DONDI, M. Clay materials for ceramic tiles from the Sassuolo District (Northern Apennines, Italy). Geology, composition and technological properties. **Applied Clay Science**, v. 15, n. 3–4, p. 337–366, out. 1999.

DONDI, M. et al. The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 4, p. 357–365, 2005a.

DONDI, M. et al. **Resistance to deep abrasion of porcelain stoneware tiles: key factors**. Industrial Ceramics. **Anais...**2005b

DONDI, M.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. **Applied Clay Science**, v. 96, p. 91–109, 2014.

DOS SANTOS CONSERVA, L. R. et al. Pyroplastic deformation of porcelain stoneware tiles: Wet vs. dry processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 1, p. 333–342, jan. 2017.

DOS SANTOS, G. R. et al. Synthetic flux as a whitening agent for ceramic tiles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, p. S459–S461, dez. 2014.

DOS SANTOS, L. R. et al. A evolução da deformação piropiástica de porcelanatos durante a queima. **Cerâmica industrial**, v. 24, n. 3, p. 27–34, 2019.

DURÁN, A. et al. **Introducción a los esmaltes cerâmicos**. Madrid, España: Faenza Editrice Ibérica, 2002.

EMILIANI, G. P.; CORBARA, F. **Tecnología Cerámica – Le Materia Prime**. Faenza, Italia: Gruppo Editoriale Faenza Editrice, 1999.

ENRIQUE, J.; BLASCO, F.; BELTRÁN, V. **Controles de Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerâmicos**. Castellón - España: AICE, 1989.

FARES, H. et al. High temperature behaviour of self-consolidating concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 3, p. 488–496, mar. 2010.

FERREIRA, M. M. et al. Transformações mineralógicas e cristaloquímicas decorrentes dos ensaios termais em argilas caulínicas ferruginosas. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 105–110, mar. 2012.

FIGUEIRA, F. C. et al. **Obtenção de placas vitrocerâmicas do sistema LSA utilizando uma prensagem de pos**. 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica. **Anais...**Guarujá-

SP: ABCeram, 2009

FORD, R. W. **Ceramics Drying**. 1st. ed. Oxford, UK: Pergamon Press, 1986.

FRAMINAN, J. M.; LEISTEN, R.; RUIZ, R. A Case Study : Ceramic Tile Production. In: **Manufacturing scheduling systems: An integrated view on models, methods and tools**. London, UK: Springer-Verlag, 2014. p. 371–395.

FREITAS, R. P. et al. EDXRF and multivariate statistical analysis of fragments from Marajoara ceramics. **X-Ray Spectrometry**, v. 39, n. 5, p. 307–310, set. 2010.

FRIZZO, R. G. **Piroplasticidade em cerâmica de composição albíta-feldspato potássico-caulim**. Criciúma, SC: Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, 2018.

FRIZZO, R. G. et al. Pyroplasticity on porcelain tiles of the albite-potassium feldspar-kaolin system: A mixture design analysis. **Journal of Building Engineering**, v. 31, p. 101432, set. 2020.

GENNARO, R. DE et al. Zeolite–feldspar epiclastic rocks as flux in ceramic tile manufacturing. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 105, p. 273–278, 2007.

GEREMIAS, M. L.; KAHN, H.; GOUVÊA, D. **Caracterização das argilas da bacia do Paraná, no sul de Santa Catarina, para uso na fabricação de pisos cerâmicos**. São Paulo, SP: EPUSP, 2003.

GOMES, C. F. **Argilas: O que são e para que servem**. Lisboa, Portugal: Calouste Gulbenkian, 1988.

GORINI, A. P. F.; CORREA, A. R. Cerâmica Para Revestimentos. **BNDES Setorial**, n. 10, p. 201–252, 1999.

GUALTIERI, A. F. Thermal behavior of the raw materials forming porcelain stoneware mixtures by combined optical and in situ X-ray dilatometry. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 4, p. 1222–1231, 2007.

GUERRA, C. P. **Desenvolvimento de sílica vítrea por fusão em chama a partir de lascas de quartzo brasileiro visando aplicações de alta transmitância no médio UV**. Campinas - SP: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2013.

GÜNGÖR, F. Investigation of pyroplastic deformation of whitewares: Effect of crystal phases in the "CaO" based glassy matrix. **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 13360–13366, 2018.

HECK, C. Gres Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v. 01, n. 04/05, p. 21–24, 1996.

HEVIA, R. et al. **Manufacture of porcelain tile with selected raw materials from the Argentine Republic**. IX Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. **Anais...Castellón - España: Qualicer**, 2006

HOPA, D. Y.; ÖZEL, E. Pyroplastic deformation behavior of vitreous porcelain bodies in presence of spodumene. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 53, n. 2, p. 545–551, 2017.

HOSSAIN, S. S. et al. Study the effect of physico-mechanical characteristics of ceramic tiles after addition of river silts and wollastonite derived from wastes. **Construction and Building Materials**, v. 209, p. 315–325, jun. 2019.

HUANG, Y.; LUO, J.; XIA, B. Application of cleaner production as an important sustainable strategy in the ceramic tile plant-a case study in Guangzhou, China. **Journal of Cleaner Production**, v. 43, p. 113–121, 2013.

INOCENTE, J. M. et al. Study for vitreous waste recovery in the formulation of heavy clay ceramics. **Material Science & Engineering International Journal Research**, v. 1, n. 2, p. 56–60, 2017.

ISO. **13006 Ceramic tiles - Definitions, classification, characteristics and marking**, Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization, 2018a.

ISO. **10545 - Ceramic Tiles - Part 3: Determination of Water Absorption, Apparent Porosity, Apparent Relative Density and Bulk Density**, Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization, 2018b.

JERMOLOVICIUS, A. B.; MOLISANI, A. L. Translucent colored porcelain for decorative lighting fixtures. **Cerâmica**, v. 64, n. 371, p. 341–351, 2018.

JI, R. et al. Preparation of novel ceramic tiles with high Al₂O₃ content derived from coal fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 888–895, 2016.

JOHNSON, C. Y. **Harvard, BU researchers find evidence of 20,000-year-old pottery**. Disponível em: <https://archive.is/20130102041017/http://articles.boston.com/2012-06-28/science/32452370_1_bone-fragments-sediment-pottery>. Acesso em: 2 ago. 2020.

JORDÁN, M. . et al. Firing transformations of cretaceous clays used in the manufacturing of ceramic tiles. **Applied Clay Science**, v. 14, n. 4, p. 225–234, abr. 1999.

JUNKES, J. A. et al. Ceramic Tile Formulations from Industrial Waste. **InterCeram: International Ceramic Review**, v. 60, n. 1, p. 36–41, 2011.

KAYACI, K. The use of perlite as flux in the production of porcelain stoneware tiles. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 60, n. 5, p. 283–290, set. 2021.

KE, S. et al. Effect of microstructure on cutting processability of porcelain tile subjected to different firing cycles. **Ceramics International**, v. 39, n. 7, p. 7943–7949, 2013.

KIMAMBO, V.; PHILIP, J. Y. N.; LUGWISHA, E. H. Suitability of Tanzanian

Kaolin, Quartz and Feldspar as Raw Materials for the Production of Porcelain Tiles. **International Journal of Science, Technology and Society**, v. 2, n. 6, p. 201, 2014.

KITOUNI, S.; HARABI, A. Sintering and mechanical properties of porcelains prepared from algerian raw materials. **Cerâmica**, v. 57, n. 344, p. 453–460, 2011.

KOCK, L. D.; WAAL, D. DE. Raman studies of the underglaze blue pigment on ceramic artefacts of the Ming dynasty and of unknown origins. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, p. 1480–1487, 2007.

KRIAA, W. et al. Study of dynamic structure and heat and mass transfer of a vertical ceramic tiles dryer using CFD simulations. **Heat and Mass Transfer**, v. 50, n. 2, p. 235–251, 15 fev. 2014.

LEAL, A. R. et al. **High wear resistant ceramics obtained from glass bottle waste, wollastonite and corundum**. 7th International Congress on Ceramics & 62º Congresso Brasileiro de Cerâmica. **Anais...**Foz do Iguaçu - PR - Brazil: 2018

LEGLER, H. C. DE M. **Controle da porosidade em fases vítreas formadas pela ação de fundentes em cerâmicas gresificadas**. Por: Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRS, 2006.

LEGLER, H. C. DE M.; VICENZI, J.; BERGMANN, C. P. Caracterização Comparativa de Fundentes para Emprego na Indústria Cerâmica. **Cerâmica**, v. 14, n. 4, 2009.

LEONELLI, C. et al. Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 6, p. 785–793, jun. 2001.

LERDPROM, W. et al. Porcelain production by direct sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 16, p. 4319–4325, 2016.

LOCKS, M. et al. Effect of Feldspar Substitution by Basalt on Pyroplastic Behaviour of Porcelain Tile Composition. **Materials**, v. 14, n. 14, p. 3990, 16 jul. 2021.

MAGAGNIN, D. **Estudo do desempenho mecânico de formulações industriais de porcelanato submetido a resfriamento rápido**. Criciúma, SC: Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, 2014.

MAGAGNIN, D. et al. Effect of kaolinite, illite and talc on the processing properties and mullite content of porcelain stoneware tiles. **Materials Science and Engineering: A**, v. 618, p. 533–539, nov. 2014.

MANFREDINI, T.; HANUSKOVÁ, M. Natural raw materials in “traditional” ceramic manufacturing. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 47, n. 4, p. 465–470, 2012.

MARINO, L. F. B.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. A Expansão Térmica dos

Revestimentos Cerâmicos Parte V: Efeitos da Adição de Talco. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 5, p. 47–50, 2000.

MARTÍN-MÁRQUEZ, J. et al. Evolution with Temperature of Crystalline and Amorphous Phases in Porcelain Stoneware. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 1, p. 229–234, jan. 2009.

MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 7, p. 1599–1607, maio 2010.

MARTINS, K. **Azulejos: The Visual Art of Portugal**. Disponível em: <<https://www.ancient.eu/article/1452/azulejos-the-visual-art-of-portugal/>>. Acesso em: 2 ago. 2020.

MATTHEW, G. O.; FATILE, B. O. Characterization of Vitrified Porcelain Tiles using Feldspar from Three Selected Deposits in Nigeria. **Research Journal of Recent Sciences**, v. 3, n. 9, p. 67–72, 2014.

MELCHIADES, F. G. et al. Estabilidade das Dimensões e do Formato de O Controle do Formato de Revestimentos Cerâmicos. Parte II: Formato. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 6, p. 11–17, 2001.

MELCHIADES, F. G. et al. Deformação Piroplástica de Porcelanatos. **Cerâmica Industrial**, v. 19, n. 1, p. 13–17, 2014.

MENDONÇA, A. M. G. D. et al. Expansão por umidade de revestimentos cerâmicos incorporados com resíduos de granito e caulim. **Cerâmica**, v. 58, n. 346, p. 216–224, jun. 2012.

MILAK, A. V et al. Estudo da Deformação Piroplástica em Suportes Cerâmicos Obtidos com Diferentes Conteúdos de Caulim e Quartzo. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 6, p. 17–21, 2007.

MONTEDO, O. R. K. et al. Técnicas para Avaliação da Sinterabilidade de Materiais Cerâmicos: Um Estudo Comparativo. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 4, p. 28–30, 2007.

MONTEDO, O. R. K.; GUIDOLIN, T. DE O.; OLIVEIRA, A. P. N. DE. Efeito da substituição de feldspato por vidro precursor de vitrocerâmico a base de cordierita no comportamento térmico e nas propriedades tecnológicas de uma massa de porcelanato. **Cerâmica industrial**, v. 23, n. 3, p. 21–25, 2018.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis od experiments**. 8th. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013.

MURRAY, P. **Tiles**. [s.l.] Murray Books, 2010.

NECKEL, L. et al. Developing of ceramic roof tiles process by powder Pressing and firing in roller kiln. **Materials Science Forum**, v. 591–593, p. 521–525, 2008.

NUNES, W. J. **Avaliação da eficiência dos sistemas de tratamento das emissões atmosféricas no processo de atomização de massa cerâmica**. Criciúma, SC: Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, 2011.

OLDFATHER, W. A. A note on the etymology of the word “ceramic”. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 3, n. 7, p. 537–542, 1920.

OLHERO, S. M.; TARI, G.; FERREIRA, J. M. F. Feedstock Formulations for Direct Consolidation of Porcelains with Polysaccharides. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 4, p. 719–725, 2001.

OWOEYE, S. S. et al. Influence of waste glasses on the physico-mechanical behavior of porcelain ceramics. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 58, n. 2, p. 77–84, mar. 2019.

PACHECO TORRAL, F.; JALALI, S. **Eco-efficient Construction and Building Materials**. London: Springer London, 2011. v. 53

PALMER, J. **“Oldest pottery” found in China**. Disponível em: <<http://news.bbc.co.uk/2/hi/science/nature/8077168.stm>>. Acesso em: 1 ago. 2020.

PAVLOVIC, A.; FRAGASSA, C. **Modelling the viscoelasticity of ceramic tiles by finite element**. AIP Conference Proceedings. **Anais...VIII International Conference on “Times of Polymers and Composites”**, 2016

PESSANHA, G. B. DA S. E S. et al. Estudo das propriedades técnicas de revestimentos cerâmicos do tipo grês porcelânico. **Revista Perspectivas Online: Exatas e Engenharias**, v. 9, n. 26, p. 55–66, 2019.

PETERSON, M. et al. Estudo da incorporação de cinza proveniente da queima de lenha de eucalipto na formulação de massa de uma indústria cerâmica estrutural do sul-catarinense. **Revista Unifebe**, v. 1, n. 15, p. 9–18, 2015.

PICCOLO, P. DE O. et al. Development of translucent ceramic tiles from modified porcelain stoneware tile paste. **Journal of Building Engineering**, v. 45, p. 103543, jan. 2022.

PINHEIRO, A. C. DA F. B.; CRIVELARO, M. **Materiais de construção**. 2. ed ed. São Paulo, SP: Editora Érica, 2016.

PINTER JUNIOR, J. et al. Novel approach to ensure the dimensional stability of large-format enameled porcelain stoneware tiles through water absorption control. **Open Ceramics**, v. 9, p. 100203, mar. 2022.

PRADO, A. C. DE A. et al. Compacidade do suporte cerâmico cru versus propriedades

do revestimento cerâmico cozido. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 65, n. 1, p. 99–105, mar. 2012.

RABIER, J. Dislocations in Ceramic Materials. In: POMEROY, M. (Ed.). . **Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses**. 1. ed. Irving, TX, U.S.A.: Elsevier, 2021. p. 911–920.

RAIMONDO, M. et al. Effect of waste glass (TV/PC cathodic tube and screen) on technological properties and sintering behaviour of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, v. 33, n. 4, p. 615–623, 2007.

RAIMONDO, M. et al. Process of pyroplastic shaping for special-purpose porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, v. 35, n. 5, p. 1975–1984, 2009.

RAIMONDO, M. et al. Processing and properties of large-sized ceramic slabs. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidro**, v. 49, n. 4, p. 289–296, 2010.

RAMBALDI, E. et al. Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body. **Ceramics International**, v. 33, n. 5, p. 727–733, 2007.

RESTREPO, J. J.; DINGER, D. R. Controle da Deformação Piroplástica em Massas de Porcelanas Triaxiais usando a Análise Dilatométrica. **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 4, p. 37–48, 2003.

REVEL, G. M. Measurement of the Apparent Density of Green Ceramic Tiles by a Non-contact Ultrasonic Method. **Experimental Mechanics**, v. 47, n. 5, p. 637–648, 19 set. 2007.

RING, T. A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. San Diego - CA: Academic Press, 1996.

RODRIGUES NETO, J. B.; HOTZA, D.; MORENO, R. Effect of the mechanical activation of a talc/kaolin/alumina mixture on the mechanism and kinetics of cordierite formation. **Química Nova**, v. 37, n. 2, 2014.

RODRIGUEZ, A. M. et al. Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grês porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v. 9, n. 1, p. 33–38, 2004.

ROMERO, M.; MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 9, p. 1647–1652, jan. 2006.

ROMERO, M.; PÉREZ, J. M. Relation between the microstructure and technological properties of porcelain stoneware. A review. **Materiales de Construcción**, v. 65, n. 320, p.

e065, 30 dez. 2015.

SÁNCHEZ-MUÑOZ, L. et al. Influência da composição das matérias-primas no processo de gresificação de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica**, v. 48, n. 307, p. 137–145, set. 2002.

SANCHEZ, E. et al. Efeito da Composição das Matérias-Primas Empregadas na Fabricação de Grês Porcelanato Sobre as Fases Formadas Durante a Queima e as Propriedades do Produto Final. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 5, p. 15–22, 2001.

SÁNCHEZ, E. et al. Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. **Ceramics International**, v. 36, n. 3, p. 831–845, 2010.

SÁNCHEZ, E. et al. Deformação de queima em grés porcelanato de grande formato: Efeito das variáveis de composição e de processo. **Cerâmica industrial**, v. 23, n. 2, p. 7–16, 2018.

SÁNCHEZ, E. et al. Revisiting pyroplastic deformation. Application for porcelain stoneware tile bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 2–3, p. 601–609, 2019.

SANTOS, C. P. et al. Caracterização de argilas calcárias utilizadas na produção de revestimentos cerâmicos no Estado de Sergipe - Brasil. **Cerâmica**, v. 62, n. 362, p. 147–156, jun. 2016.

SANTOS, J. DE O. **Diretrizes para elaboração de projeto para produção de revestimento cerâmico em paredes internas**. São Paulo, SP: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.

SCAPIN, A. **Aspectos do design**. I ed. São Paulo, SP: Senai-SP, 2012.

SCHABBACH, L. M. et al. Valorization of MSWI bottom ash through ceramic glazing process: A new technology. **Journal of Cleaner Production**, v. 23, n. 1, p. 147–157, 2012.

SEMIZ, B.; ÇELIK, S. B. Mineralogical and geochemical characteristics of Belevi clay deposits at Denizli, SW Turkey: industrial raw material potential. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 13, n. 8, p. 313, 11 abr. 2020.

SETZ, L. F. G.; DA SILVA, A. C. **O Processamento Cerâmico sem Mistério**. São Paulo, SP: Blucher, 2019.

SIGHINOLFI, D. Experimental study of deformations and state of tension in traditional ceramic materials. **Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials**, v. 63, n. 2, p. 226–232, 2011.

SILVA, J. R. R. **Caracterização físico-química de massas cerâmicas e suas influências nas propriedades finais dos revestimentos cerâmico**. Curitiba, PR: Universidade

Federal do Paraná - UFPR, 2005.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 5ª ed. Porto Alegre, RS: AMGH Editora Ltda, 2012.

SOARES, R. A. L. et al. Avaliação da adição de dolomita em massa de cerâmica de revestimento de queima vermelha. **Cerâmica**, v. 60, n. 356, p. 516–523, 2014.

SOLDATI, R. et al. Reologia e Compactação de Pós Atomizados para Porcelanatos de Grande Tamanho. **Cerâmica industrial**, v. 23, n. 4, p. 7–17, 2018.

SOUSA, S. J. G. **Desenvolvimento de massas cerâmicas processadas por via seca com matérias-primas do norte fluminense visando aplicação em revestimento poroso**. campo: Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2008.

SOUSA, S. J. G.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de uma massa cerâmica para revestimento poroso (BIII). **Cerâmica**, v. 51, n. 371, p. 70–76, 2005.

SOUZA, A. J. DE. **Desenvolvimento microestrutural e de fases de piso cerâmico vitrificado incorporado com resíduo borrade petróleo encapsulada**. [s.l.] Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2012.

SOUZA, G. P. et al. Microstructural Variation in Porcelain Stoneware as a Function of Flux System. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 10, p. 1959–1966, 21 jan. 2005.

SOUZA, G. P.; SANCHEZ, R.; HOLANDA, J. N. F. DE. Characteristics and physical-mechanical properties of fired kaolinitic materials. **Cerâmica**, v. 48, n. 306, p. 102–107, jun. 2002.

SOUZA, M. Y. M.; LIRA, H. L.; SANTANA, L. N. L. Cerâmica Porosa - Incorporação de Chamote em Massas Contendo Ball Clay, Alumina e Talco. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 12, n. 3, p. 183–191, 2017.

STANGLIN, D. **Pottery found in China cave confirmed as world's oldest**. Disponível em: <<http://content.usatoday.com/communities/ondeadline/post/2012/06/pottery-found-in-from-china-cave-confirmed-as-worlds-oldest/1#.Y12Z-P3MLIV>>. Acesso em: 15 maio. 2021.

TAMSU, N.; VEDAT BAYRAK, A.; OZDEMIR, H. Effects of Na₂O/K₂O Ratio on the Deformation Behaviour of the Floor Tile Bodies. **Acta Physica Polonica A**, v. 123, n. 2, p. 283–284, fev. 2013.

TARHAN, M. Whiteness improvement of porcelain tiles incorporated with anorthite

and diopside phases. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, n. 2, p. 929–936, 29 out. 2019.

TARVORNPANICH, T.; SOUZA, G. P.; LEE, W. E. Microstructural Evolution in Clay-Based Ceramics I: Single Components and Binary Mixtures of Clay, Flux, and Quartz Filler. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 91, n. 7, p. 2264–2271, 2008a.

TARVORNPANICH, T.; SOUZA, G. P.; LEE, W. E. Microstructural Evolution in Clay-Based Ceramics II: Ternary and Quaternary Mixtures of Clay, Flux, and Quartz Filler. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 91, n. 7, p. 2272–2280, 2008b.

TEIXEIRA, K. O.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Efeito da temperatura de queima em composição de massa para revestimento cerâmico vitrificado com argila caulínica e nefelina sienito. **Cerâmica**, v. 57, n. 341, p. 32–37, mar. 2011.

TUNÇEL, D. Y.; ÖZEL, E. Evaluation of pyroplastic deformation in sanitaryware porcelain bodies. **Ceramics International**, v. 38, n. 2, p. 1399–1407, 2012.

UKWATTA, A. et al. Possible use of biosolids in fired-clay bricks. **Construction and Building Materials**, v. 91, p. 86–93, 2015.

VEDVOTTO JÚNIOR, G.; FERREIRA, G. L. B.; POSSAMAI, O. **Proposta de um modelo de planta industrial sustentável para o processo industrial de cerâmica vermelha na região do Vale do Rio Tijucas em Santa Catarina, Brasil**. I World Congress on Systems Engineering and Information Technology. **Anais...Porto**, Portugal: COPEC, 2013

WANG, Y. et al. Comparative life cycle assessment of different fuel scenarios and milling technologies for ceramic tile production: A case study in China. **Journal of Cleaner Production**, p. 122846, 2020.

WIECINSKA, P. Thermal degradation of organic additives used in colloidal shaping of ceramics investigated by the coupled DTA/TG/MS analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 1419–1430, 3 fev. 2016.

WU, X. et al. Early Pottery at 20,000 Years Ago in Xianrendong Cave, China. **Science**, v. 336, n. 6089, p. 1696–1700, 29 jun. 2012.

XAVIER, R. Y. et al. Estudo da Validade da Reformulação de Massas Baseada Exclusivamente na Composição Química de uma Massa Industrial de Porcelanato Esmaltado. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 1/2, p. 29–33, 2008.

YASUI, I. Ceramics, History of. In: **Encyclopedia of Condensed Matter Physics**. [s.l.] Elsevier, 2005. p. 173–177.

ZACCARON, A. **Incorporação de chamote na massa de cerâmica vermelha como valorização de resíduos**. Criciúma, SC: Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC,

2013.

ZACCARON, A. et al. Sinterização de metal e vitrosa em uma única queima aplicada ao setor de peças especiais. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 12, n. 2, p. 159–166, 2015.

ZACCARON, A. **Estudo do processo de secagem rápida em argilas utilizadas para a fabricação de cerâmica vermelha**. Criciúma, SC: Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, 2018.

ZACCARON, A. et al. Characterization and use of clays and argillites from the south of Santa Catarina State, Brazil, for the manufacture of clay ceramics. **Clay Minerals**, v. 55, n. 2, p. 172–183, 3 jun. 2020.

ZACCARON, A.; DE SOUZA NANDI, V.; BERNARDIN, A. M. Fast drying for the manufacturing of clay ceramics using natural clays. **Journal of Building Engineering**, v. 33, p. 101877, jan. 2021.

ZANELLI, C. et al. **Phase transformations during liquid phase sintering of porcelain stoneware tiles: a petrological approach**. International Conference on the Science, Technology and Applications of Sintering. **Anais...Pennsylvania - USA: 2003**

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

ZHANG, D. et al. Synthesis of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 1, p. 1–11, set. 2010.

ZHU, Y. et al. Back-Spalling process of an Al₂O₃ ceramic plate subjected to an impact of steel ball. **International Journal of Impact Engineering**, v. 122, p. 451–471, dez. 2018.

ZOUAOUI, H. et al. Structure, microstructure and mechanical features of ceramic products of clay and non-plastic clay mixtures from Tunisia. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 112–118, 2017.

ANEXO

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: Análise da Deformação Piroplástica de Formulações de Porcelanato Brasileiro Utilizando Planejamento de Misturas.

Autoria: Rodrigo Elias

Orientador: Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto

Co-orientador: Profa. Dra. Sabrina Arcaro.

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 SERGIO NUNES
ROSA
GERENTE TÉCNICO
CORPORATIVO

Criciúma, SC 05 de dezembro de 2022
Local e data