



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

José Eduardo Tavares Cordioli

**Estudo da adição de nanopartículas de alumina e de sílica em uma formulação  
de vidro para porcelanato esmaltado polido**

Florianópolis  
2023

José Eduardo Tavares Cordioli

**Estudo da adição de nanopartículas de alumina e de sílica em uma formulação de vidro para porcelanato esmaltado polido**

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

Orientador: Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto  
Coorientadora: Dra. Sabrina Arcaro  
Coorientador: Dr. Vicente de Lorenzi

Florianópolis

2023

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

CORDIOLI, José Eduardo Tavares

Estudo da adição de nanopartículas de alumina e de sílica em uma formulação de vidro para porcelanato esmaltado polido / José Eduardo Tavares CORDIOLI ; orientador, João Batista Rodrigues Neto, coorientadora, Sabrina Arcaro, coorientador, Vicente De Lorenzi, 2023.  
110 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Porosidade. 3. Vidrados Cerâmicos. 4. Porcelanato Esmaltado. 5. Nanomateriais. I. Neto, João Batista Rodrigues. II. Arcaro, Sabrina . III. De Lorenzi, Vicente IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. V. Título.

José Eduardo Tavares Cordioli

**Estudo da adição de nanopartículas de alumina e de sílica em uma formulação de vidro para porcelanato esmaltado polido**

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

**Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto**

Universidade Federal de Santa Catarina – EMC/UFSC

**Prof. Dra. Luciana Maccarini Schabbach**

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC/Blu

**Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo**

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. Dr. João Batista Rodrigues Neto**

Coordenador do PGMAT

---

**Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto**

Orientador

Florianópolis, 22 de maio de 2023.

*Esse trabalho dedico a memória do meu pai  
José Valmor Cordioli,  
Meu grande incentivador.*

## AGRADECIMENTOS

O momento é de agradecer, agradecer a todos que contribuíram para a realização desse trabalho, afinal não foram apenas as minhas mãos que o realizaram e sim um trabalho em conjunto com várias mãos.

Primeiramente foi a mão de DEUS que me trouxe até aqui, ela que me protege, me levanta e me faz ficar de pé todos os dias.

A minha família que sempre me apoiou em todos os momentos, meu pai José Valmor Cordioli que fez de tudo para que seus filhos tivessem uma educação de qualidade e sempre vibrou com cada conquista durante minha carreira profissional, sei que você está comemorando aí de cima. A minha mãe Maria de Fátima Tavares Cordioli que sempre esteve presente durante essa fase de mestrado, me acompanhando em viagens de Criciúma para Florianópolis, para que eu não fosse sozinho no carro. Ao meu irmão Marcelo Tavares Cordioli que foi quem me apresentou, me orientou e me ensinou nos primeiros passos dentro da cerâmica, você é meu exemplo como ceramista. A minha esposa Rosimeri Passaura Cordioli por emprestar seu marido ao mundo acadêmico, afinal são vários momentos e passeios que foram abdicados para que pudéssemos finalizar essa etapa, Amo todos vocês.

Ao meu orientador, João Batista Rodrigues Neto que confiou e apostou em mim desde a etapa inicial desse mestrado, muito obrigado você ajudou a escrever uma parte importante da minha história. Ao meu coorientador Vicente De Lorenzi, seu exemplo e conselhos são seguidos diariamente.

Agradeço também a cerâmica a qual trabalho por todo o apoio e a todos os meus amigos ceramistas que me ajudaram na execução do trabalho em especial Renê De Oliveira, Rariel Pavei Jacinto e Bruna Rech Dagostim.

Aos pesquisadores do Laboratório de materiais da UFSC, em especial Tatiana Bendo e Patrícia Bodanese Prates que auxiliaram na realização dos ensaios.

Aos Professores da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) aos quais tive a honra de presenciar aulas que foram as bases para esse estudo: Aloísio Nelmo Klein, Carlos Renato Rambo, Dachamir Hotza e Orestes Estevam Alarcon. Encontrei também muito apoio na Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), através da coorientadora professora Sabrina Arcaro, a qual sempre esteve auxiliando na execução do projeto.

Enfim só tenho a agradecer a todos as “mãos” que estiveram comigo na realização desse trabalho!

## RESUMO

O vidro cerâmico para porcelanatos esmaltados polidos ocupa um importante papel na qualidade do produto final, já que suas características definem o acabamento da superfície após o polimento, como resistência a manchas, resistência à abrasão e resistência química. Neste trabalho, foi avaliado o efeito da adição de nanopartículas de alumina e sílica em uma formulação de vidro de porcelanato esmaltado polido, almejando proporcionar uma melhora na resistência a manchas, por meio da diminuição da porosidade superficial. Na primeira fase da metodologia do trabalho, caracterizou-se os nanomateriais e a formulação de vidro padrão, para que fossem obtidas respostas sobre o comportamento individual de cada um deles. Na segunda fase foram confeccionadas dez formulações, sendo um padrão e nove testes, que passaram por seleções pós-polimento, tendo como critério principal a avaliação da melhoria da resistência a manchas. Na análise da porosidade superficial, obtida por microscopia ótica, percebeu-se que a adição de nanossílica reduziu a porosidade superficial do vidro em até 67%, melhorando por consequência a resistência a manchas do produto final. Os resultados da adição de nanoalumina demonstraram um aumento de porosidade, piorando a resistência a manchas do produto final. A diminuição da porosidade é resultado de um melhor empacotamento das partículas e aumento da densidade relativa obtido no vidro com nanossílica. Foram selecionadas as três formulações com menor porosidade superficial e o padrão para ensaios complementares, entre eles: difratometria de raios X, calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria, análise dilatométrica e microscopia eletrônica de varredura. Por meio dos ensaios de dilatação térmica e temperatura de meia esfera, conseguiu-se obter valores para a medição da viscosidade teórica pela fórmula de Vogel-Fulcher-Tammann, demonstrando o amolecimento dilatométrico, amolecimento Littleton e ponto de fluxo com temperaturas menores nos materiais com adição de nanossílica. Na microscopia eletrônica de varredura, constatou-se a redução da porosidade e diminuição do diâmetro do poro. Para a terceira fase do trabalho, foi selecionada a formulação que obteve a melhor relação custo/benefício, principalmente em relação à diminuição da porosidade do vidro e demais características físico-químicas (fórmula com 5% de nanossílica), para realização de uma produção em escala fabril, confirmando os resultados obtidos em laboratório, ou seja, a redução da porosidade superficial do porcelanato esmaltado polido.

**Palavras-chave:** Porcelanato, polido, vidro, esmalte, nanomateriais, porosidade, resistência a manchas

## ABSTRACT

Ceramic glaze for polished glazed porcelain tiles plays an important role in the quality of the final product since its characteristics define the quality of the surface after polishing, such as resistance to stains, resistance to abrasion and chemical resistance. In this work, the effect of adding nanomaterials based on alumina and silica in a glaze formulation of polished glazed porcelain tiles was evaluated, aiming to provide an improvement in the property of resistance to stains, through the reduction of surface porosity. In the first phase of the work methodology, the nanomaterials and the standard glaze formulation were characterized in order to obtain answers about the individual behavior of each one of them. In the second phase, ten formulations were made, one standard and nine tests, which underwent post-polishing selections, having as main criterion the verification of the improvement of resistance to stains. In the analysis of the surface porosity obtained by optical microscopy, it was noticed that the addition of nanosilica reduced the surface porosity of the glaze by up to 67%, consequently improving the stain resistance of the final product. The results of adding nanoalumina show an increase in porosity, worsening the stain resistance of the final product. The decrease in porosity is the result of better packing and increase in relative density obtained in the nanosilica glaze. The three formulations with the lowest surface porosity and the standard for complementary tests were selected, including X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, thermogravimetry, dilatometric analysis and scanning electron microscopy. Through the thermal expansion and half-sphere temperature tests, it was possible to obtain values for measuring the theoretical viscosity using the Vogel-Fulcher-Tammann formula, demonstrating the dilatometric softening, Littleton softening and flow point at lower temperatures in materials with addition of nanosilica. Scanning electron microscopy showed a reduction in porosity and a decrease in pore diameter. For the third phase of the work, the formulation that obtained the best cost/benefit ratio was selected, mainly in relation to the reduction of the porosity of the glaze and other physical-chemical characteristics (formula with 5% of nanosilica) to carry out a production on a factory scale, confirming the results obtained in the laboratory, that is, the reduction in the surface porosity of polished glazed porcelain tiles.

**Keywords:** Porcelain, polished, glazed, nanomaterials, porosity, stain resistance

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção mundial de cerâmica de revestimento.....	21
Figura 2 – Produção de porcelanato no Brasil. ....	22
Figura 3 – Diagrama de composições de produtos cerâmicos triaxiais em comparação com a composição do porcelanato. ....	24
Figura 4 – Diferenças entre polimento de porcelanato técnico e esmaltado. ....	25
Figura 5 – Exemplo de produto decorado em impressora digital. ....	25
Figura 6 – Fluxograma de produção de uma fábrica do porcelanato esmaltado via moagem a úmido. ....	26
Figura 7 – Máquina industrial para polimento.....	27
Figura 8 – Ilustração da abertura da porosidade superficial após o processo de polimento.....	27
Figura 9 – Exemplo de material com problema de manchamento. ....	28
Figura 10 – Exemplos de porosidade no vidro em função da temperatura de queima. ....	29
Figura 11 – Imagem de uma superfície impermeabilizada.....	30
Figura 12 – Micrografia (MEV) mostrando a seção transversal de um revestimento cerâmico.....	32
Figura 13 – Dilatação térmica de uma frita.....	35
Figura 14 – Exemplos de diferença de contração entre os coeficientes de dilatação do vidro. ....	36
Figura 15 – Aplicação industrial do esmalte – método campana. ....	38
Figura 16 – Resumo das etapas na linha de esmaltação relacionando ao efeito obtido sob a base cerâmica. ....	38
Figura 17 – Variação da viscosidade com a temperatura de uma frita transparente.....	42
Figura 18 – Comparação de grandeza representando uma parte de um bilhão. ....	44
Figura 19 – Diagrama esquemático ilustrando diferentes temperaturas de início de sinterização de pós nanoestruturados e de pós microestruturados. ....	46
Figura 20 – Principais etapas envolvidas na realização desta dissertação de mestrado. ....	49
Figura 21 – Diagrama ternário mostrando as formulações de esmaltes estudadas. ....	50
Figura 22 – Ilustração das etapas da fase 1.....	53
Figura 24 – Diagrama do sólido de cor no espaço $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ .....	59

Figura 25 – Microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Veja 3 (Tescan) usado no estudo da porosidade dos vidrados.....	61
Figura 26 – Exemplo de binarização realizada com o uso do software Image J. ....	62
Figura 27 – Classificação dos ensaios de resistência ao manchamento. ....	64
Figura 28 – Peça com suporte para ensaio para análise química.....	65
Figura 29 – Diagrama para classificação do ensaio de resistência química. ....	66
Figura 30 – Difração de raios X – Nanossílica. ....	69
Figura 31 – Difração de raios X – Nanoalumina.....	70
Figura 32 – Microscopia eletrônica de transmissão da nanossílica.....	71
Figura 33 – Microscopia eletrônica de transmissão da nanoalumina usada no estudo. ....	72
Figura 34 – Difração de elétrons de área selecionada da nanossílica. ....	72
Figura 35 – Difração de elétrons de área selecionada da nanoalumina.....	73
Figura 36 – Resultados do ensaio de impregnação de cada formulação estudada. .	75
Figura 37 – Fotos de microscopia ótica de cada formulação estudada.....	76
Figura 38 – Análise da porosidade via software Image J. ....	76
Figura 39 – Área relativa com porosidade de cada formulação estudada.....	78
Figura 40 – Resultados de brilho de cada formulação estudada.....	79
Figura 42 – Curvas de Análise Térmica de Termogravimetria (TG). ....	83
Figura 45 – Curvas dilatométricas dos vidrados.....	85
Figura 46 – Imagens dos esmaltes no ensaio de meia esfera. ....	87
Figura 47 – Curva de sinterização em função da temperatura.....	88
Figura 48 – Viscosidade dos vidros estudados pela fórmula <i>Vogel–Fulcher–Tammann</i> . ....	89
Figura 49 – Resultados de difração de raios X das formulações estudadas. ....	92
Figura 50 – Fotos da análise da morfologia dos poros (500x).....	93
Figura 51 – Percentual e diâmetro médio dos poros da superfície das placas cerâmicas de revestimento.....	94
Figura 52 – Peças da produção impregnadas com vaselina mais corante preto. ....	97
Figura 53 – Imagens superficiais obtidas pelo MEV (Aumento 500x). ....	98
Figura 54 – Imagens transversais obtidas pelo MEV (Aumento 500x).....	99

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos produtos cerâmicos pelo grupo de absorção de água. ....	23
Tabela 2 - Faixa de teores (%) das matérias-primas utilizadas para a fabricação de porcelanatos. ....	24
Tabela 3 – Classificação de óxidos de acordo com sua função na formação da estrutura vítrea. ....	31
Tabela 4 – Composições do esmalte cerâmico com adição de nanossílica e nanoalumina. ....	51
Tabela 5 – Resultados de densidade, tempo de escoamento e resíduo de cada formulação. ....	52
Tabela 6 – Tempo do ensaio por soluções/agente agressivo. ....	65
Tabela 7 – Análise química (% em massa) das nanopartículas de sílica e alumina. ....	68
Tabela 8 – Análise química do esmalte. ....	69
Tabela 9 – Análise da área superficial específica das nanopartículas de sílica e de alumina. ....	70
Tabela 10 – Resultados do teste de resistência a manchas para cada vidro produzido. ....	74
Tabela 10 – Resultados de resistência a manchas de cada formulação estudada. ....	74
Tabela 11 – Área relativa com porosidade de cada formulação estudada. ....	77
Tabela 12 – Parâmetros colorimétrico do sistema CIELa obtidos para os vidrados produzidos. ....	80
Tabela 13 – Resultados de densidade relativa a verde. ....	81
Tabela 14 – Resultados de densidade relativa após a etapa de queima. ....	82
Tabela 16 – Resultados obtidos na dilatação térmica. ....	85
Tabela 17 – Temperaturas de referência para os vidrados e coeficientes calculados da equação de VFT. ....	89
Tabela 18 – Principais pontos de viscosidade dos vidrados: temperatura (°C) e viscosidade (Pa.s). ....	90
Tabela 19 – % de área com porosidade por formulação. ....	93
Tabela 20 – Custo do vidro R\$/m <sup>2</sup> nas formulações. ....	95
Tabela 21 – Resultados da medida colorimétrica deltaE do teste de impregnação da prova industrial. ....	97

Tabela 22 – Resultados de área total de porosidade prova industrial.....	98
Tabela 23 – Classificação quanto à resistência a manchas.....	99
Tabela 24 - Classificação quanto à resistência química.....	100
Tabela 25 – Resultados do ensaio de gretamento.....	100

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1 JUSTIFICATIVAS DO TRABALHO .....	18
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>21</b>
3.1 PORCELANATO ESMALTADO .....	22
<b>3.1.1 Polimento e Porosidade</b> .....	<b>26</b>
<b>3.1.2 Vidrado Cerâmico</b> .....	<b>30</b>
<b>3.1.3 Engobe</b> .....	<b>32</b>
<b>3.1.4 Expansão Térmica</b> .....	<b>34</b>
<b>3.1.5 Processo de aplicação de esmaltes</b> .....	<b>37</b>
<b>3.1.6 Sinterização de vidrados</b> .....	<b>39</b>
3.1.6.1 <i>Tensão superficial</i> .....	39
3.1.6.2 <i>Fluxo viscoso</i> .....	40
3.1.6.3 <i>Viscosidade em alta temperatura</i> .....	41
3.2 NANOCIÊNCIA, NANOTECNOLOGIA E NANOPARTÍCULAS.....	44
<b>3.2.1 Nanopartículas de sílica</b> .....	<b>46</b>
<b>3.2.2 Nanopartículas de alumina</b> .....	<b>47</b>
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>48</b>
4.1 MATÉRIAS-PRIMAS E REAGENTES.....	48
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	48
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO EMPREGADAS .....	54
<b>4.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED)</b> .....	<b>54</b>
<b>4.3.2 Análise de área superficial específica pelo método BET</b> .....	<b>55</b>
<b>4.3.3 Análise química por fluorescência de raios X</b> .....	<b>55</b>
<b>4.3.4 Difração de Raios X</b> .....	<b>55</b>
<b>4.3.5 Dilatometria</b> .....	<b>56</b>
<b>4.3.6 Temperatura de meia esfera</b> .....	<b>56</b>
<b>4.3.7 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e Termogravimetria (TGA)</b> ...	<b>56</b>
<b>4.3.8 Cálculo de viscosidade</b> .....	<b>56</b>

<b>4.3.9</b>	<b>Densificação</b>	<b>57</b>
<b>4.3.11</b>	<b>Brilho</b>	<b>58</b>
<b>4.3.12</b>	<b>Colorimetria</b>	<b>59</b>
<b>4.3.13</b>	<b>Ensaio de impregnação</b>	<b>60</b>
<b>4.3.14</b>	<b>Microscopia ótica</b>	<b>60</b>
<b>4.3.15</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b>	<b>61</b>
<b>4.3.16</b>	<b>Quantificação da porosidade via software Image J (NIH Image J)</b>	<b>61</b>
<b>4.3.17</b>	<b>Ensaio de resistência ao manchamento</b>	<b>62</b>
<b>4.3.18</b>	<b>Ensaio de resistência ao ataque químico</b>	<b>64</b>
<b>4.3.19</b>	<b>Ensaio de resistência ao gretamento</b>	<b>67</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>68</b>
<b>5.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS</b>	<b>68</b>
<b>5.1.1</b>	<b>Análise química por fluorescência de raios X</b>	<b>68</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Difração de Raios X (DRX)</b>	<b>69</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Análise da área superficial específica pelo método BET</b>	<b>70</b>
<b>5.1.4</b>	<b>Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED)</b>	<b>71</b>
<b>5.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES</b>	<b>73</b>
<b>5.2.1</b>	<b>Ensaio de Resistência ao Manchamento</b>	<b>73</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Ensaio de impregnação</b>	<b>74</b>
<b>5.2.3</b>	<b>Microscopia Ótica</b>	<b>75</b>
<b>5.2.4</b>	<b>Brilho</b>	<b>78</b>
<b>5.2.5</b>	<b>Colorimetria</b>	<b>79</b>
<b>5.3</b>	<b>CONSIDERAÇÕES PARA O SEQUENCIAMENTO DA FASE 2</b>	<b>80</b>
<b>5.3.1</b>	<b>Análise da densidade relativa</b>	<b>80</b>
<b>5.3.2</b>	<b>- Seleção das três melhores formulações</b>	<b>82</b>
<b>5.4</b>	<b>SINTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO DILATOMÉTRICO DOS VIDRADOS</b>	<b>82</b>
<b>5.4.1</b>	<b>Termogravimetria (TG) e Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</b>	<b>82</b>
<b>5.4.2</b>	<b>Dilatação térmica</b>	<b>84</b>
<b>5.4.4</b>	<b>Temperatura de meia esfera</b>	<b>86</b>
<b>5.4.5</b>	<b>Cálculo de viscosidade pelo modelo <i>Vogel-Fulcher-Tamman</i> (VFT)</b>	<b>88</b>
<b>5.5</b>	<b>EVOLUÇÃO MINERALÓGICA E DA MICROESTRUTURA</b>	<b>91</b>
<b>5.5.1</b>	<b>Difração de Raios X (DRX)</b>	<b>91</b>
<b>5.5.2</b>	<b>Análise da morfologia dos poros por MEV</b>	<b>93</b>

5.6 PROVA INDUSTRIAL.....	95
<b>5.6.1 Custo .....</b>	<b>95</b>
<b>5.6.2 Considerações de processamento da prova industrial .....</b>	<b>96</b>
<b>5.6.3 Resultados da Prova Industrial.....</b>	<b>97</b>
<i>5.6.3.1 Ensaio de Impregnação.....</i>	<i>97</i>
<i>5.6.3.2 Análise da morfologia dos poros por MEV .....</i>	<i>98</i>
<i>5.6.3.3 Resistência ao manchamento .....</i>	<i>99</i>
<i>5.6.3.4 Determinação de resistência ao ataque químico.....</i>	<i>99</i>
<i>5.6.3.5 Ensaio de gretamento .....</i>	<i>100</i>
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>101</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>103</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O porcelanato trouxe ao mercado consumidor um produto com baixa absorção de água, alta resistência mecânica, alta durabilidade e elevado brilho, quando submetido ao processo de polimento, tornando-o uma excelente solução técnica para a construção civil. O interesse do público viabilizou também uma série de subcategorias de porcelanatos. Atualmente, podem ser encontrados produtos esmaltados ou não esmaltados, polidos ou não polidos em pequenos e grandes formatos. Técnicas decorativas diferenciadas, com o advento das máquinas digitais para aplicações de tinta de alta definição, ampliam o leque de possibilidades para o desenvolvimento de novos produtos. Os avanços tecnológicos no processo de produção também contribuíram para a evolução desta tipologia [1,2].

Uma barreira para a penetração comercial do porcelanato polido sempre foi sua baixa resistência a manchas, conhecida popularmente na indústria como "resistência ao manchamento". Este problema ocorre principalmente devido ao polimento realizado na etapa final do processamento industrial. Este polimento abrasivo remove uma fina camada de material, expondo os poros fechados que sobraram do processo de sinterização. Quando em contato com o meio ambiente, esses poros retêm a sujeira de difícil remoção [3]. A quantidade e o tamanho de poros são determinados por diferentes fatores como o empacotamento a cru da camada de partículas do vidrado, reatividade do vidrado com o suporte, possíveis devitrificações durante a queima, retenção de gases, entre outros. Logo, todos os esforços no sentido de minimizar a porosidade podem representar uma considerável vantagem competitiva e devem ser estimuladas [4,5].

Nesse cenário, o vidrado cerâmico para porcelanatos polidos começou a ocupar um importante papel na qualidade do produto final, já que suas características definem a porosidade e a qualidade da superfície final após o polimento como resistência a manchas, resistência à abrasão e resistência química.

A Nanotecnologia é uma área de trabalho que vem amplamente estudada nas últimas décadas. O prefixo nano serve para descrever certos materiais e tecnologias que denotam uma ordem de tamanho de  $10^{-9}$  m e se caracterizam por possuir dimensões compreendidas entre 1 e 100 nm. Devido a estas reduzidas dimensões, os materiais nanométricos são caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grão ou interfaces, as quais podem alterar significativamente uma

variedade de propriedades físicas e químicas, quando comparados aos materiais convencionais. Nessa escala de tamanho, os materiais apresentam propriedades antes não observadas quando em tamanho micro ou macroscópico, como por exemplo a tolerância à temperatura, a variedade de cores, as alterações da reatividade química e a condutividade elétrica. A maior diferença de materiais de uma mesma composição química, de nanomateriais e materiais cujas dimensões estão em escala micrométrica é o aumento da fração do número de átomos na superfície dos nanomateriais, bem como o aumento considerável da área superficial [6-8].

## 1.1 JUSTIFICATIVAS DO TRABALHO

Trabalhos relacionados a nanomateriais adicionados em cerâmica comprovam que a partir deles é possível melhorar as características físico-químicas dos materiais onde são inseridos; destacam-se:

- A adição de materiais nanométricos em vidrados cerâmicos vem sendo amplamente estudada nos últimos anos, principalmente como forma de melhorar as propriedades antimicrobianas e a capacidade de autolimpeza das cerâmicas [9];
- A nanossílica vem sendo empregada como adição a materiais cimentícios. As nanopartículas possuem uma grande área de superfície quando comparadas com as matérias-primas tradicionais. Essa característica é responsável pela alteração das propriedades dos materiais no estado fresco e endurecido, quando comparado com as adições convencionais. Nesse sentido, a adição de nanopartículas em substituição parcial do cimento adquiriu bastante atenção nos últimos anos [10];
- A microfusão de um composto cerâmico é amplamente utilizada na produção de pás de turbinas a gás de alta temperatura para motores aeronáuticos. Essas lâminas são caracterizadas por suas formas complexas. A cerâmica a base de sílica é geralmente empregada para esses núcleos, devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica, boa estabilidade química *versus* metais fundidos e excelente lixiviação. Estudos nessa área revelaram que grandes quantidades de cristobalita se formaram durante a sinterização e fundição de alta temperatura de compostos cerâmicos moldados por injeção e dopados com nanossílica, resultando em uma melhor densidade aparente e propriedades mecânicas [11];
- Com a adição de nanossílica em compostos cerâmicos, foi constatado que ela pode promover a sinterização e densificação do composto cerâmico. Ao

aumentar o teor de nanossílica, a fração de cristobalita precipitada do composto cerâmico aumentou durante o processo de sinterização, o que levou ao aumento da resistência ao amolecimento do vidro de quartzo e à diminuição da deformação por fluência [12];

- A adição de nanoalumina em porcelanas incrementou a formação de mulita secundária, além da melhoria de algumas propriedades mecânica [13];
- A adição de nanomateriais para melhoria de deformação pirolástica em porcelanatos foi estudada. Os resultados demonstraram que a nanoalumina atuou como um agente regulador da deformação pirolástica quando utilizada na sinterização da massa do porcelanato, diminuindo a deformação pirolástica de massas porcelânicas [8].

Visto os grandes benefícios que as nanopartículas podem trazer às características do produto cerâmico, o objetivo desse trabalho é avaliar o efeito da adição de nanopartículas de alumina e sílica na resistência a manchas em uma formulação de esmalte para porcelanato esmaltado. Não foram encontrados trabalhos relacionando à porosidade interna do vidro com nanotecnologia, demonstrando a originalidade do presente estudo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo avaliar o efeito da adição de nanopartículas de alumina e sílica na resistência a manchas de uma formulação de esmalte de porcelanato esmaltado polido, almejando proporcionar uma melhora nessa propriedade, por meio da diminuição de porosidade superficial.

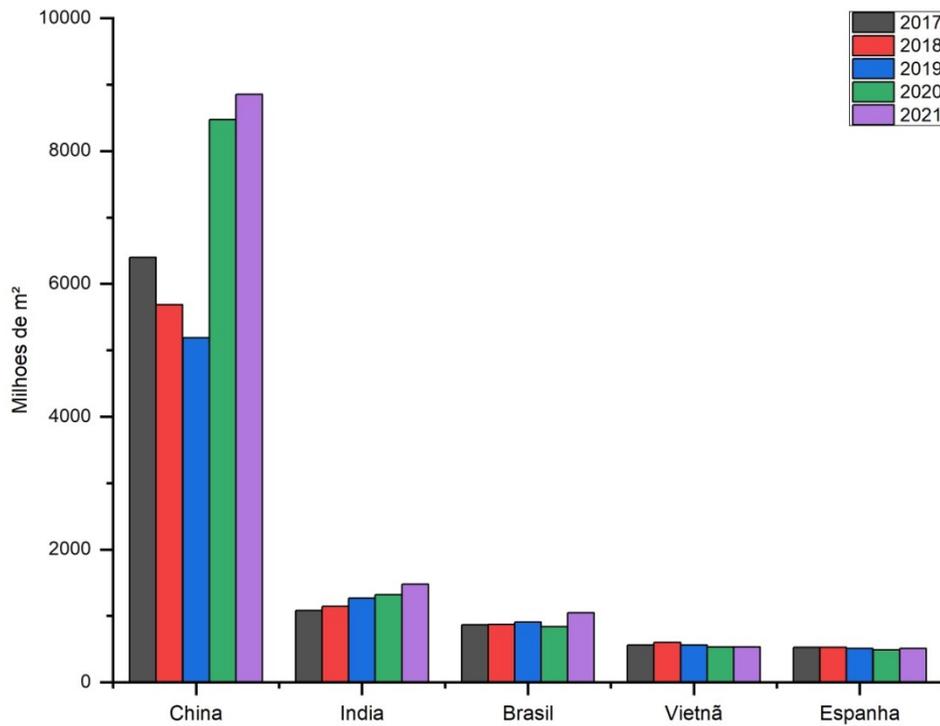
### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as propriedades físico-químicas das formulações elaboradas;
- Compreender a influência dos nanomateriais usados no comportamento das propriedades do vidro final.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

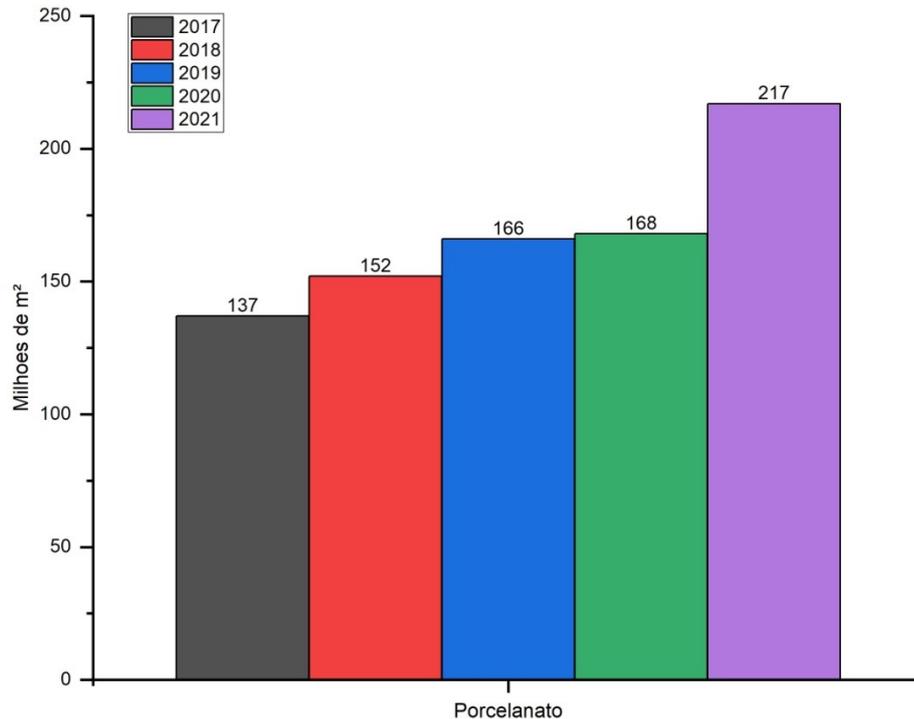
O Brasil é um dos principais fabricantes do mercado mundial de revestimentos cerâmicos, ocupando a 3ª posição em produção (Figura 1). Na produção de cerâmica brasileira, destaca-se o revestimento do tipo porcelanato (Figura 2) com crescimento de produção no Brasil ao longo dos últimos anos, demonstrando um aumento de mercado de porcelanato, provavelmente devido a sua beleza e qualidade técnica. De fato, o porcelanato representa um excelente produto desenvolvido no setor de revestimentos cerâmicos com excelente apelo estético e elevado desempenho mecânico [15,16].

Figura 1 – Produção mundial de cerâmica de revestimento.



Fonte: [14]

Figura 2 – Produção de porcelanato no Brasil.



Fonte: [14] Adaptado pelo autor

### 3.1 PORCELANATO ESMALTADO

Como o nome sugere, os revestimentos cerâmicos são usados para recobrimento de chão, paredes ou mesmo tetos, tanto em ambientes internos como externos. Quando usados como revestimento de chão, são chamados normalmente de pisos; quando usados como revestimento de paredes, são conhecidos popularmente como azulejos.

A diferença entre as placas cerâmicas para revestimentos utilizadas para paredes e as de pisos é sua porosidade. Os azulejos utilizados nas paredes têm maior porosidade para favorecer sua aderência à parede e estabilidade dimensional. Por outro lado, as placas cerâmicas de revestimento de piso ou pavimentos apresentam menor porosidade, o que proporciona melhor resistência mecânica. Uma maneira de classificar as placas cerâmicas para revestimentos é de acordo com a absorção de água [1].

O Brasil, representado pelo programa setorial da qualidade de placas Cerâmicas Brasileiro (CCB), adota na íntegra a NBR ISO 13006, avaliando os produtos cerâmicos conforme sua absorção de água na Tabela 1 [17].

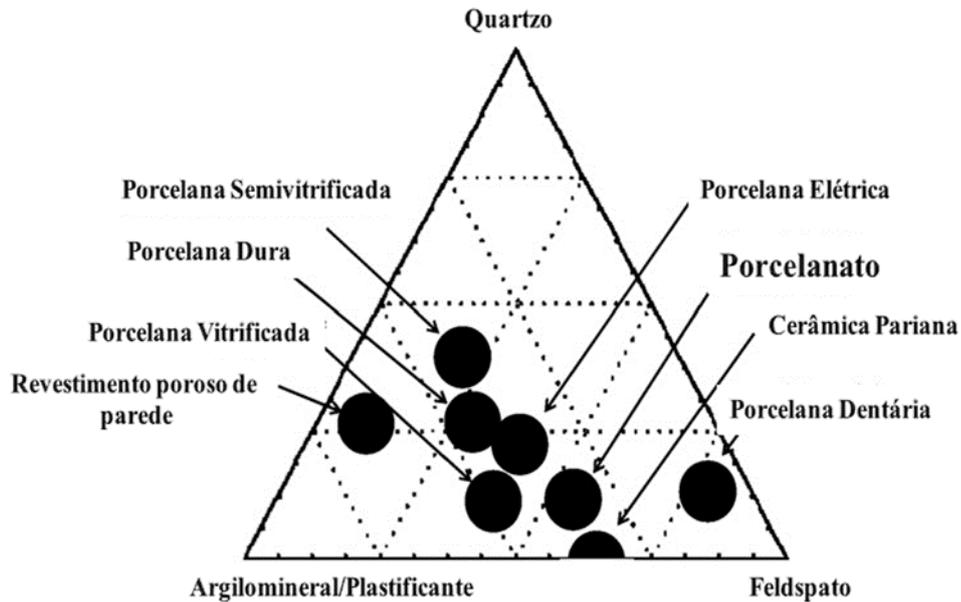
Tabela 1 – Classificação dos produtos cerâmicos pelo grupo de absorção de água.

<b>Grupo de Absorção de Água</b>	<b>Classe Técnica</b>	<b>Classe Comercial</b>
0,00 a 0,5%	Ala / Bla	Porcelanato
0,5 a 3,0%	Alb / Blb	Grês
3,0 a 6,0%	Alla/ Blla	Semi Grês
6,0 a 10,0%	Allb / Bllb	Semi Poroso
≥ 10,0 %	AIII / B III	Poroso / Monoporosa

Fonte: [17]

Dentre essas denominações comerciais, há o porcelanato, um revestimento cerâmico obtido a partir da mistura controlada de matérias-primas, que passa por um processo de transformação físico-química para se tornar um corpo vitrificado homogêneo, denso, com excelentes propriedades técnicas, resultando em baixa absorção de água e alto módulo de resistência à flexão. A base de partida da composição do porcelanato constitui uma mistura de argilominerais, feldspatos e quartzo. A fração argilomineral aporta plasticidade em presença de umidade, resistência mecânica a seco das peças, forma mulita e fase vítrea durante a queima. Os feldspatos são os principais formadores de fase vítrea, que promovem a sinterização. O talco também é utilizado na produção de materiais cerâmicos, com a finalidade de aumentar o conteúdo de vidro e reduzir a temperatura de queima. O quartzo, por ser o componente mineral de maior temperatura de fusão, auxilia na estabilidade térmica e dimensional. Tanto o quartzo como os feldspatos são materiais que não apresentam plasticidade em presença de umidade. Em função dos materiais que o compõem, o porcelanato, portanto, pode ser enquadrado na classe dos materiais cerâmicos triaxiais [8,18,19,20]. Na Figura 3 tem-se o diagrama de composições de produtos cerâmicos triaxiais em comparação com a composição do porcelanato.

Figura 3 – Diagrama de composições de produtos cerâmicos triaxiais em comparação com a composição do porcelanato.



Fonte: [20]

No aspecto prático, a faixa dos teores normalmente utilizados em uma composição típica de porcelanatos é demonstrada na Tabela 2 [8].

Tabela 2 - Faixa de teores (%) das matérias-primas utilizadas para a fabricação de porcelanatos.

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

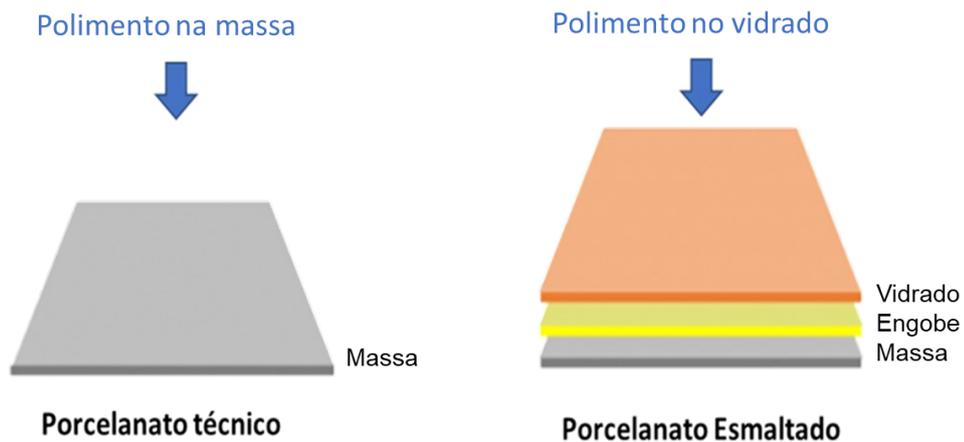
Fonte: [8]

Muitos porcelanatos se assemelham esteticamente com as pedras naturais. Em termos de propriedades, destacam-se fatores como: maior resistência química e maior resistência à abrasão, o que permite sua aplicação em laboratórios e ambientes industriais, maior uniformidade de cores na superfície e impermeabilidade da estrutura, o que os tornam mais resistentes a manchas e geram um aspecto estético mais agradável. Sua aplicação e manuseio também são facilitadas por serem

produzidos em placas de menor espessura que as pedras ornamentais naturais, conseqüentemente mais leves [21]. Devido à sua excelente aceitação no mercado, o porcelanato tem sido continuamente aprimorado e, durante esse processo evolutivo, o porcelanato esmaltado foi desenvolvido para melhorar as propriedades superficiais em relação ao porcelanato não esmaltado [22].

Com o avanço da técnica de porcelanato esmaltado, o polimento do porcelanato, que antes era na própria massa, passou a ser realizado sobre o vidro (Figura 4). Essa técnica também viabilizou o uso de impressoras digitais (Figura 5) para aplicação de tintas em vidrados expandindo, a variedade de possibilidades no desenvolvimento de novos produtos nessa nova tipologia, o porcelanato esmaltado polido.

Figura 4 – Diferenças entre polimento de porcelanato técnico e esmaltado.



Fonte: Autor (2023)

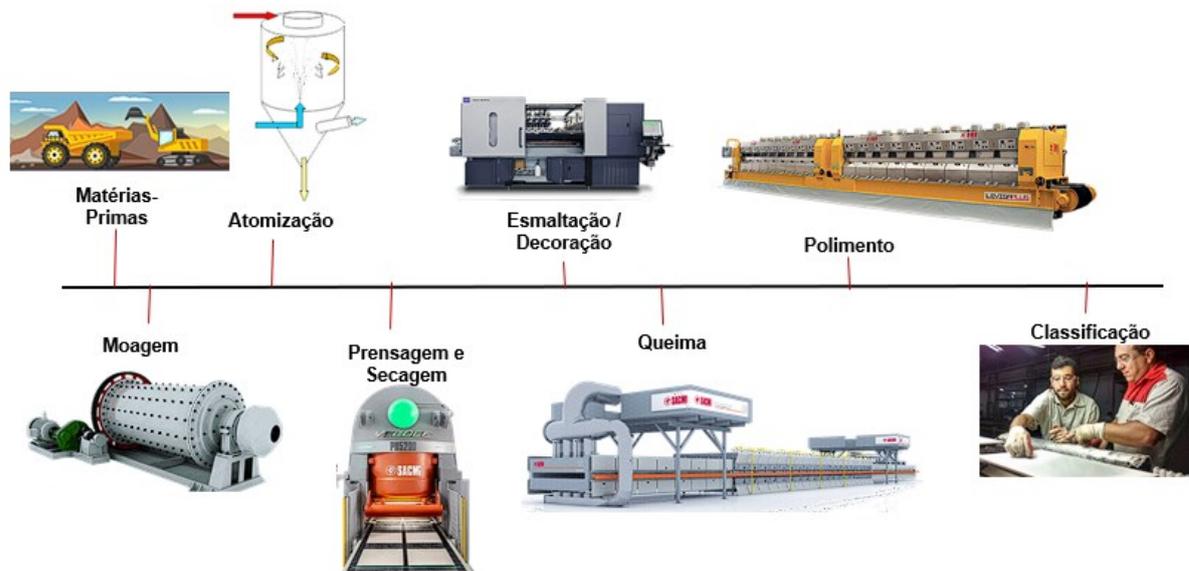
Figura 5 – Exemplo de produto decorado em impressora digital.



Fonte: Autor (2023)

Na figura 6 é apresentado o fluxograma de produção de uma fábrica do porcelanato esmaltado via moagem a úmido.

Figura 6 – Fluxograma de produção de uma fábrica do porcelanato esmaltado via moagem a úmido.



Fonte: Autor (2023)

### 3.1.1 Polimento e Porosidade

O porcelanato esmaltado polido, assim como outras cerâmicas que passam pelo processo de polimento (Figura 7), tem uma camada superficial removida; no caso do esmaltado polido, essa camada é mais fina de material quando comparado aos porcelanatos técnicos. Este processo de acabamento é comumente chamado de polimento, porém o termo técnico que melhor descreve este processo é o brunimento plano rotativo com oscilação [23-25].

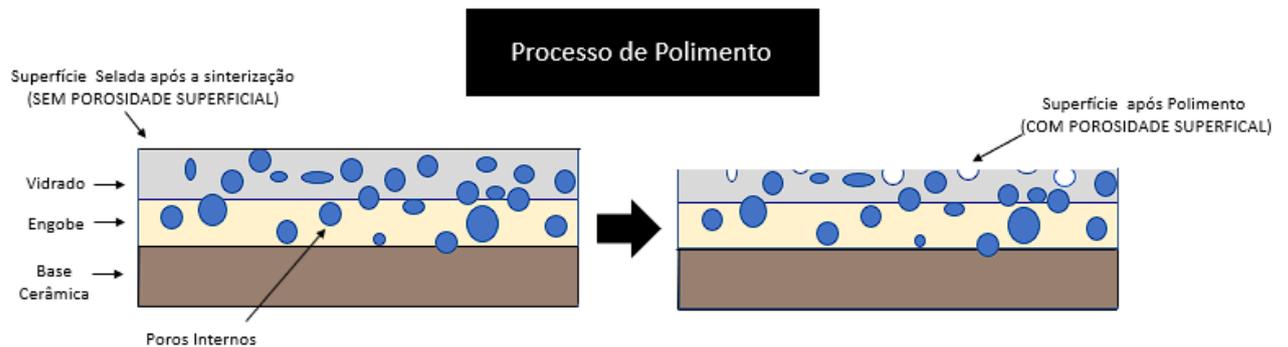
Figura 7 – Máquina industrial para polimento.



Fonte: Autor (2023)

Durante o polimento, é inevitável que o volume de poros que permanecem na superfície do produto acabado aumente. A remoção de uma fina camada superficial revela uma nova superfície composta por numerosos poros abertos que antes estavam “fechados” no interior [26]. Nesse processo, uma camada - cerca de 0,2 a 0,5 mm da superfície (porcelanatos esmaltados) é removida, fazendo com que uma fração dos poros fechados passe a fazer parte da nova superfície, conforme a Figura 8.

Figura 8 – Ilustração da abertura da porosidade superficial após o processo de polimento.



Fonte: Autor (2023)

Na prática a porosidade aberta piora a resistência ao manchamento do porcelanato, possibilitando reclamações do cliente final, que além de gerar custos para a empresa fabricante, deprecia a marca perante os clientes (Figura 9).

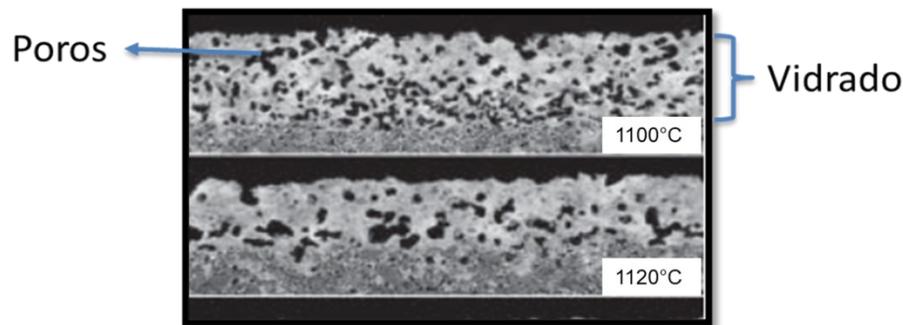
Figura 9 – Exemplo de material com problema de manchamento.



Fonte: Autor (2023)

A distribuição dos poros na camada vidrada não é homogênea e, por isto, a porosidade da superfície vidrada em uma peça polida dependerá da espessura da camada vidrada removida durante o polimento. Ainda, como as peças não são planas, a espessura da camada eliminada não é a mesma ao longo de toda a peça. Como existe uma relação com a camada interna do vidrado, a porosidade depende da composição do vidrado de partida, sendo obtida a mínima porosidade quando as matérias-primas são vítreas e não são produzidas cristalizações durante a queima. Na Figura 10, tem-se um exemplo de alteração da porosidade do vidrado devido a alterações de processamento, nesse caso temperaturas de queima [27].

Figura 10 – Exemplos de porosidade no vidrado em função da temperatura de queima.



Fonte: Adaptado [27]

As variáveis das quais depende o desenvolvimento da porosidade no vidrado já foram estudadas. Foi concluído que para reduzir ao mínimo a porosidade num vidrado, é preciso que este apresente um intervalo de maturação que coincida com a queima do suporte. A evolução das fases vítreas com a temperatura influencia na porosidade e no tamanho médio do poro no produto acabado. Quando são adicionados componentes que não são dissolvidos ou que se dissolvem de forma limitada durante a queima, o tamanho e o volume dos poros aumentam consideravelmente. Finalmente, foi constatado que a porosidade e o tamanho médio dos poros aumentam linearmente com a espessura da camada vidrada [52].

De acordo com o mecanismo de fluxo viscoso, é provável que parte da porosidade de um recobrimento vidrado já queimado tenha sua origem em alguns dos poros que se encontravam na camada de esmalte recém aplicada. Assim, conforme é reduzido o tamanho médio da partícula, incrementa-se consideravelmente a velocidade de sinterização das partículas, o que leva a uma redução considerável na temperatura na qual o corpo atinge um determinado grau de densificação. O efeito que a distribuição do tamanho das partículas de um vidrado exerce sobre a velocidade de sinterização é devido à pressão capilar (força motriz da sinterização), que é originada no interior dos poros e nos pontos de contato entre partícula. Finalmente, foi concluído que a distribuição granulométrica do esmalte, ao influenciar consideravelmente a microestrutura do empacotamento das partículas a verde, afeta fortemente a velocidade na qual o vidrado densifica e a porosidade final do mesmo [38].

Outra alternativa para se contornar o problema do manchamento é a impermeabilização da superfície do produto com uso de selantes poliméricos ou nanossílica logo após o processo de polimento (Figura 11). Certamente, esta não é a forma ideal de resolver o problema, pois traz uma série de incômodos aos consumidores, como necessidade de reaplicações periódicas do impermeabilizante, envolvendo despesas e inconvenientes que todo consumidor desejaria evitar. Portanto, do ponto de vista da qualidade do produto, a resistência ao manchamento deve independer da aplicação de impermeabilizantes [4].

Figura 11 – Imagem de uma superfície impermeabilizada.



Fonte: Autor (2023).

Como o trabalho é direcionado para a alteração do vidrado cerâmico, é necessário enfatizar alguns conceitos relacionados a vidrados.

### 3.1.2 Vidrado Cerâmico

No porcelanato esmaltado, utiliza-se o esmalte, uma cobertura relativamente fina, geralmente  $< 1$  mm de espessura, que contém matérias-primas que reagem para formar uma fase vítrea [28]. O vidrado cerâmico tem como objetivo específico criar uma superfície lisa e impermeável sobre um suporte cerâmico para facilitar sua limpeza, melhorar sua resistência química, resistência a riscos e à abrasão [30].

As fritas cerâmicas são atualmente a principal matéria-prima para os esmaltes utilizados na indústria de revestimentos cerâmicos. Esses materiais são principalmente de natureza vítrea e são preparados por fusão e resfriamento repentino de misturas de minerais, que fornecem uma ampla variedade de óxidos para a composição do vidro formado. Sua composição é dada por vários tipos de óxidos que se agrupam, dependendo de sua função na estrutura vítrea. Tendo em conta a teoria

estrutural de formação de vidros proposta por Zachariasen e Warem, os cátions se classificam da seguinte maneira [31-35]:

- Formadores de rede: Unidades básicas que formam estruturas ligando-se entre si, mas que não se repetem a distâncias regulares gerando assim estruturas amorfas;
- Modificadores de rede: Elementos que quebram as redes tridimensionais dos formadores, ocupando interstícios e enfraquecendo as ligações; diminuem a energia necessária para quebrar os enlaces;
- Intermediários: Estes elementos podem tanto reforçar a rede tridimensional como quebrar algumas ligações, mas não formam vidro por si mesmos.

A combinação dos óxidos desses cátions e adição de outros óxidos metálicos gera uma variedade de vidros com diferentes propriedades físico-químicas. Geralmente, os óxidos se encontram presentes nos minerais que são incluídos no fundido. A Tabela 3 apresenta uma classificação dos óxidos de acordo com sua função na estrutura vítrea.

Tabela 3 – Classificação de óxidos de acordo com sua função na formação da estrutura vítrea.

<b>Formadores de rede</b>	<b>Intermediários</b>	<b>Modificadores</b>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
SiO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O
GeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	BaO
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	Na <sub>2</sub> O
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BeO	SrO
	ZnO	K <sub>2</sub> O

Fonte: [35]

As fritas usadas na formulação de esmaltes geralmente contêm quantidades significativas de óxidos de silício, alumínio, boro, cálcio, zinco, potássio, magnésio, bário e sódio. As proporções relativas desses óxidos determinarão as propriedades da rede vítrea e, portanto, as propriedades finais do vidrado [35,36].

Além das fritas (80-90% em massa), os esmaltes cerâmicos contêm matérias-primas minerais argilosas (10-15%), aditivos químicos (0,1-1%) que também são adicionados para conferir propriedades específicas exigidas durante o processo de aplicação [37]. Dependendo do tipo de produto, temperatura de queima, efeito desejado e características do produto acabado, uma grande variedade de esmaltes pode ser formulada usando-se diferentes combinações de fritas, matérias-primas e pigmentos.

O vidrado deve possuir características técnicas e estéticas que sejam adequadas ao uso ao qual se destina o produto. As duas principais propriedades desejáveis nos porcelanatos esmaltados estão relacionadas à superfície vítrea formada [38-40]:

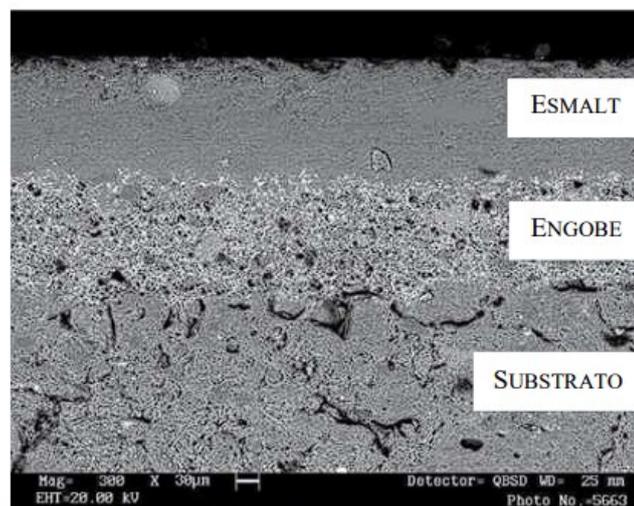
a) Propriedades físico-químicas: capacidade de cobrir homogeneamente a superfície da massa cerâmica, ser impermeável, possuir resistência ao desgaste por abrasão quando em uso, apresentar pouca reatividade a reagentes químicos, ser de fácil limpeza, apresentar resistência mecânica;

b) Propriedades estéticas: brilho, opacidade/transparência, cor e textura.

### 3.1.3 Engobe

O engobe, fisicamente, é uma camada de material que se situa entre o suporte cerâmico (substrato) e o esmalte, conforme mostra a Figura 12 [1].

Figura 12 – Micrografia (MEV) mostrando a seção transversal de um revestimento cerâmico.



Fonte: [44]

Os engobes geralmente consistem de fritas (10-40% em massa), argila plástica, silicato de zircônio e, eventualmente, feldspato e quartzo [39]. Entre as principais funções do engobe, pode-se citar a redução dos defeitos superficiais, a melhora da textura e a facilidade de desgaseificação produzida pela decomposição do suporte por meio do vidrado durante a queima. O engobe também ajuda a ajustar o acordo dilatométrico esmalte-suporte e reduz o custo do vidrado, pois sua aplicação significa uma menor quantidade de esmalte depositado [45]. Além disso, o engobe serve como fundo para decoração quando a massa é constituída de argilas de cores mais escuras.

Para garantir uma boa cobertura final, a composição do engobe deve ser cuidadosamente projetada. Primeiro, o corpo cerâmico e o esmalte devem ser compatíveis tanto na secagem quanto na queima. Além disso, a temperatura de queima do engobe deve ser próxima à temperatura de queima do substrato. A diferença fundamental entre engobe e esmalte é a reduzida quantidade de fase líquida formada no engobe e a temperatura de queima, dependendo de sua composição química [40,46].

### 3.1.4 Expansão Térmica

A expansão térmica do vidro pode ser considerada como um dos fatores mais importantes no processo de produção de porcelanatos esmaltados, uma vez que o coeficiente de expansão térmica (CET) do vidro necessita ser menor (em torno de 8%) que o coeficiente de expansão térmica do substrato cerâmico. Grandes diferenças entre esses coeficientes levam a tensões mecânicas no vidro, o que pode levar a problemas nos revestimentos cerâmicos, como trincas e curvaturas (formas côncavas ou convexas no porcelanato) [42].

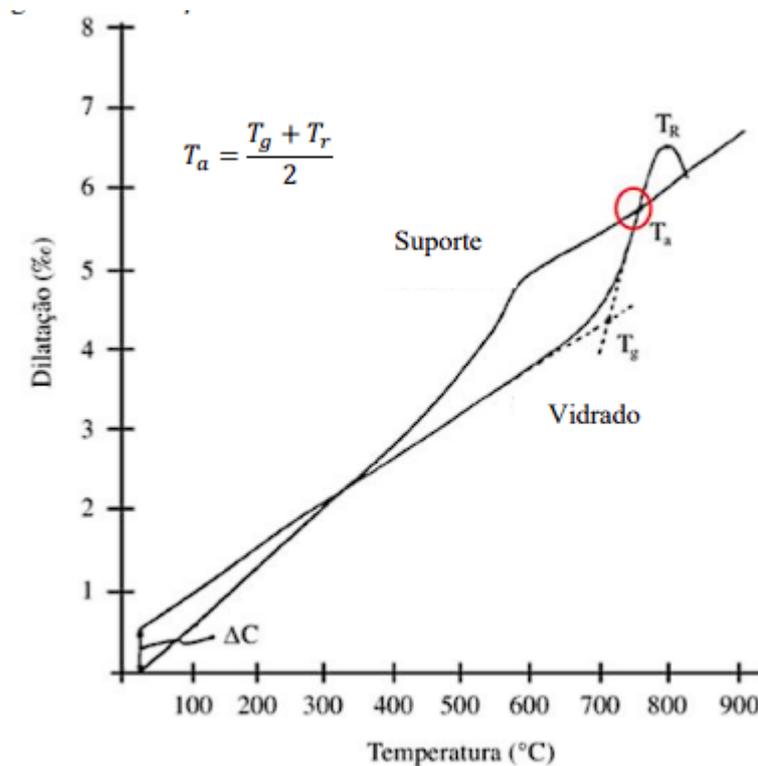
O coeficiente de expansão térmica (CET,  $\alpha$ ), é determinado usando-se um dilatômetro na faixa de temperatura de 25 a 325°C e é definido como a variação relativa do comprimento de um corpo sólido em função da temperatura. A expressão matemática do CET é:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde  $\Delta L/L_0$  é a variação relativa de comprimento sofrido pela amostra, quando da sua variação de temperatura  $\Delta T$ . Como a expansão térmica não é uniforme para todos os intervalos de temperatura, deve-se indicar em qual intervalo de temperatura este coeficiente foi determinado [40].

Na Figura 13, se apresenta a curva de dilatação de uma frita com a indicação de três pontos característicos para os estudos de acordo dilatométrico entre suporte e vidro [41,42].

Figura 13 – Dilatação térmica de uma frita.



Fonte: [42]

A Equação 2 é utilizada para o cálculo da  $T_a$ :

$$T_a = \frac{T_g + T_r}{2} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

$T_g$  = Temperatura de transição vítrea: É a temperatura na qual o material vítreo passa da fase sólida para o estado plástico-viscoso; a partir da  $T_g$ , a viscosidade diminui com o aumento de temperatura;

$T_r$  = Temperatura ou ponto de amolecimento: Conhecido como Ponto de Amolecimento dilatométrico, a partir deste ponto, o amolecimento do vidro é tão alto que o corpo de prova se deforma totalmente;

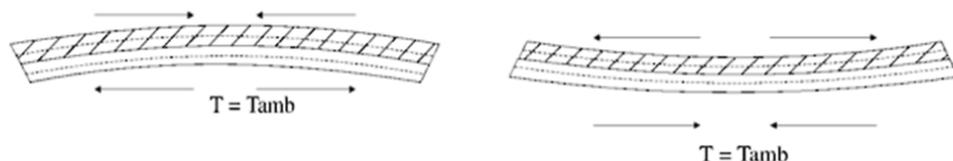
$T_a$  = Temperatura de Acoplamento (Princípio de amolecimento): É o ponto a partir do qual o vidro comporta-se no resfriamento como um sólido não cristalino, o vidro, e adere (acopla) ao engobe.

Na temperatura superior à temperatura de acoplamento não existem tensões entre o substrato e o vidrado, já que este, por se comportar como material viscoso, acompanha as variações de dimensões do substrato sem desenvolver nenhuma tensão. Para determinar a diferença de contração entre vidrado e substrato, é necessário sobrepor ambas as curvas fazendo-as coincidir na temperatura de acoplamento efetivo,  $T_a$ , como mostrado na Figura 13 [41]. Neste mesmo gráfico, também está identificada a diferença de contração entre esses materiais ( $\Delta C$ ), dado pela diferença entre as duas curvas nas mesmas temperaturas. A diferença de contração é expressa pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica (CET) do vidrado e do suporte cerâmico (substrato), podendo ter duas situações [43]:

1. O vidrado contrai menos que o suporte: se as duas camadas não estiverem rigidamente ligadas pela interface vidrado-suporte, e dessa forma puderem retrair livremente até a temperatura ambiente. Ambos poderão apresentar retrações diferentes, provocando deformação da peça, tornando-a convexa, como mostrado na Figura 14. Neste caso, o vidrado se encontra sob tensão de compressão e poderá ocorrer a perda da aderência do vidrado e, conseqüentemente, o lascamento;

2. O vidrado contrai mais que o substrato: Se não houver um acoplamento rígido entre a interface vidrado-suporte, contraem com taxas diferentes, e na temperatura ambiente essa diferença de contração vai deformar a peça, tornando-a côncava, como mostrado a Figura 14. Neste caso, o vidrado se encontra sob tensão de tração. Entretanto, se não ocorre a concavidade, na temperatura ambiente, as dimensões da superfície do vidrado serão maiores que o suporte cerâmico, podendo ocorrer o fenômeno de gretagem (fissuras sobre a superfície esmaltada).

Figura 14 – Exemplos de diferença de contração entre os coeficientes de dilatação do vidrado.



Retração do esmalte menor que a do suporte. Curvatura convexa na peça queimada

Retração do esmalte maior que a do suporte. Curvatura côncava na peça queimada

### 3.1.5 Processo de aplicação de esmaltes

A partir da introdução de novas tecnologias e automação do processo de produção, a indústria de revestimentos cerâmicos se desenvolveu nas últimas décadas [54]. As formulações de esmaltes também mudaram para atender essas novas tecnologias e alterações no processo produtivo, como por exemplo, ciclos de queima cada vez menores. Houve uma revolução recente na fase de decoração com o advento das tecnologias digitais, que se consolidam cada vez mais e se tornaram uma alternativa interessante ao processo de esmaltação convencional. As propriedades das superfícies esmaltadas dependem das propriedades físico-químicas dos materiais de partida e do desenvolvimento de cada etapa envolvida no processo de fabricação [29].

O processo de fabricação do esmalte envolve a moagem de matérias-primas até a obtenção do tamanho de partícula desejado. A redução de tamanho dos componentes do esmalte é geralmente realizada por moagem a úmido em um moinho de bolas de alta alumina. O objetivo da moagem é aumentar a reatividade para acelerar a transformação durante a queima. Além disso, a moagem de bolas também tem a finalidade de reduzir o tamanho das partículas das impurezas, reduzindo assim sua capacidade de causar defeitos [37].

O comportamento reológico das suspensões de esmaltes cerâmicos após a moagem das matérias-primas se faz de suma importância para garantir uma boa aplicação da camada sobre a base cerâmica. Além disso, afeta diretamente o rendimento da moagem, a velocidade no fluxo de transporte, o peneiramento do esmalte e a tendência à sedimentação dos sólidos dentro da suspensão. Para a correta aplicação dos esmaltes na linha de esmaltação é necessário ajustar as propriedades físico-químicas das suspensões aquosas para adaptar a aplicação às diferentes técnicas de aplicação [80,81]. Para se conseguir estes objetivos, são empregados aditivos e algumas matérias-primas como o caulim cuja função é evitar a sedimentação das partículas suspensas na barbotina de esmalte cerâmico [38].

A técnica tradicionalmente utilizada no processo de esmaltação é a aplicação em cortina contínua: consiste na formação de um véu contínuo em que passa a peça e sobre a qual é depositada uma camada de esmalte ou engobe. A espessura da camada de esmalte aplicada na peça dependerá da velocidade com que ela percorre a cortina. Este método de aplicação produz uma superfície de vidro uniforme e lisa

na peça [83]. Na Figura 15 é mostrado a esmaltação por campana, que é um dos processos de esmaltação de revestimentos cerâmicos mais usados atualmente. Já na Figura 16 tem-se as etapas realizadas na linha de esmaltação e o efeito obtido sob a base cerâmica.

Figura 15 – Aplicação industrial do esmalte – método campana.



Fonte: Autor (2023)

Figura 16 – Resumo das etapas na linha de esmaltação relacionando ao efeito obtido sob a base cerâmica.



Fonte: Autor (2023).

### 3.1.6 Sinterização de vidrados

#### 3.1.6.1 Tensão superficial

Durante a etapa de queima do porcelanato o esmalte cerâmico se transforma em vidro, ocorrendo uma série de transformações físicas, como sinterização e transformações de fase, reações químicas, como a dissolução de componentes, separação de fases imiscíveis e, dependendo do tipo de vidro, cristalização. Essas transformações determinam as propriedades técnicas e as características superficiais da camada vítrea [47]. Neste processo, a espessura do recobrimento vítreo diminui à medida que as partículas amolecem e o recobrimento densifica. Superfícies de tensão aparecem em líquidos devido à atração de moléculas de superfície por outras moléculas. Átomos ou moléculas dentro de um líquido experimentam forças quase iguais ao seu redor. No entanto, na mesma molécula em uma superfície, há apenas um hemisfério de forças atuando nessa superfície para manter a tensão, como uma membrana elástica esticada e, por causa da tensão, o volume do líquido tende a ser distribuído tanto quanto possível em uma pequena área de superfície. Assim, a pequena porção livre do líquido assume a forma de uma gota esférica, pois a esfera é a forma geométrica com a menor superfície para um determinado volume. A redução da superfície do líquido provoca o trabalho de coesão, enquanto o aumento dessa superfície requer a contribuição de energia externa. Portanto, o aumento de energia  $W$  necessário para criar uma nova superfície unitária  $S$  é chamado de energia superficial específica ou tensão superficial, conforme Equação 3 [42,48].

$$\sigma = \frac{W}{S} \quad (\text{Equação 3})$$

Em que:

$\sigma$  = Tensão Superficial, em  $\text{Nm}^{-1}$ ,  $\text{dyn.cm}^{-1}$  ou  $\text{erg.cm}^{-2}$ ;

$W$  = Trabalho, em J;

$S$  = Área, em  $\text{m}^2$ .

Dessa forma, a tensão superficial possui um papel importante na produção de vidrados, especialmente quando se busca uma fluidez uniforme e brilho. Também

influi notavelmente na capacidade de molhamento do vidro ou engobe ao suporte. Caso aumente muito a tensão superficial, a capacidade de molhamento diminui, possivelmente até o ponto de retrain o vidro. Uma baixa tensão superficial aumenta a molhabilidade, mas intensifica a formação de bolhas de gás dentro da camada de vidro, embora favoreça sua eliminação [42].

### 3.1.6.2 Fluxo viscoso

O fluxo viscoso é o principal mecanismo responsável pela densificação da camada de vidro durante o processo de sinterização [28,49]. Em queima de vidros cerâmicos, à medida que a temperatura incrementa, a viscosidade das partículas de frita diminui. As partículas de frita, devido à pressão capilar que é gerada nos pontos de contato entre elas, se aglomeram e coalescem, o que leva a uma contração do material e uma mudança na estrutura dos poros inicial (diminuição do volume de poros e mudanças no tamanho e formato). A principal variável que influencia nesse processo é a taxa de densificação, que depende principalmente dos tamanhos de partícula, da viscosidade e da tensão superficial. A dependência da taxa de densificação nesses parâmetros é descrita pela Equação 4 [49]:

$$\dot{\rho} \sim \frac{Y_{SV}}{\eta a} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

$\dot{\rho}$  = Taxa de densificação;

$Y_{SV}$  = Tensão superficial do material vítreo;

$\eta$  = Viscosidade do material vítreo;

$a$  = raio da partícula.

À medida que o vidro sofre reações, o suporte cerâmico também experimenta reações que definem as características finais do produto. Em algumas dessas reações podem ser gerados gases, produto da decomposição da matéria orgânica ou carbonatos. Esses gases devem passar pela camada de vidro para sair à superfície e, para facilitar esse processo, os vidros devem ter um intervalo de maturação tal que permita a saída deles, para evitar a geração de defeitos, entre eles

a porosidade dos vidrados [37,50]. A viscosidade durante a queima determina a fluência do vidrado sobre o suporte cerâmico, permitindo a formação de uma camada uniforme sem escorrer da superfície. Assim, o intervalo de tratamento térmico está relacionado com a magnitude da variação da viscosidade com a temperatura. Esta variação afeta diretamente a trabalhabilidade, processamento e relaxamento dos vidrados [30,47]. Nesse sentido, se faz interessante se aprofundar no conceito de viscosidade em alta temperatura.

### 3.1.6.3 Viscosidade em alta temperatura

A viscosidade é entendida como o atrito interno ou resistência ao deslizamento que existe entre as moléculas de um fluido. Quando começam a se mover, eles fluem com mais ou menos dificuldade; então, sua medida é representada pelo coeficiente de viscosidade ou seu inverso, ou seja, a fluidez, característica de todo fluido [35]. Quando uma grande quantidade de fluido escoar horizontalmente sobre uma superfície plana, devido à adesão, a velocidade de deslizamento aumenta em direção à superfície, estabelecendo-se um gradiente de velocidade ao longo da direção vertical. A força exercida entre duas camadas paralelas e contínuas de fluido é proporcional à superfície de contato  $A$  e ao gradiente de velocidade, conforme Equação 5:

$$F = \eta \cdot A \frac{d_v}{d_x} \quad (\text{Equação 5})$$

O coeficiente  $\eta$  depende das propriedades do fluido e é chamado de coeficiente de viscosidade ou coeficiente de atrito interno e expressa a força de deslizamento exercida na superfície. Ao se lidar com o estado vítreo, a importância da viscosidade deve ser enfatizada, pois é a propriedade responsável pela qual um vidro pode ser super-resfriado e atingir seu estado rígido sem sofrer cristalização. Desta forma, a viscosidade determina o comportamento do vidro em uma ampla faixa de temperatura e seu conhecimento, além de estar próximo a valiosas informações estruturais, é de particular interesse do ponto de vista industrial, pois condiciona boa parte de alguns aspectos da fabricação do vidro como: fusão, desvitrificação,

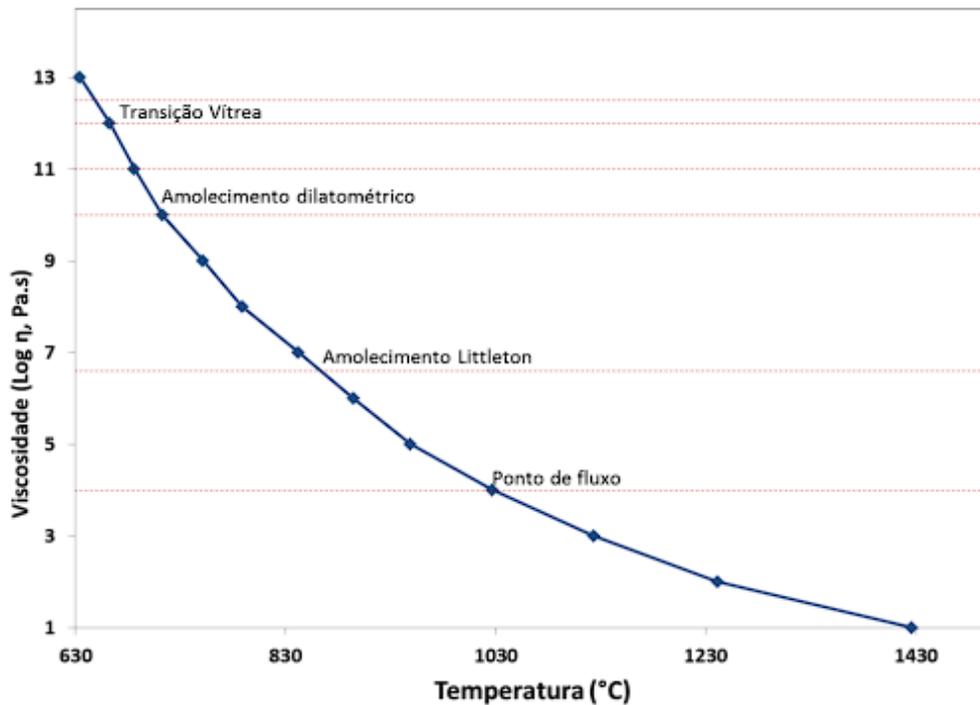
molhabilidade, eficácia dos tratamentos de requeima e relaxamento de tensões [35,42,48].

A viscosidade em função da temperatura vem sendo bastante estudada. O modelo empírico de *Vogel-Fulcher-Tamman* (VFT), dado pela Equação 6, é o mais utilizado por fornecer um bom ajuste dos dados de viscosidade numa ampla faixa de temperatura [34].

$$\log \eta = A + \frac{B}{T-T_0} \quad (\text{Equação 6})$$

Na Equação 5, A, B e  $T_0$  são parâmetros ajustáveis independentes da temperatura e T é a temperatura que se deseja. O vidroado exibe diferentes processos físicos e químicos durante o processo de queima e todas essas transformações determinarão o desempenho técnico e a aparência da camada esmaltada. O ciclo de queima do vidroado deve ser pensado de forma a se obter uma porosidade mínima na camada e garantir que esses processos físico-químicos ocorram dentro da faixa de temperatura necessária, para os quais existem valores de viscosidade e temperatura adequados [54]. Portanto, é muito interessante poder relacionar a viscosidade com a maturação, etapa do processo de queima em que ocorrem todas as transformações físico-químicas, geralmente começando com o amolecimento do vidroado [35,55]. Dada a grande importância prática que tem o conhecimento da viscosidade no estudo dos vidros e a dificuldade de se aferir medições, realizaram-se numerosos estudos para estabelecer-se distintos pontos de viscosidades, cuja determinação pode efetuar-se de um modo rápido e sensível. Na Figura 17, é mostrado um exemplo de variação de viscosidade pela temperatura para uma fritada transparente, com a indicação de pontos de viscosidade [35].

Figura 17 – Variação da viscosidade com a temperatura de uma fritada transparente.



Fonte: [35].

São mencionados em bibliografias outros pontos de viscosidade de menor interesse e maior imprecisão, destacando-se [35,42]:

- **Ponto de transição vítrea:** Temperatura na qual o material vítreo começa a passar da fase sólida para o estado plástico-viscoso; isto é, com o aumento da temperatura, o material fica gradativamente mais mole. Seu valor depende do método que se emprega para sua determinação. Pode-se atribuir a este ponto um valor de viscosidade de  $10^{13,3}$  dPa.s, podendo seu valor variar de  $10^{13,0}$  a  $10^{13,5}$  dPa.s, segundo as condições que se realize o ensaio;
- **Ponto de amolecimento dilatométrico:** Ponto máximo da curva de dilatação térmica; neste ponto, o amolecimento do vidro é tão alto que o corpo de prova se deforma. O valor da viscosidade pode estar compreendido entre  $10^{11}$  e  $10^{12}$  dPa.s;
- **Ponto de amolecimento *Littleton*:** O ponto de amolecimento *Littleton* corresponde ao fim da deformação viscosa produzida pelo efeito da gravidade, pelo qual se considera que nesse ponto se apresenta realmente o amolecimento do vidro. A viscosidade que corresponde é de  $10^{6,6}$  dPa.s;

- **Ponto de Fluxo:** À medida que aumenta a temperatura, a energia térmica vai enfraquecendo e quebrando as ligações da rede vítrea, o que vai diminuindo a viscosidade e, em consequência, facilita o escoamento do material; o valor considerado para o fluxo é de  $10^4$  Pa.s. Neste ponto, a viscosidade entra no intervalo de molhabilidade do vidro.

### 3.2 NANOCIÊNCIA, NANOTECNOLOGIA E NANOPARTÍCULAS

O prefixo nano representa uma parte de um bilhão; dessa forma, um nanômetro corresponde a um bilionésimo de um metro. Para efeito de comparação, uma partícula nano está para uma bola de futebol assim como a bola de futebol está para o planeta terra (Figura 18) [8].

Figura 18 – Comparação de grandeza representando uma parte de um bilhão.



Fonte: [8].

Conforme a Organização Mundial de Normalização (ISO), refere-se a um tamanho nano aquele material que varia de 1 a 100 nm em pelo menos uma das suas três dimensões. A seguir verifica-se mais alguns exemplos a nível referencial para a nanoescala [58]:

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

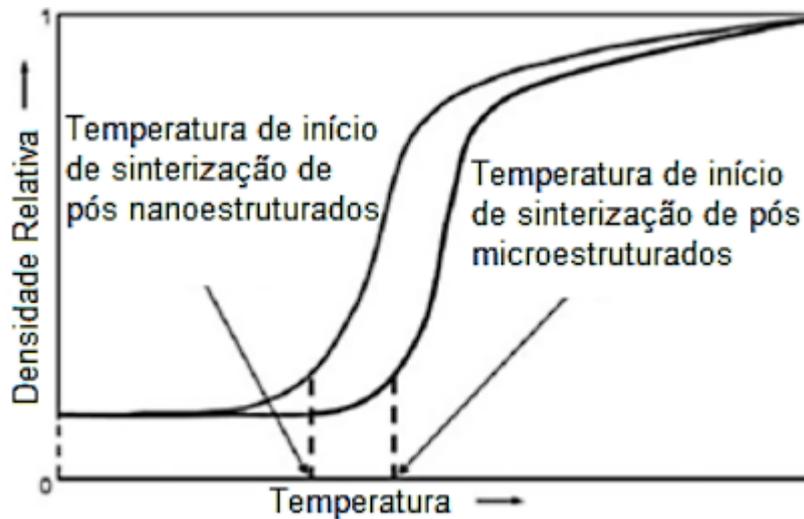
Partindo destas definições e percepções de grandeza, é possível definir a nanociência em sua essência como a habilidade de se poder trabalhar em nível molecular/estrutural, átomo por átomo, para criar grandes estruturas organizadas. Por

sua vez, a nanotecnologia descreve a caracterização, fabricação e manipulação destas estruturas, dispositivos ou materiais dentro das mesmas dimensões mencionadas (ISO/TS 80004-1:2010). Esta área do conhecimento se estabeleceu como uma tecnologia essencial para uma ampla gama de aplicações, tornando-se assim uma prioridade para políticas de desenvolvimento científico e tecnológico, que já se encontram em utilização em centenas de produtos no setor industrial, eletrônica, saúde, química, cosméticos, compósitos e energia. Em relação ao termo nanopartícula, a norma ISO/TS 27687:2008 considera que são partículas com características estruturais menores que 100 nm, podendo esta dimensão influenciar as propriedades biológicas, físicas e químicas. Geralmente, nessa escala de tamanho, se manifestam algumas propriedades diferenciadas, como: tolerância à temperatura, variedade de cores, alterações da reatividade química e condutividade elétrica [59,60]. A maior diferença de materiais de uma mesma composição química, de nanomateriais e materiais cujas dimensões estão em escala micrométrica, é o aumento da fração do número de átomos na superfície dos nanomateriais, bem como o aumento considerável da área superficial, podendo possibilitar inclusive a sinterização em menores temperaturas e, conseqüentemente, um custo menor de produção [61].

O tipo de aplicação destes materiais nanométricos irá definir qual processamento é o mais adequado, uma vez que diversas maneiras de produzir uma mesma nanopartícula podem conferir propriedades e características distintas ao material que se destina [7]. No entanto, as propriedades das nanopartículas são mais bem aproveitadas se introduzidas ao processamento dos materiais de forma adequada. As partículas de tamanho nanométrico apresentam geralmente maior facilidade em agregar ou aglomerar. Esta situação ocorre a fim de diminuir a energia entre as interfaces, ou diminuir a superfície total do sistema a fim de diminuir a energia superficial [62].

Na sinterização de pós nanoestruturados, a energia de ativação diminui com a diminuição do tamanho das partículas e, conseqüentemente, ocorre uma redução da temperatura de sinterização [63,64]. Um diagrama esquemático ilustrando diferentes temperaturas de início de sinterização de pós nanoestruturados e de pós microestruturados é mostrado na Figura 19.

Figura 19 – Diagrama esquemático ilustrando diferentes temperaturas de início de sinterização de pós nanoestruturados e de pós microestruturados.



Fonte: [99] adaptado por [65].

Com base no comportamento experimental típico, observado na Figura 19, a temperatura de partida pode ser definida como a temperatura à qual a fase de densificação rápida inicia. Em geral, a densidade relativa é deslocada para a esquerda quando pós nanométricos são usados em vez de pós micrométricos. Estudos sobre a sinterização de nanopartículas zircônia estabilizada com ítria, nanopartículas titânia e nanopartículas alumina têm mostrado que a temperatura de sinterização de pós nanoestruturados inicia a uma temperatura de 200 °C menor do que os pós em escala micrométrica [66-69]. A utilização de pós nanométricos traz um conjunto de contribuições positivas para o processo de sinterização, mas também para o surgimento de diversas dificuldades de processamento [70,71]. Além disso, a densificação das nanoestruturas é fortemente afetada pela aglomeração de partículas, poros e variáveis de processamento. Embora muitos desses fatores também afetem a sinterização de partículas de tamanho micrométrico, os efeitos são mais drásticos e amplificados no caso dos nanomateriais, devido principalmente a alta reatividade relacionada com a alta área superficial [63,72].

### 3.2.1 Nanopartículas de sílica

As nanopartículas de sílica são materiais inorgânicos que possuem uma alta área superficial, que muitas vezes dispõem de estruturas tridimensionais e com altas

concentrações de grupos silanóis (Si-OH), que auxiliam na funcionalização e adsorção de espécies químicas. A reatividade das unidades silanóis permite a modificação química da superfície da sílica, possibilitando diversas aplicações. Nanopartículas de sílica podem ser nanomateriais sólidos ou porosos. No primeiro caso, não apresentam porosidade. Quando porosa, são classificadas em três categorias, segundo a IUPAC [73]:

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

Neste trabalho, a nanossílica utilizada foi obtida por meio do método de troca iônica, denominada comercialmente de sílica coloidal. Este tipo de nanossílica está disponível comercialmente em forma líquida. Estas apresentam estrutura não porosa, amorfa e, normalmente, morfologia esférica. Uma dispersão estável de partículas coloidais sólidas num líquido é chamada sol. Estável, neste caso, significa que as partículas sólidas não se aglomeram a uma taxa significativa e, portanto, se mantêm dispersas no líquido por longo período de tempo [74].

### **3.2.2 Nanopartículas de alumina**

Todas as características vantajosas da alumina de tamanho micro/macro são mantidas nas nanopartículas de alumina, inclusive com alguns advenços: menor temperatura de sinterização, área superficial elevada e alta tenacidade. Desta forma, seus usos podem ser incrementados para áreas como: agentes de sinterização cerâmicos, materiais biocompatíveis, nano compósitos para aplicações estruturais e elétrica avançada [75-78]. A nanoalumina utilizada neste trabalho foi obtida pelo processo hidrotérmico.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

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

### 4.1 MATÉRIAS-PRIMAS E REAGENTES

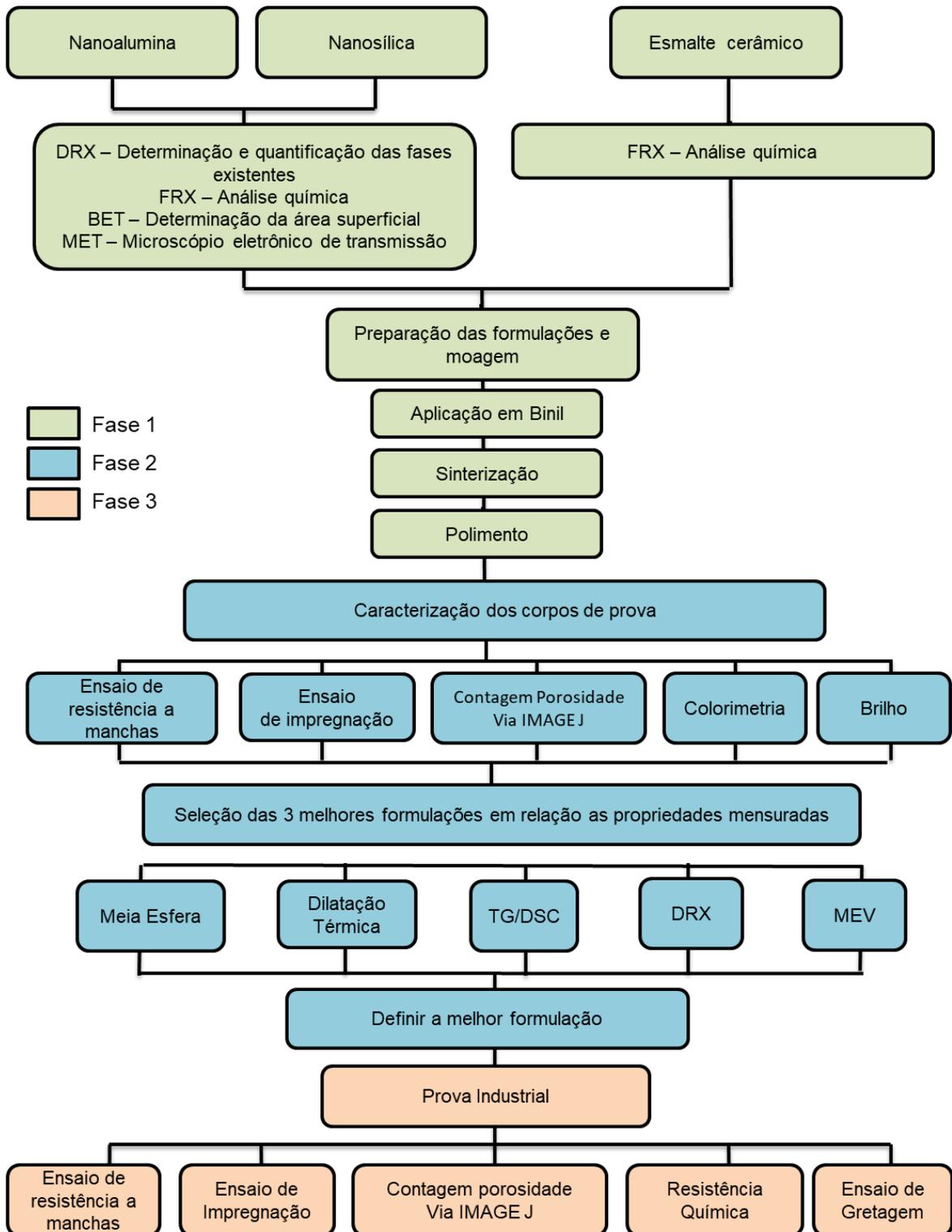
Os materiais nanométricos (nanossílica e nanoalumina) foram fornecidos por empresa química da região de Siderópolis (Quimicer - Indústria Química).

O esmalte cerâmico utilizado no trabalho foi um esmalte padrão utilizado para fabricação de porcelanatos esmaltados polidos e possui na sua formulação fritas, caulim e aditivos.

### 4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 20 apresenta as principais etapas envolvidas na realização desta dissertação.

Figura 20 – Principais etapas envolvidas na realização desta dissertação de mestrado.



Fonte: Autor (2023).

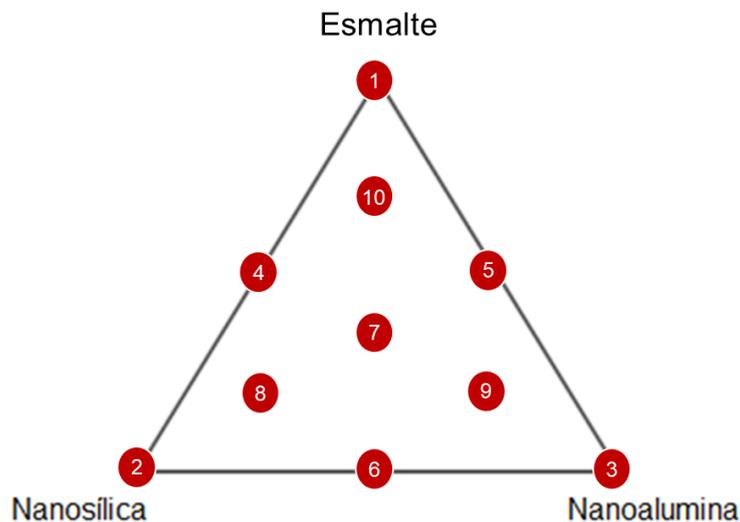
O trabalho foi idealizado em três fases:

- Fase 1 - Realização dos seguintes etapas e análises:

- a) Caracterização das nanopartículas e vidro cerâmico;
- b) Preparação das formulações e moagem, ensaio de densidade e viscosidade;
- c) Aplicação de binil;
- d) Queima;
- e) Polimento.

O método utilizado para a preparação das formulações de esmalte cerâmico foi o planejamento de misturas, representadas em um diagrama ternário (Figura 21) e configurando um total de 10 composições, apresentadas na Tabela 4, sendo que o vértice do vidro cerâmico corresponde ao valor mínimo de 90% e máximo de 100%. E os vértices das nanopartículas de sílica e alumina correspondem ao valor mínimo de 0 e máximo de 10%.

Figura 21 – Diagrama ternário mostrando as formulações de esmaltes estudadas.



Fonte: Autor (2023).

Tabela 4 – Composições do esmalte cerâmico com adição de nanossílica e nanoalumina.

<b>Formulações</b>	<b>Esmalte</b>	<b>Nanossílica</b>	<b>Nanoalumina</b>
1	100,00	0	0
2	90,00	10,00	0
3	90,00	0	10,00
4	95,00	5,00	0
5	95,00	0	5,00
6	90,00	5,00	5,00
7	93,34	3,33	3,33
8	91,65	6,70	1,65
9	91,65	1,65	6,70
10	96,70	1,65	1,65
Variação (%)	90 a 100	0 a 10	0 a 10

Fonte: Autor (2023).

Os teores utilizados referentes ao esmalte cerâmico são de massa seca. As misturas estabelecidas conforme Tabela 4, foram moídas a úmido em moinho periquito de 1 L. A quantidade de material em peso das matérias-primas adicionadas foi de 400 g. As matérias-primas básicas da composição do vidro cerâmico (frita, caulim e aditivos) foram adicionadas em peso seco. A nanossílica foi adicionada em forma líquida e apresentava 40% de sólidos e densidade de 1,30 g/cm<sup>3</sup>. A nanoalumina, 20% de sólidos e densidade de 1,15 g/cm<sup>3</sup>. Foi adicionado 133,3 mL de água para a composição padrão. Para as formulações com adição líquida de nanomateriais, foi descontada a água contida em cada um deles do valor original utilizado na massa padrão. Todas as fórmulas foram pesadas com balança de precisão de 0,01 g. O objetivo principal na moagem era reduzir os tamanhos de partículas para obter o resíduo dentro dos padrões 6,0 a 6,5% na malha # 325 µm.

Após acerto do resíduo, os moinhos foram descarregados e foram realizados ensaio de determinação de densidade e tempo de escoamento da barbotina. Para o ensaio de densidade, utilizou-se um picnômetro ou densímetro marca Servitech, Modelo: CT 295, com capacidade volumétrica de 100 cm<sup>3</sup> e tara de 200 cm<sup>3</sup>. Além do picnômetro, utilizou-se uma balança com precisão de 0,01 g da Bel e modelo MARK 4100. O resultado foi expresso utilizando-se a Equação 7, que serve para se calcular a densidade.

$$D = \frac{m}{V} \quad (\text{Equação 7})$$

Em que:

D = Densidade (g/cm<sup>3</sup>);

m = Peso final – Peso inicial (g);

V = Volume da amostra (no equipamento utilizado, 100 cm<sup>3</sup>).

O tempo de escoamento foi medido em um copo Ford nº 4. Os resultados de densidade, tempo de escoamento e resíduo estão demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados de densidade, tempo de escoamento e resíduo de cada formulação.

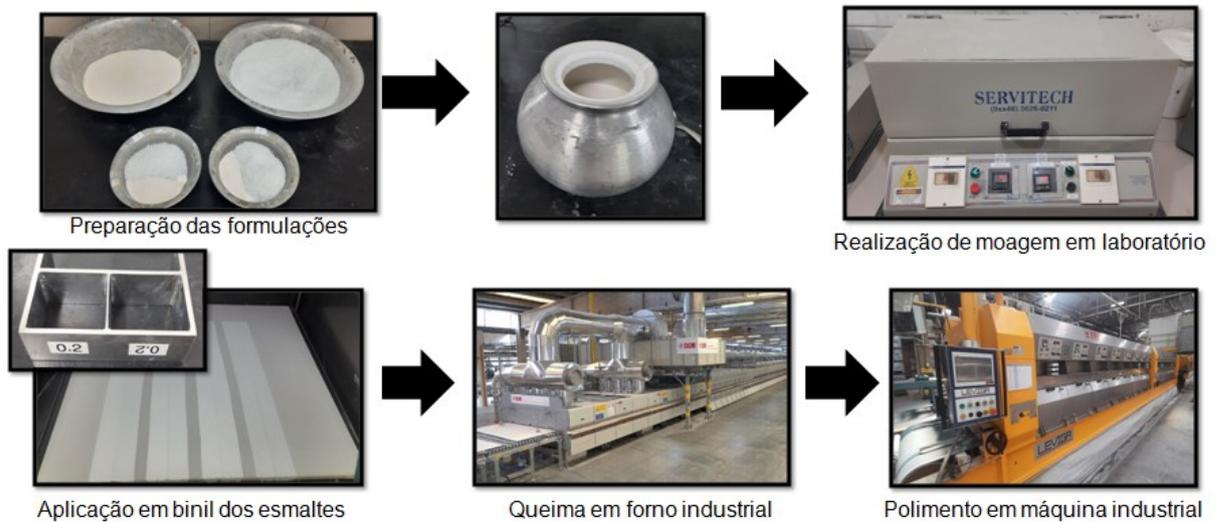
Nº	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Tempo de escoamento (s)	Resíduo (%) #325
1	1,88	48	6,1
2	1,82	35	6,3
3	1,70	26	5,4
4	1,86	39	6,3
5	1,82	29	6,4
6	1,84	45	6,0
7	1,87	39	6,4
8	1,82	26	6,1
9	1,86	46	6,3
10	1,86	37	6,3

Fonte: Autor (2023).

Uma vez preparadas as formulações em forma de suspensões cerâmicas, se procedeu a aplicá-las em cima de uma base cerâmica prensada. As peças a verde foram retiradas da linha de produção já cobertos com uma camada de engobe. A aplicação do esmalte foi realizada utilizando-se um binil metálico de dois compartimentos, um para a amostra padrão (sem nanomateriais, formulação 1) e outro para as demais formulações contendo a adição de nanomateriais. O binil foi puxado manualmente, deixando-se duas faixas de esmalte de 3 cm de largura cada uma e espessura de 0,2 mm. As peças foram levadas para etapa de queima em forno industrial a rolo modelo Sacmi, seguindo os padrões de queima da tipologia desejada. O ciclo de queima empregado foi de 41 min e o tempo de patamar de queima foi de 5

min na temperatura máxima 1225°C. Após a queima, as peças foram polidas industrialmente, em um mesmo momento, em uma polidora modelo BMR, seguindo a composição de abrasivos, velocidade e demais configurações do padrão de processo de polimento do porcelanato esmaltado. Na Figura 22 ilustramos o procedimento citado.

Figura 22 – Ilustração das etapas da fase 1.



Fonte: Autor (2023).

Desta forma, conclui-se a fase 1 e adentrou-se na fase 2, descrita na sequência.

- Fase 2 – Realização das seguintes etapas e análises:

a) Caracterização dos corpos de prova após o processo de polimento;

b) Seleção das 3 melhores formulações, principalmente em relação à porosidade e desempenho nas propriedades mensuradas: ensaio de resistência a manchas, ensaio de impregnação, contagem de porosidade via software Image J e determinação do brilho;

c) Com as 3 melhores formulações e a própria formulação STD, foram realizados os seguintes ensaios: dilatação térmica, dilatometria ótica, difração de raios X (DRX), calorimetria (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

d) Seleção da melhor formulação, principalmente em relação à resistência a manchas e demais características físico-químicas do vidro, verificando-se também o custo para a implantação do projeto em escala industrial.

Escolhida, portanto, a melhor formulação em relação à resistência a manchas e custo, foi iniciada sequencialmente a fase 3.

- Fase 3 – Realização das seguintes etapas e análises:

a) Prova a nível industrial em moinho de 5000 L com a formulação padrão e a melhor formulação escolhida;

b) Ensaio realizado: ensaio de impregnação, ensaio de resistência a manchas, microscopia eletrônica de varredura (MEV), resistência química e ensaio de gretagem.

O descritivo dos procedimentos mencionados nas fases 1, 2 e 3 é apresentado na sequência.

### 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO EMPREGADAS

#### 4.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED)

Para se avaliar as características morfológicas e cristalinas das nanopartículas utilizadas no presente trabalho, foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão (MET100) JEM 1011 JEOL, com voltagem de aceleração máxima 100 kV e faixa de magnificação de 50 a 600.000x. A difração de elétrons (SAED) foi obtida no mesmo equipamento. As amostras foram dispersas adicionando-se aproximadamente 500 µL da solução de nanopartículas em 10 mL de etanol (etanol PA) seguido de tratamento por ultrassom durante 10 min. Após, usando-se uma micropipeta, a amostra foi gotejada (2 gotas) sobre uma grade de cobre recoberta com filme de carbono, especiais para microscopia. A secagem das amostras preparadas se deu ao ar, em temperatura ambiente, durante 5 h. As partículas foram medidas nas imagens obtidas por meio do programa para computador IMAT (IMAT). As difrações

de elétrons foram avaliadas com uso do programa para computador Digital Micrograph 3.6.1 (Meyer, Hauge, 1999). Os valores obtidos para as imagens de difração foram comparados com os encontrados nas cartas JCPDS (JCPDS, 2004) das fases estudadas. O microscópio de transmissão usado está localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME).

#### **4.3.2 Análise de área superficial específica pelo método BET**

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

#### **4.3.3 Análise química por fluorescência de raios X**

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

#### **4.3.4 Difração de Raios X**

Para a difração de raios X, o equipamento utilizado foi o D8 Advance (Bruker), abrangendo a faixa entre  $10$  a  $80^\circ$  para  $2\theta$ , com taxa de escaneamento de  $0,02^\circ$  e 16 s por etapa. Antes da análise, as amostras dos vidrados sinterizados foram trituradas com almofariz e pistilo e passadas em malha 200 *mesh* e sequencialmente foram secas em estufa de laboratório a  $120^\circ\text{C}$  por 24 h.

#### 4.3.5 Dilatometria

A dilatometria investiga a variação de comprimento de um corpo de prova, em função da temperatura ou do tempo. Quando a temperatura de um corpo sólido é elevada de uma temperatura  $T$  a  $T + \Delta T$ , seu comprimento ( $L_0$ ) sofrerá uma variação  $\Delta L$  [39]. A análise dilatométrica dos vidrados foram realizadas em um dilatômetro de contato Netzsch modelo DIL 402 EP. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até atingir 900 °C.

#### 4.3.6 Temperatura de meia esfera

A temperatura de meia esfera foi mensurada utilizando-se o Equipamento Misura Modelo HSN ODHT 2013. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min até atingir 1100 °C.

#### 4.3.7 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e Termogravimetria (TGA)

As análises térmicas calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimétrica (TGA) foram realizadas em equipamento Netzsch, modelo STA 449 F3 Jupiter em atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento 10 °C/min até atingir 1100 °C.

#### 4.3.8 Cálculo de viscosidade

O cálculo da viscosidade serve para nos indicar a influência que exercem os distintos óxidos adicionados em uma formulação de vidro, frita e esmalte sobre a viscosidade do fundido. Para se interpretar de uma maneira mais geral possível o comportamento viscoso real dos vidros, tem sido proposto diversas fórmulas empíricas e, de todas estas, a mais frequentemente empregada e que melhor se ajusta experimentalmente aos vidros industriais é a de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT), apresentada nas Equações de 8 a 11 [42]:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (\text{Equação 8})$$

$$T_0 = \frac{13 T_0 - 4,55 T_3 + (10,25T_2 - 13T_1) \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}}{8,45 - 2,75 \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}} \quad (\text{Equação 9})$$

$$A = \frac{10,25T_2 - 13T_1 + 2,75 T_0}{T_2 - T_1} \quad (\text{Equação 10})$$

$$B = (T_1 - T_0)(13 - A) \quad (\text{Equação 11})$$

Em que:

T = Temperatura de trabalho desejada;

As constantes A, B e  $T_0$  são obtidas a partir dos valores de  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$ , que são definidas como:

$T_1 = T_g$  (Temperatura de Transição vítrea);

$T_2 = T_r$  (Temperatura de Amolecimento Dilatométrico);

$T_3 = T_m$  (Temperatura de meia esfera – molhabilidade do vidro).

A partir dos ensaios de dilatação térmica e de temperatura de meia-esfera (botão de fusão), foi possível adquirir os valores necessários ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) para realizar o cálculo da viscosidade teórica pela fórmula VFT.

#### 4.3.9 Densificação

A fim de determinar a densificação do esmalte a seco e do respectivo vidrado formado das formulações selecionadas na Fase 1 do trabalho foram confeccionados três corpos de prova, derramando o esmalte sobre o molde de gesso. Após a retirada do molde de gesso as peças foram para estufa  $\pm 110^\circ\text{C}$  em que permaneceram por 24 horas. Para o cálculo de densidade aparente a queimado, as peças foram submetidas a tratamento térmico (Forno laboratorial –  $1210^\circ\text{C}$ ). Para se obter os resultados, determinou-se a massa em balança analítica MARK 4100 (incerteza de 0,01 g) e depois a massa imersa no mercúrio. A densidade aparente foi calculada a partir da Equação 12:

$$D_{ap} = \frac{13,556 * m_s}{m_i} \quad (\text{Equação 12})$$

Em que:

$m_s$  = massa seca do corpo de prova (g).

$m_i$  = massa imersa do corpo de prova no mercúrio (g).

O valor 13,556 refere-se à densidade do mercúrio a 25 °C, em g/cm<sup>3</sup>.

A densidade real de cada amostra foi determinada por meio de um picnômetro Utrapyc 1200e do fabricante Quantachrome. A densidade relativa foi calculada, relacionando-se as medidas de densidade aparente e real das amostras, conforme a Equação 13:

$$D_{rel} = \left( \frac{D_{ap}}{D_{real}} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 13})$$

Em que  $D_{rel}$  é a densidade relativa (%),  $D_{ap}$  é a densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>) e  $D_{real}$  é a densidade real ou verdadeira do sólido (g/cm<sup>3</sup>).

#### 4.3.11 Brilho

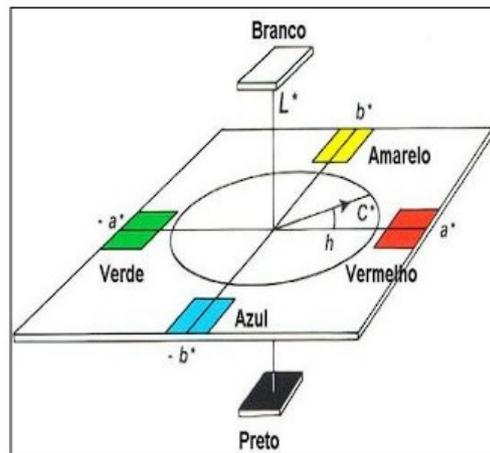
O brilho é uma propriedade industrial que está relacionada com a qualidade ou características da superfície e depende basicamente da rugosidade superficial. Está relacionado com a luz que é refletida de modo especular (no mesmo ângulo de incidência) O grau de brilho superficial pode ser medido observando-se o comportamento da reflexão da luz usando um “*glossmeter*” (medidor de brilho). Os valores numéricos obtidos desse instrumento correspondem à reflexão superficial quando a luz com um ângulo de incidência definido bate nesta superfície. Para fazer uma boa medição, a superfície deve ser plana, uniforme e livre de defeitos [29,56,57]. A comparação de brilho entre as formulações e do padrão foi realizada com um Medidor de brilho (Gloss) Horiba IG-320. Os resultados de medição são indicados entre 0 e 100 unidades de brilho (gloss unit, GU). O valor da refletividade não está relacionado com a quantidade de luz, mas sim com um padrão de vidro polido preto

de um índice de refração definido (1,567). Para esse padrão, o valor referido é de 100 GU. O ângulo utilizado para a medida foi 30°. Foram realizadas 5 medidas com o equipamento para cada formulação.

#### 4.3.12 Colorimetria

A cor foi medida por análise colorimétrica da superfície esmaltada usando-se um espectrofotômetro CM-26d. Foram realizadas 5 medidas para cada formulação. Os resultados foram expressos em coordenadas cromáticas  $L^*a^*b^*$ , com base no espaço de cor CIE Lab, que utiliza três parâmetros para a identificação de uma cor (Figura 24) [84].

Figura 23 – Diagrama do sólido de cor no espaço  $L^*, a^*, b^*$ .



Fonte: [100]

- Parâmetro  $L^*$ : indica o grau de luminosidade. Varia entre 0 (preto) e 100 (branco);
- Parâmetro  $a^*$ :  $a^* < 0$ , maior participação da cor verde;  $a^* > 0$ , maior participação da cor vermelha;
- Parâmetro  $b^*$ :  $b^* < 0$ , maior participação da cor azul;  $b^* > 0$ , maior participação da cor amarela, sendo:  $a^*$  e  $b^*$  coordenadas cromáticas.

A diferença entre duas cores, definida como  $\Delta E^*$ , é calculada pela Equação 14 [84]:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (\text{Equação 14})$$

Em que:

$$\Delta L^* = (L^*_P - L^*_A);$$

$$\Delta a^* = (a^*_P - a^*_A);$$

$$\Delta b^* = (b^*_P - b^*_A);$$

O “P” representa o padrão e “A” amostra.

#### 4.3.13 Ensaio de impregnação

O ensaio de impregnação indica a porosidade aberta que a superfície de um material cerâmico apresenta. O ensaio é realizado sobre a superfície do produto intacta, impregnando-a com uma composição de vaselina acrescida de corante preto. Ao espalhar sobre a peça essa pasta, a vaselina consegue penetrar na porosidade com maior facilidade. É importante sempre ter uma região da peça sem a aplicação da pasta para que se tome como referência e se estabeleça um comparativo. No equipamento que mede a colorimetria, é possível se avaliar o  $\Delta E$  entre a área impregnada e não impregnada; quanto menor o valor de  $\Delta E$ , menos impregnação. As peças foram colocadas em estufa para aquecê-las por aproximadamente 10 min; após, na superfície da peça é depositado uma pasta de vaselina (40% de corante preto em sobrepeso). São realizados movimentos circulares com esponja para espalhar a mistura da pasta pela superfície da peça em que se deseja avaliar a impregnação. Quando a mistura entra em contato com a peça quente, fica líquida penetrando na porosidade. Para esse ensaio foram realizadas 5 medidas para cada amostra.

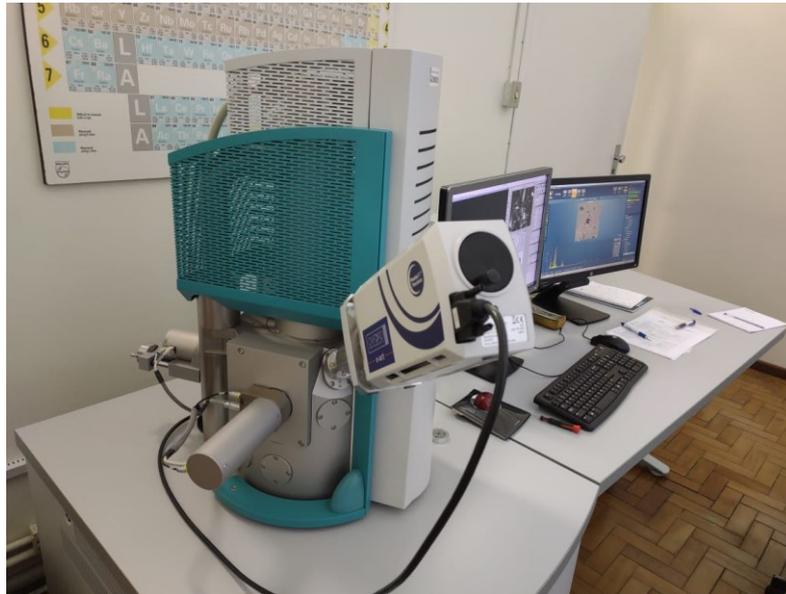
#### 4.3.14 Microscopia ótica

A técnica de microscopia ótica permite a formação de imagens a partir da incidência da luz, que após incidir sobre a amostra, passa por um conjunto de lentes objetivas (que formam e aumentam a imagem) e oculares (que aumentam a imagem). Nesse trabalho, o microscópio ótico utilizado foi o Estereomicroscópio BEL Photonics STM Pro com aumento de 50x.

#### 4.3.15 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para análise da porosidade superficial, bem como na seção transversal dos vidrados produzidos foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o equipamento modelo Veja 3 (Tescan) disponível no Laboratório de Materiais (Labmat-UFSC), mostrado na Figura 25. A escala de ampliação pré-definida foi de 500. Uma fina camada de ouro foi depositada via *sputtering* a fim de promover a condutividade superficial na amostra. Após a obtenção das imagens, novamente elas foram tratadas no software Image J.

Figura 24 – Microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Veja 3 (Tescan) usado no estudo da porosidade dos vidrados.



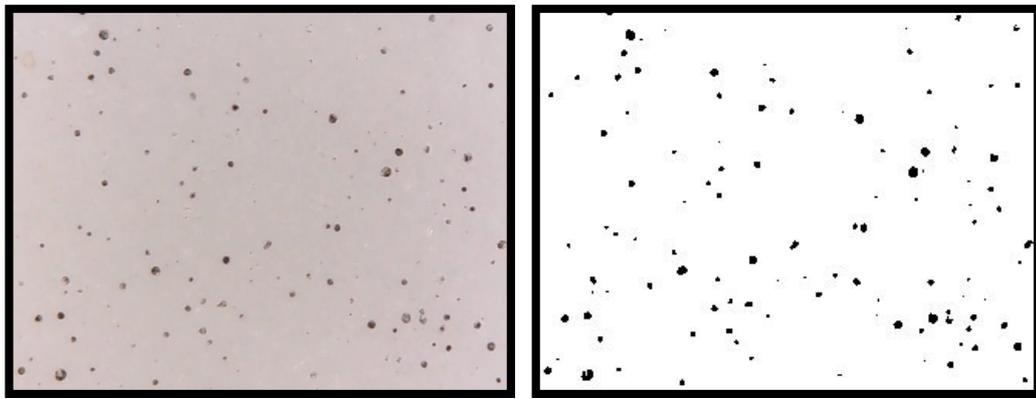
Fonte: Autor (2023).

#### 4.3.16 Quantificação da porosidade via software Image J (NIH Image J)

NIH Image J é um programa de manipulação de imagem, inspirada no NIH Image para Macintosh. Funciona como suporte de imagens a serem processadas [85]. Com este software é possível exibir, editar, analisar, processar, salvar e imprimir imagens de 8, 16 e 32 bits. Permite o processamento de diversos formatos de imagem como TIFF, GIF, JPEG, BMP, DICOM e FITS. Suporta a técnica de empilhamento de imagens, isto é, uma série de imagens que compartilham uma única janela para animações. Além disso, a leitura de um arquivo de imagem pode ser feita

paralelamente a outras operações [86]. Após a obtenção das imagens com a utilização de microscópio ótico e MEV, é necessário transformá-las em níveis de preto e branco e então realizar o processo de binarização, que possibilita identificar os poros e separá-los do fundo da imagem (conforme Figura 26). O tratamento da imagem possibilita a obtenção das medidas das áreas dos poros do vidro. Os cálculos de contagem dos poros, área, perímetros e desvios padrões das medidas obtidas com as diferentes imagens tratadas, 5 pra cada formulação.

Figura 25 – Exemplo de binarização realizada com o uso do software Image J.



Fonte: Autor (2023).

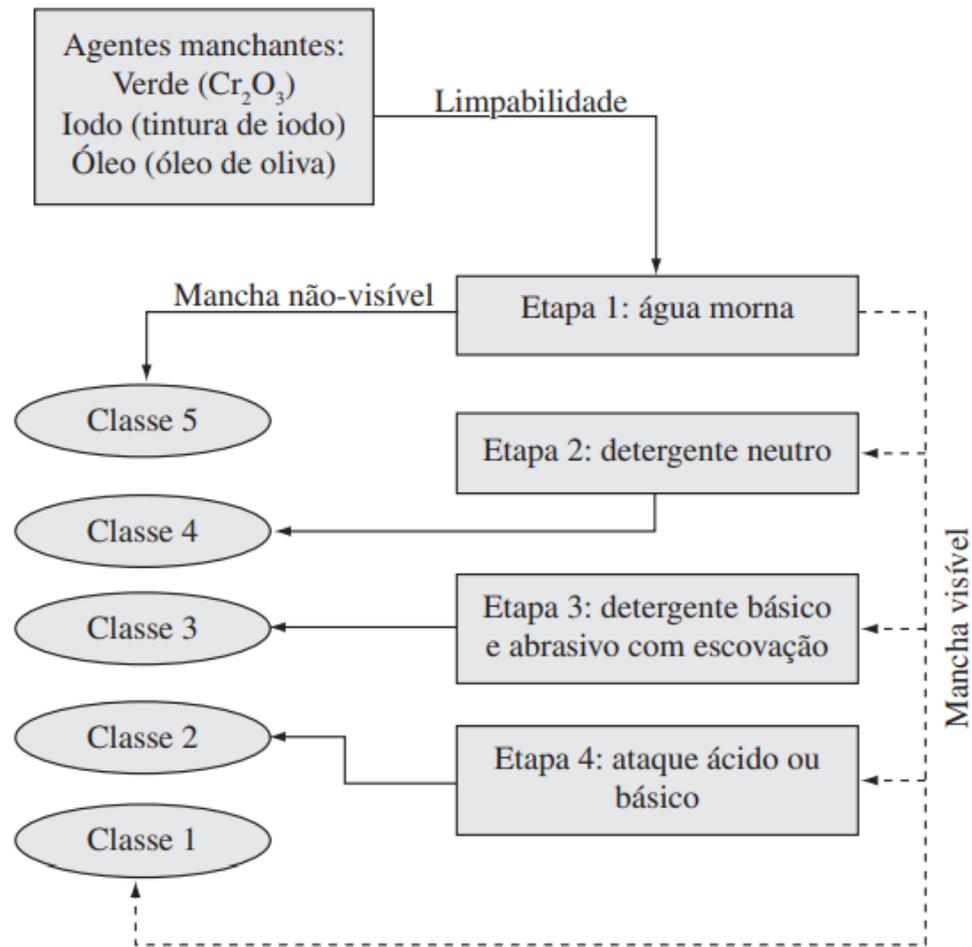
#### 4.3.17 Ensaio de resistência ao manchamento

O ensaio de resistência ao manchamento foi baseado na ABNT NBR ISO 10545-14. Para o ensaio, se utilizaram três tipos de agentes manchantes de ação penetrante (óxido de cromo verde,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , solução com 40% em peso), de ação oxidante (iodo em solução alcoólica) e agente manchante com formação de película (óleo de oliva). Para cada solução foram utilizados três corpos de prova na forma de placas de dimensões 5 cm x 5 cm. As placas utilizadas foram limpas com água e depois secas. O procedimento consistiu em espalhar três gotas da solução de ação penetrante sobre a superfície esmaltada polida e colocar um vidro de relógio convexo de diâmetro de 30 mm sobre a área onde foram pingadas as soluções, para garantir que a solução fosse espalhada em uma área circular limitada, mantendo essa montagem por 24 h a temperatura controlada de 25 °C. Depois de se completar o tempo, foram realizadas sucessivas tentativas de remoção das manchas, na seguinte ordem:

1. Processo de lavagem das placas com água quente por 5 min e secagem da superfície com um pano úmido;
2. Lavagem com produto de detergente neutro utilizando uma esponja macia ou um pedaço de pano, e enxague da superfície com água corrente e secagem com pano úmido;
3. Limpeza com produto saponáceo forte, utilizando uma escova rotativa durante 2 min, seguida de lavagem com água corrente e secagem com pano úmido;
4. Imersão dos corpos de prova em HCl ou KOH por 24 h, limpando vigorosamente a superfície com água corrente e secagem com pano úmido.

Após cada processo de limpeza, os corpos de prova foram secos em uma estufa a 110 °C por 2 h. Finalmente, as superfícies dos corpos de prova foram avaliadas visualmente a uma distância de  $30 \pm 5$  cm, sob iluminação normal de aproximadamente  $330 \pm 30$  lux. As manchas são consideradas quando o efeito é visível a olho nu. Se não houver efeito visível, ou seja, se a mancha for removida, registra-se a classe de limpeza utilizada. Caso as manchas não sejam removidas, passa-se para o processo seguinte de limpeza descrito acima. A limpabilidade para os agentes manchantes se classifica de acordo com os grupos representados no diagrama da Figura 27.

Figura 26 – Classificação dos ensaios de resistência ao manchamento.

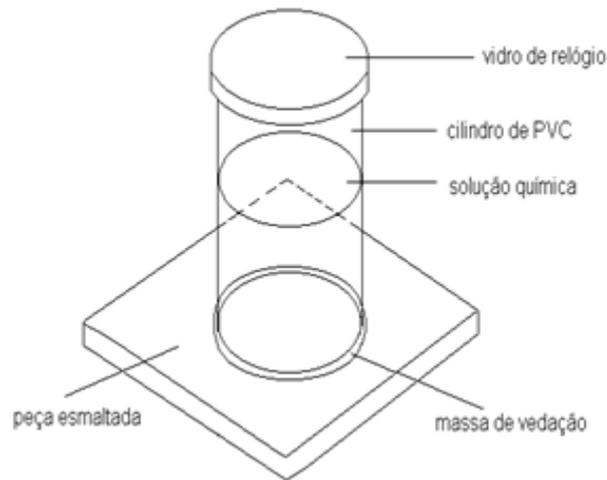


Fonte: [87].

#### 4.3.18 Ensaio de resistência ao ataque químico

O ensaio de resistência ao ataque químico foi baseado na ABNT NBR ISO 10545-13. As superfícies esmaltadas devem ser resistentes à ação de diferentes produtos químicos que estarão em contato no dia a dia. Para realizar o ensaio, foram confeccionadas 3 placas de 5 cm x 5 cm para cada solução. Antes de iniciar o ensaio é importante limpar totalmente a superfície das placas esmaltadas com álcool etílico e secar as mesmas em uma estufa a 110 °C durante 2 h, seguida de resfriamento até a temperatura ambiente. Cilindros de vidro borossilicato foram cheios das soluções indicadas até um nível de 20 mm e fixos sobre a superfície esmaltada das placas com a ajuda de massa de vedação, para evitar vazamento, conforme Figura 28. Os agentes químicos utilizados estão listados na Tabela 6.

Figura 27 – Peça com suporte para ensaio para análise química.



Fonte: Autor (2023).

Tabela 6 – Tempo do ensaio por soluções/agente agressivo.

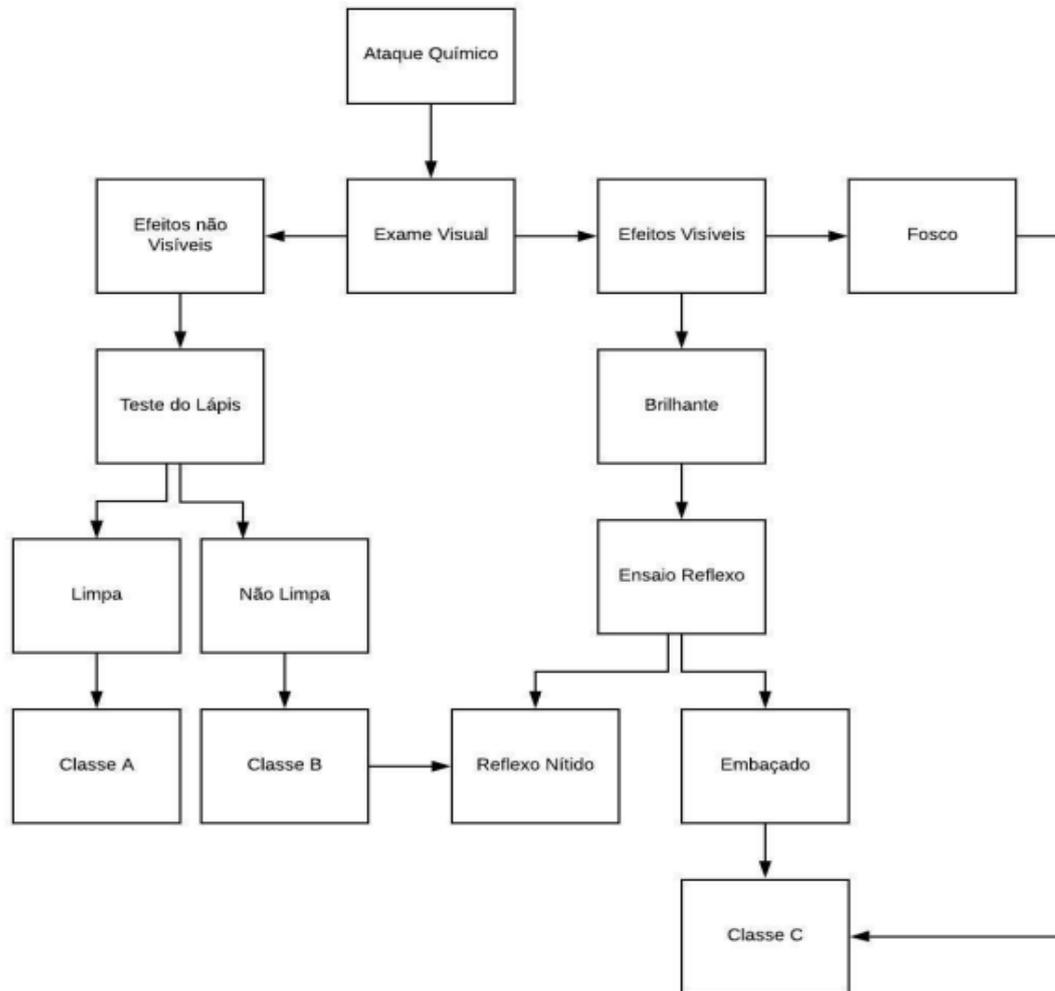
<b>Soluções</b>	<b>Agente Agressivo</b>	<b>Tempo de Ataque</b>
Limpeza doméstica	Cloreto de Amônio	24 h
Tratamento de água de piscina	Hipoclorito de Sódio	24 h
Ácidos	Ácido Cítrico	24 h
Ácidos	Ácido Lático	96 h
Ácidos	Ácido Clorídrico	96 h
Álcali	Hidróxido de Potássio	96 h

Fonte: Autor (2023).

Ao cumprir-se o tempo, foi removida a massa de vedação e a solução do ataque. Depois se procedeu à lavagem das superfícies esmaltadas com álcool propílico e secagem das mesmas. Inicialmente se examinou a superfície submetida ao ensaio desde diferentes ângulos e a uma distância fixa de  $250 \pm 10$  mm, a olho nu, procurando-se identificar alguma alteração de brilho, cor ou reflexo. Se não houver alteração de brilho ou cor, realiza-se o ensaio do lápis HB, que consiste em riscar algumas linhas sobre a superfície ensaiada e não ensaiada e depois remover as linhas com um pano levemente umedecido. A classificação segue então o esquema do diagrama da Figura 29. No caso de haver variações visíveis de brilho e cor, realiza-se o ensaio de reflexão, que consiste em posicionar a placa para que a imagem da lâmpada seja refletida na superfície não ensaiada com um ângulo de  $45^\circ$  e a uma distância entre a fonte de luz e a superfície esmaltada de  $350 \pm 10$  mm. Depois posiciona-se a peça de modo que a imagem da lâmpada caia simultaneamente na

parte ensaiada e não ensaiada da superfície, verificando-se se a imagem é menos nítida na parte ensaiada. Se o reflexo for nítido, a superfície corresponde à classe B, se o reflexo for pouco nítido, a superfície corresponde à classe C, de acordo com a Figura 29. Se for utilizado o exame visual, utiliza-se a seguinte classificação.

Figura 28 – Diagrama para classificação do ensaio de resistência química.



Fonte: [88].

Com o procedimento sistemático de classificação apresentado na Figura 29, pode-se dizer que, a classificação de revestimentos cerâmicos após o teste de ataque químico varia entre:

- Classe A: Apresentam resistência química elevada;
- Classe B: Apresentam resistência química mediana.;
- Classe C: Apresentam resistência química baixa.

#### **4.3.19 Ensaio de resistência ao gretamento**

O ensaio de resistência ao gretamento foi baseado na ABNT NBR ISO 10545-11. O gretamento é considerado como toda fissura capilar limitada à camada de vidrado do revestimento. Para esse ensaio foi utilizada uma autoclave vertical com aquecedor elétrico de imersão (Servitech modelo CT-001/3), onde foram introduzidos 5 corpos de prova na forma de placas de dimensões de 20 cm x 20 cm. Para verificar que os corpos de prova não apresentam gretamento antes de colocar na autoclave, a superfície esmaltada foi banhada com uma solução aquosa de 1% de azul de metileno. Se não apresentam gretamento, as placas de prova são colocadas em suportes acima da superfície da água e separadas entre elas. Fecha-se o vaso de pressão da autoclave e gradualmente se aumenta a pressão de vapor por um período de 1 h, até a pressão atingir  $500 \pm 20$  kPa e mantém-se a pressão por 2 h. Passadas as 2 h, se desliga o dispositivo procurando reduzi a pressão rapidamente até atingir a pressão atmosférica. Os corpos de prova são deixados resfriar durante 30 min antes de serem retirados da autoclave. Uma vez retiradas as placas da autoclave, são espalhadas sobre uma mesa e deixadas resfriar por mais 30 min. Depois se testa novamente com a solução aquosa de 1% de metileno sobre a superfície esmaltada do revestimento. A solução de metileno serve como corante para evidenciar o gretamento. Finalmente, deve-se limpar a superfície com água corrente ou um pano seco para observar a permanência das marcas de gretamento.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão, inicialmente, apresentados os resultados obtidos em relação à caracterização das nanopartículas de sílica e alumina e da formulação de esmalte padrão utilizada na pesquisa. Na sequência é abordado os resultados relativos aos esmaltes produzidos com a adição dos nanomateriais.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

Os resultados da caracterização dos nanomateriais utilizados nesta pesquisa são mostrados a seguir.

#### 5.1.1 Análise química por fluorescência de raios X

A Tabela 7 apresenta os óxidos presentes nas nanopartículas de sílica e alumina.

Tabela 7 – Análise química (% em massa) das nanopartículas de sílica e alumina.

Óxidos	Sílica	Alumina
SiO <sub>2</sub>	98,01	3,95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,09	95,62
MgO	-	0,43
Na <sub>2</sub> O	0,90	-
Total	100,00	100,00

Fonte: Autor (2023).

A nanossílica apresenta óxido de silício (sílica) como material predominante na amostra. Este representa 98,01% em relação ao total. Óxidos de magnésio e sódio estão de forma complementar. A nanoalumina contém 95,62% do óxido de alumínio (alumina). Seus óxidos complementares são óxido de silício e óxido de magnésio.

A análise química do esmalte, realizada antes da etapa de queima, demonstra que se trata de uma formulação típica de vidrados, onde o elemento principal é a sílica, seguida de alumínio, cálcio, zinco, sódio e demais óxidos em menores quantidades (Tabela 8).

Tabela 8 – Análise química do esmalte.

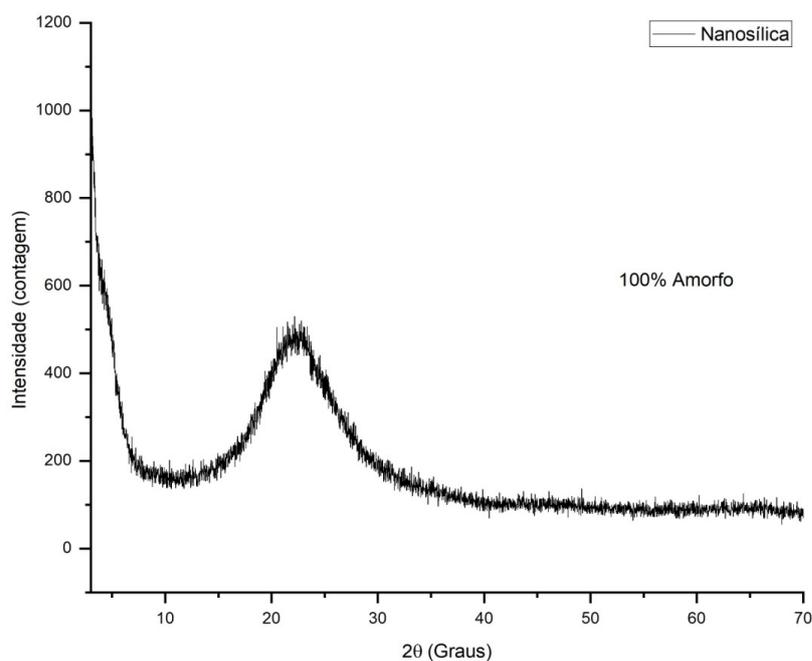
Óxidos	Quantidade (%)
SiO <sub>2</sub>	58,19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,28
CaO	10,10
ZnO	6,53
Na <sub>2</sub> O	3,80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,51
MgO	1,26
K <sub>2</sub> O	0,92
SO <sub>3</sub>	0,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11
TiO <sub>2</sub>	0,09
Cl	0,05
Total	100,00

Fonte: Autor (2023).

### 5.1.2 Difração de Raios X (DRX)

Neste ensaio, pode ser verificada a existência de fases cristalinas e amorfa nos materiais estudados e sua quantificação. Na Figura 30, é possível verificar a análise da nanossílica. O resultado demonstra um material 100% amorfo sem a identificação de nenhuma fase cristalina específica.

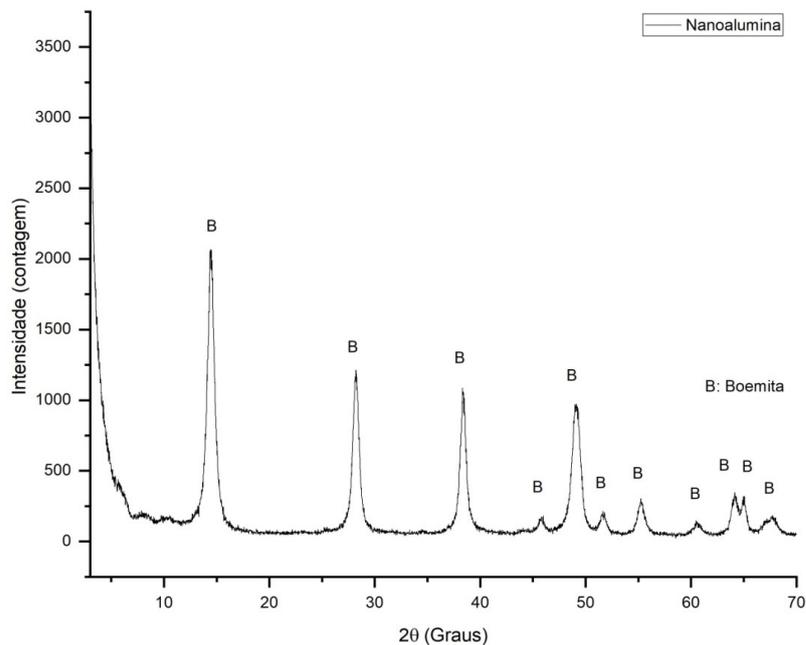
Figura 29 – Difração de raios X – Nanossílica.



Fonte: Autor (2023).

Isto não acontece, entretanto, no gráfico da Figura 31. Neste foi verificada a identificação da fase cristalina chamada boemita, quando avaliado o nanomaterial a base de alumina. Caracterizou-se, portanto, como uma nanoalumina. Pela quantificação pelo método Rietveld, também foi possível informar que esta fase cristalina representa 100% da amostra. Foi utilizado para identificação dos índices de Miller da boemita a carta de difratograma padrão de número 21-1307.

Figura 30 – Difração de raios X – Nanoalumina.



Fonte: Autor (2023).

### 5.1.3 Análise da área superficial específica pelo método BET

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos com o ensaio da área superficial específica pelo método BET. Os resultados demonstram uma alta área superficial específica, característica de materiais nanométricos.

Tabela 9 – Análise da área superficial específica das nanopartículas de sílica e de alumina.

Amostras	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)
Nanossílica	130,8
Nanoalumina	170,6

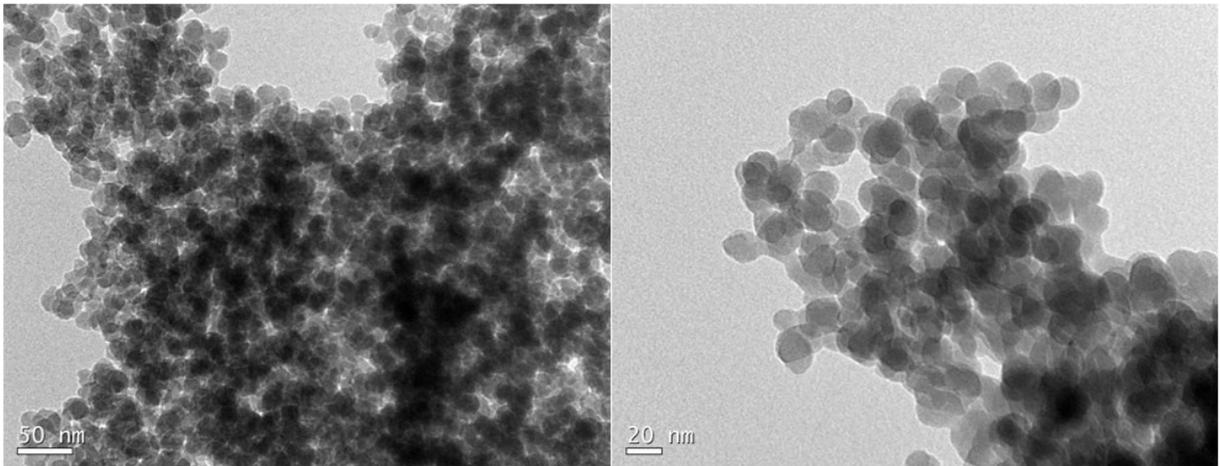
Fonte: Autor (2023).

#### 5.1.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED)

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

Na Figura 32, é possível verificar com maior propriedade as dimensões das nanopartículas de sílica obtidas com o microscópio eletrônico de transmissão (MET), tendo as partículas tamanho abaixo de 50 nm e até mesmo tamanho inferior a 20 nm.

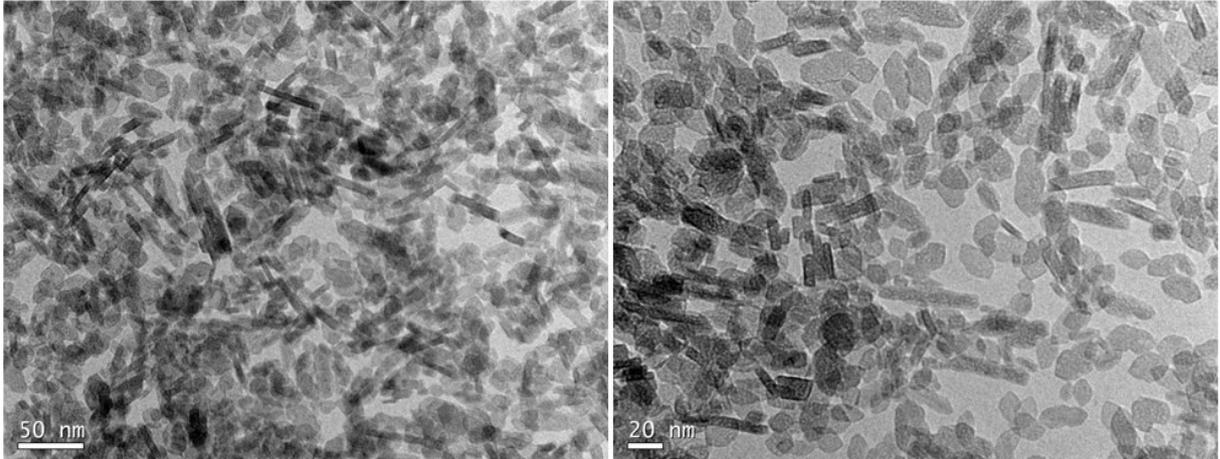
Figura 31 – Microscopia eletrônica de transmissão da nanossílica.



Fonte: Autor (2023).

Ao se realizar o mesmo ensaio com a nanoalumina, observa-se na Figura 33 as dimensões do respectivo material.

Figura 32 – Microscopia eletrônica de transmissão da nanoalumina usada no estudo.

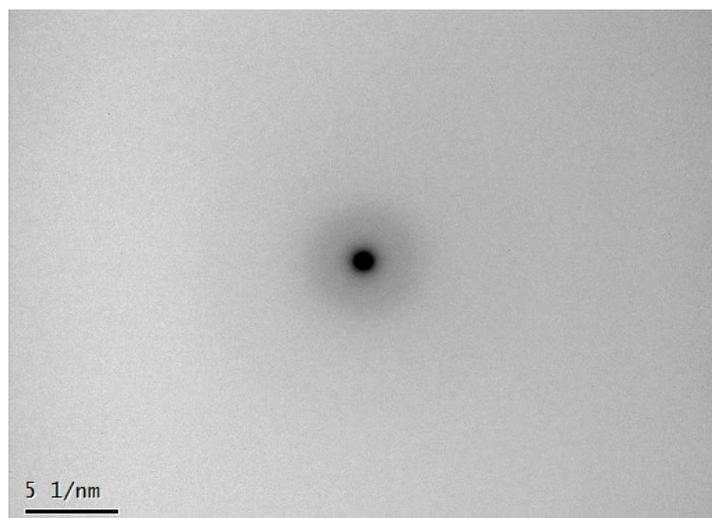


Fonte: Autor (2023).

O resultado demonstrou que as partículas de nanoalumina apresentam dimensões abaixo de 100 nm e até 20 nm. Ambas as partículas apresentam enquadramento na condição de tamanho nanométrico.

Na sequência são também apresentados os resultados do ensaio de difração de elétrons de área selecionada (SAED) das nanopartículas. A Figura 34 representa a análise da nanossílica.

Figura 33 – Difração de elétrons de área selecionada da nanossílica.

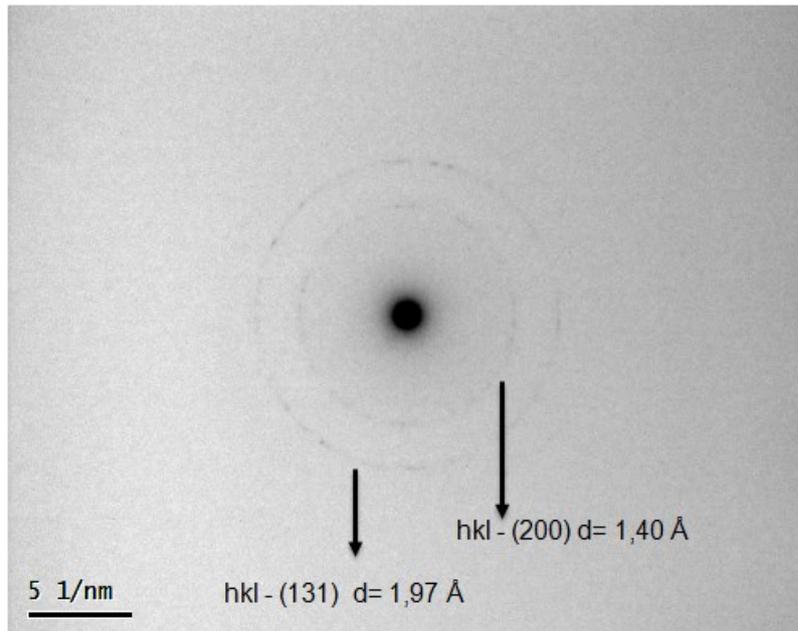


Fonte: Autor (2023).

Observou-se que não existiram ocorrências dos anéis de difração e no halo central (ao redor do halo) o brilho é difuso. Isso significa dizer que o feixe de elétrons não está atravessando uma estrutura ordenada cristalograficamente, mas sim,

desordenada. Nessa situação, há um indicativo típico de amorfização, ou seja, a nanossílica utilizada na pesquisa é um material amorfo, corroborando com o resultado do ensaio de difração de raios X. A Figura 35 demonstra o resultado obtido em relação a partícula de nanoalumina.

Figura 34 – Difração de elétrons de área selecionada da nanoalumina.



Fonte: Autor (2023).

Foi utilizado para identificação dos índices de Miller da boemita a carta de difratograma padrão de número 21-1307.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

Neste capítulo são demonstrados ensaios realizados com as formulações de vidrados nas fases 1 e 2 da pesquisa. Todas as composições tiveram como referencial comparativo o vidro padrão.

### 5.2.1 Ensaio de Resistência ao Manchamento

Os resultados do teste de resistência ao manchamento são apresentados na tabela 10. O ensaio foi realizado se baseando na norma ABNT NBR ISO 10545-14,

conforme já descrito previamente. Para cada agente manchante foram utilizados três corpos de prova de 5 cm x 5 cm. Os vidrados obtidos com as dez formulações se enquadram na classificação 5 para os três agentes manchantes, ou seja, as manchas podem ser removidas facilmente com uma lavagem simples de água quente sobre a superfície do vidrado.

Tabela 10 – Resultados do teste de resistência a manchas para cada vidrado produzido.

Tabela 11 – Resultados de resistência a manchas de cada formulação estudada.

<b>Formulação</b>	<b>Verde Cromo</b>	<b>Óleo de Oliva</b>	<b>Iodo</b>
1	5	5	5
2	5	5	5
3	5	5	5
4	5	5	5
5	5	5	5
6	5	5	5
7	5	5	5
8	5	5	5
9	5	5	5
10	5	5	5

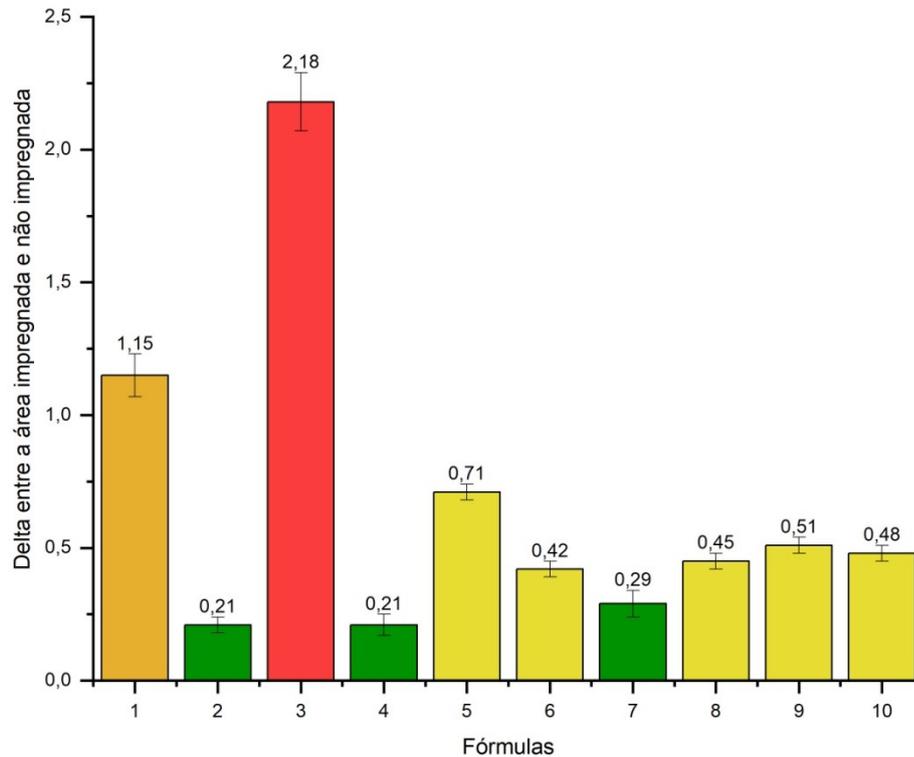
Fonte: Autor (2023).

### 5.2.2 Ensaio de impregnação

Delimitar métodos de análises complementares a uma normativa é de extrema importância quando se visa obter resultados mais apurados e em constante comunicação com o mercado [95]. Com o objetivo de se obter um produto com maior qualidade, é imprescindível testá-lo ao máximo nas condições mais rígidas. Nesse sentido, o ensaio de impregnação indica a porosidade aberta que a superfície de um material cerâmico apresenta e contribui para uma análise mais completa da resistência ao manchamento. Os resultados obtidos nesse ensaio, Figura 36, demonstram que a adição de nanomaterias contribuiu para a diminuição da diferença

entre a área impregnada e não impregnada, se comparado com o padrão (fórmula1) com exceção da fórmula 3 (10% de nanoalumina) em que houve um aumento de  $\Delta E$ .

Figura 35 – Resultados do ensaio de impregnação de cada formulação estudada.

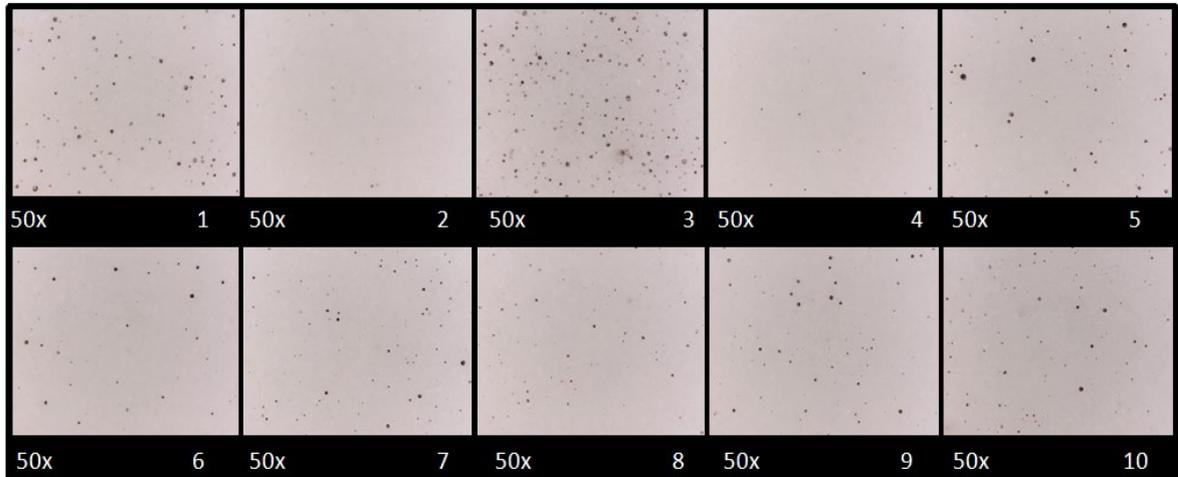


Fonte: Autor (2023).

### 5.2.3 Microscopia Ótica

Analisando as peças que tiveram a porosidade superficial impregnadas com corante preto no microscópio ótico (Figura 37), obteve-se os mesmos resultados do ensaio de impregnação, ou seja, a adição de nanossílica e nanoalumina diminuíram percentual quantidade de poros na peça, exceto a formulação 3, onde houve um aumento da porosidade.

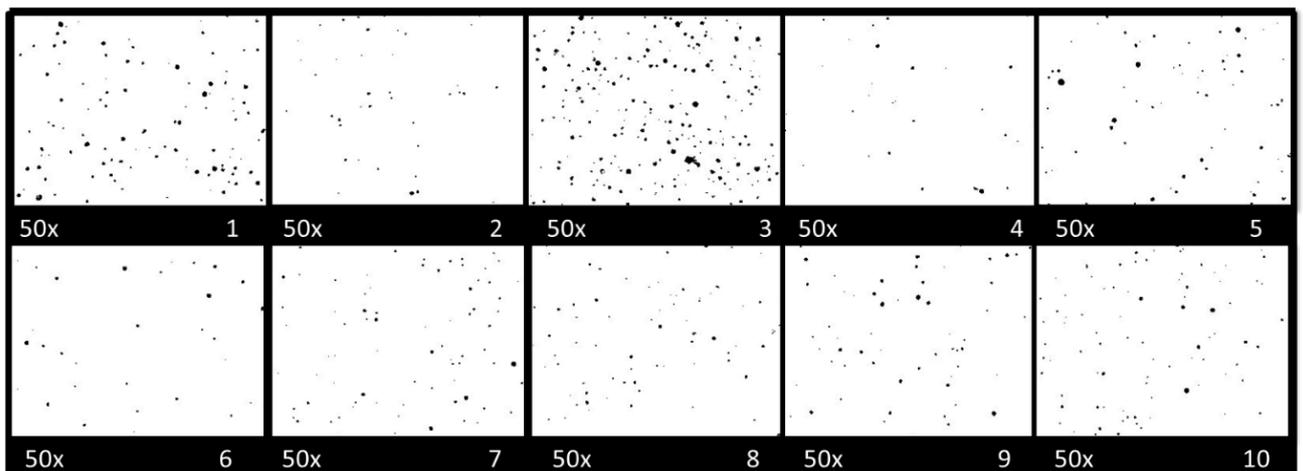
Figura 36 – Fotos de microscopia ótica de cada formulação estudada.



Fonte: Autor (2023).

No *software image J*, as imagens foram trabalhadas para o sistema binário, podendo assim realizar uma contagem dos poros e calcular o percentual de área com porosidade (Figura 38 e Tabela 11). Com esse quantitativo foi possível definir as formulações com melhores resultados.

Figura 37 – Análise da porosidade via software Image J.



Fonte: Autor (2023).

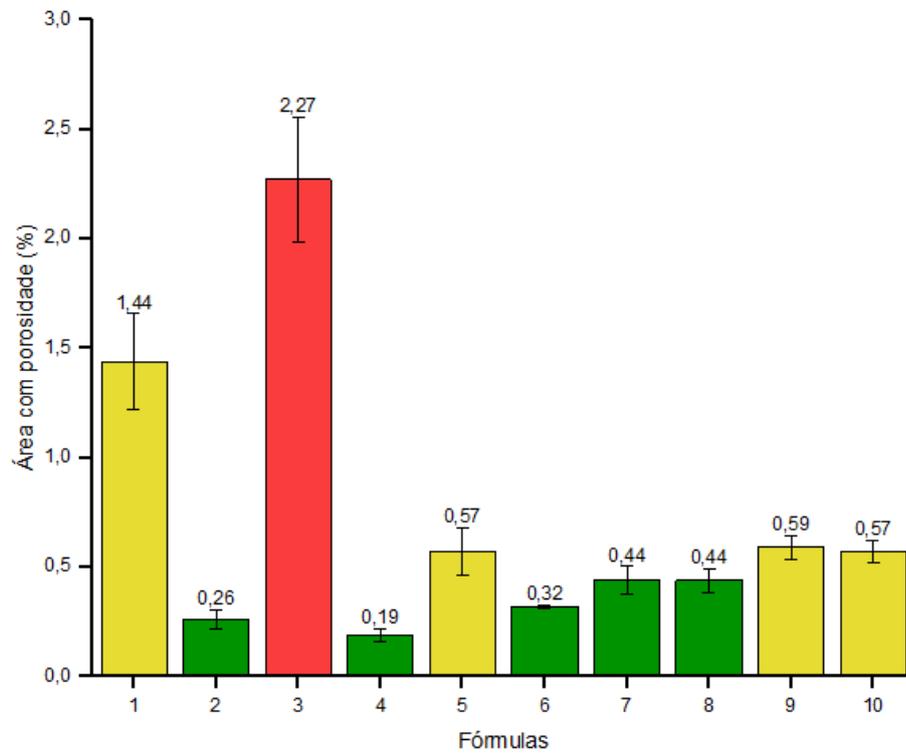
Tabela 12 – Área relativa com porosidade de cada formulação estudada.

<b>Fórmulas</b>	<b>Descrição</b>	<b>Área relativa com porosidade (%)</b>
1	STD	1,44 ± 0,22
2	10% N.S	0,26 ± 0,04
3	10% N.A	2,27 ± 0,29
4	5% N.S	0,19 ± 0,03
5	5% N.A	0,57 ± 0,11
6	5% N.S + 5% NA	0,32 ± 0,01
7	3,33% N.S + 3,33% NA	0,44 ± 0,06
8	1,65% N.S + 6,7% NA	0,44 ± 0,05
9	6,7% N.S + 1,65% NA	0,59 ± 0,05
10	1,65% N.S + 1,65% NA	0,57 ± 0,05

Fonte: Autor (2023).

Na Figura 39 se evidencia agora por números a diminuição da porosidade, destacando um resultado satisfatório nas formulações que possuem teor maior de nanossílica em suas formulações. Os melhores resultados foram obtidos nas fórmulas 2, 4, 6, 7 e 8.

Figura 38 – Área relativa com porosidade de cada formulação estudada.

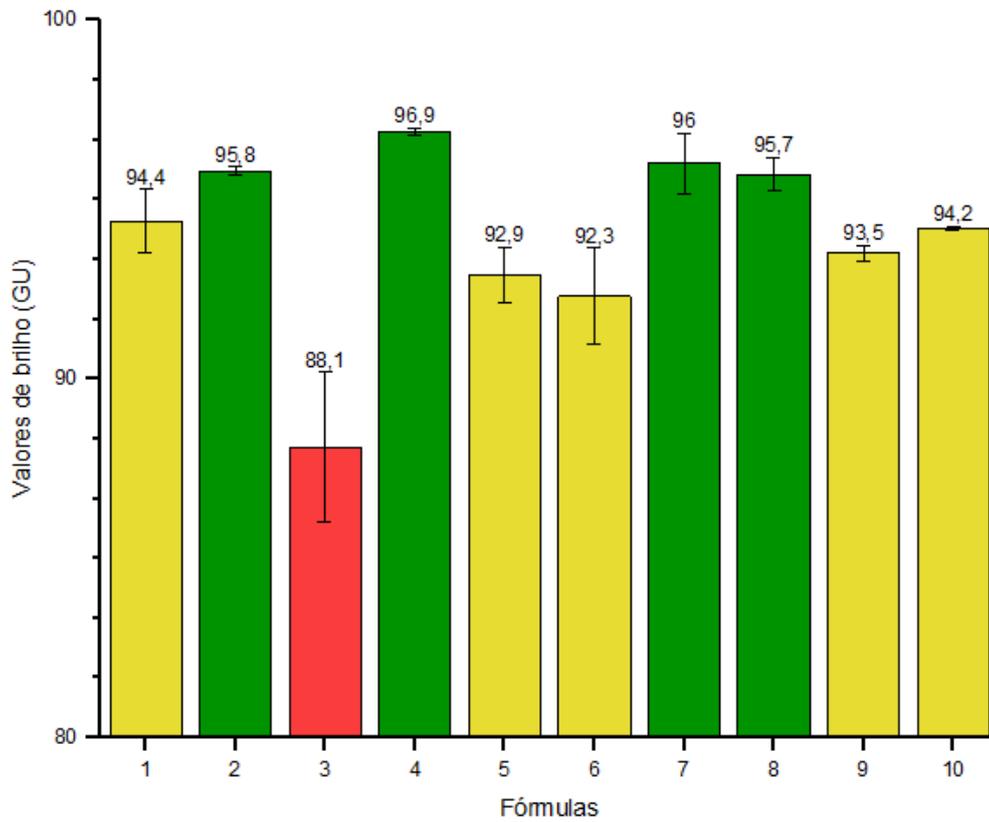


Fonte: Autor (2023).

#### 5.2.4 Brilho

Os resultados de brilho (Figura 40) demonstram que os vidrados com teores maiores de nanossílica possuem valores maiores de brilho e os vidrados com teores maiores de nanoalumina obtiveram valores menores de brilho.

Figura 39 – Resultados de brilho de cada formulação estudada.



Fonte: Autor (2023).

### 5.2.5 Colorimetria

Os resultados de colorimetria da Tabela 12 demonstram que não houve mudança significativa de cor, ou seja, as adições dos nanomateriais não interferem significativamente na cor do vidro produzido.

Tabela 13 – Parâmetros colorimétrico do sistema CIELa obtidos para os vidrados produzidos.

Formulação	L*	a*	b*
1	91,40	-0,61	1,85
2	91,52	-0,43	1,42
3	91,40	-0,40	1,25
4	91,24	-0,46	1,52
5	91,39	-0,61	1,87
6	91,36	-0,44	1,50
7	91,53	-0,40	1,31
8	91,57	-0,33	1,29
9	91,52	-0,37	1,51
10	91,58	-0,33	1,25

Fonte: Autor (2023).

### 5.3 CONSIDERAÇÕES PARA O SEQUENCIAMENTO DA FASE 2

Há uma tendência de que os melhores resultados foram obtidos nas formulações que possuem a nanossílica em adição ao vidro cerâmico, demonstrando que para o objetivo do trabalho, que é a diminuição da porosidade do vidro, a nanoalumina não se mostra eficaz. Em relação aos resultados obtidos, foi verificado que as três formulações que tiveram as maiores reduções de porosidade do vidro, diminuição de impregnação e aumento de brilho foram as formulações: 2, 4 e 7. Em todas estas formulações, a nanossílica está como destaque como aditivo à composição. As formulações que têm adicionados em suas composições apenas a nanoalumina, fórmulas 3 e 5, apresentam respectivamente 10 e 5% de nanoalumina adicionada, se mostram piores em praticamente todos os ensaios apresentados até aqui.

#### 5.3.1 Análise da densidade relativa

Buscando-se entender o motivo pelo qual a nanoalumina teve resultados piores em relação à porosidade interna do vidro, foi realizado o ensaio de densidade relativa no vidro a cru e no vidro sinterizado. As fórmulas utilizadas para o ensaio

foram a fórmula 1 (padrão), fórmula 4 (5 % Nanossílica) e fórmula 5 (5% Nanoalumina). Para a realização desse ensaio foi despejado em um molde de gesso apenas a barbotina do esmalte, simulando as características de aplicação do mesmo em linha de produção no véu campana.

Conforme Tabela 13, percebe-se um piora na densidade relativa à verde no material com adição de nanoalumina, provavelmente pelo menor empacotamento das partículas do vidro com a adição desse material, característico de sua má deflocação em suspensões cerâmicas [94]. Os vidrados padrão e com a adição de nanossílica se mostraram similares.

Tabela 14 – Resultados de densidade relativa a verde.

<b>Fórmulas</b>	<b>Descrição</b>	<b>Dap Aparente a Verde</b>	<b>Densidade Real</b>	<b>Densidade Relativa a Verde</b>
1	STD	1,686 ± 0,001	2,737 ± 0,002	61,59%
4	5% Nanossílica	1,662 ± 0009	2,710 ± 0,004	61,32%
5	5% Nanoalumina	1,638 ± 0,006	2,730 ± 0,006	60,02%

Fonte: Autor (2023).

Na análise da densidade relativa após a queima, Tabela 14, foi observado um aumento de densidade na fórmula com adição de nanossílica, demonstrando uma diminuição da porosidade interna (maior densidade relativa). Em contrapartida, houve diminuição da densificação do material com nanoalumina. A menor porosidade alcançada pelos vidrados com adição de nanossílica (4,8% de porosidade) demonstra que, de fato, a nanossílica diminui a porosidade permitindo uma redução na tendência ao manchamento do produto final. É conhecido que as partículas de nanossílica têm um tamanho fino, grande área de superfície e alta energia superficial, logo uma fase líquida ou vitrificação é facilmente gerada durante o processo de sinterização, o que contribui para a sinterização no vidro cerâmico. Portanto, a adição de partículas de nanossílica promove o fluxo viscoso durante a sinterização contribuindo para a densificação [12]. Isso explica porque a retração e a densidade aparente do vidro após a sinterização aumentam com a adição de nanossílica.

Tabela 15 – Resultados de densidade relativa após a etapa de queima.

Fórmulas	Descrição	Densidade Real	Densidade Aparente após Queima 1210°C	Densidade Relativa após queima 1210°C
1	STD	2,7371 ± 0,002	2,572 ± 0,007	93,97%
<b>4</b>	<b>5 % Nanossílica</b>	<b>2,7103 ± 0,004</b>	<b>2,580 ± 0,009</b>	<b>95,19%</b>
5	5 % Nanoalumina	2,7300 ± 0,006	2,540 ± 0,005	93,06%

Fonte: Autor (2023).

### 5.3.2 - Seleção das três melhores formulações

Foram selecionadas as 3 melhores formulações de esmalte em relação a diminuição da porosidade do vidro, diminuição de impregnação e aumento de brilho. As formulações escolhidas e que passaram para a próxima etapa de análises comparativas em relação ao Padrão foram as formulações: 2 (10% de nanossílica), 4 (5% de nanossílica) e 7 (3,33% de nanossílica / 3,33% de nanoalumina).

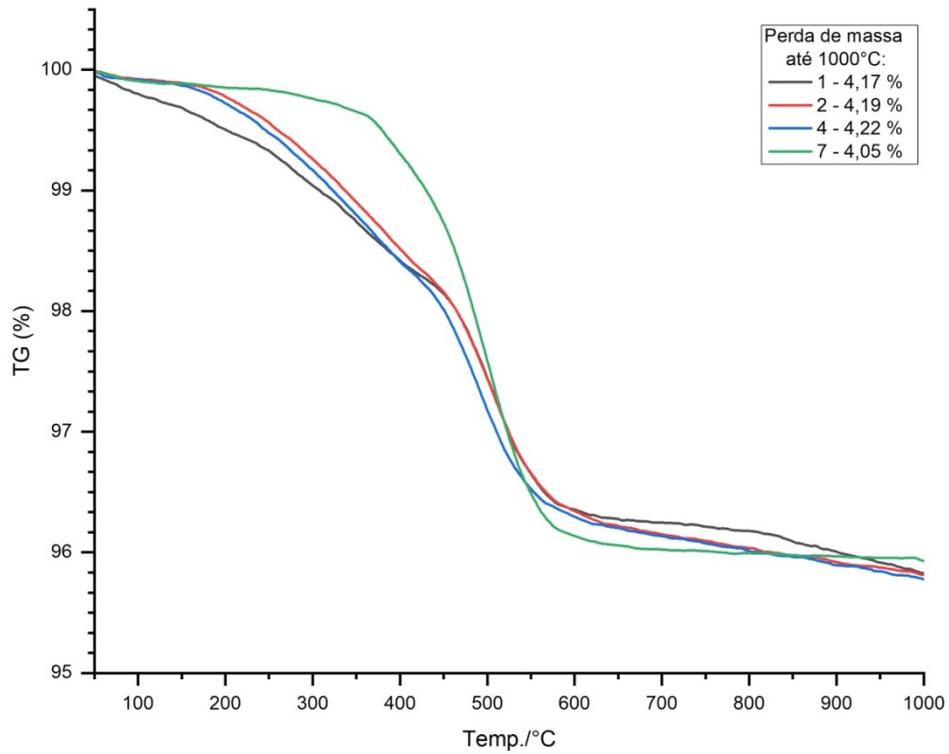
## 5.4 SINTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO DILATOMÉTRICO DOS VIDRADOS

### 5.4.1 Termogravimetria (TG) e Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As curvas de termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das formulações de vidrados, mostradas nas Figuras 42 e 43, apresentam informações sobre a perda de massa e as variações de energia, respectivamente, das amostras durante o aquecimento, que fornece informações de possíveis reações e transformação de fases do material.

Na curva de TG das formulações, Figura 42, observa-se uma perda de massa em torno de 4% entre as temperaturas de 180 e 565 °C, sendo a única perda de massa considerável; isso se deve à perda de água e à umidade adsorvida dos corpos cerâmicos, como também a desidroxilação da caulinita. Após essa temperatura, não houve uma perda de massa significativa, apresentando estabilidade térmica entre 600 a 1000 °C.

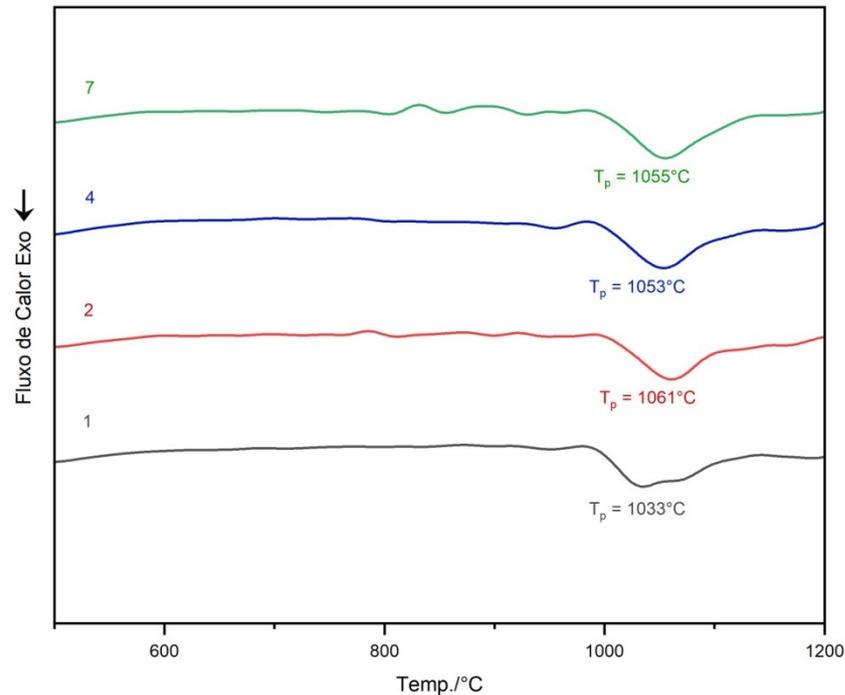
Figura 40 – Curvas de Análise Térmica de Termogravimetria (TG).



Fonte: Autor (2023).

Na Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) há um evento exotérmico que corresponde à fusão das formulações, melhor analisados na Figura 43, demonstrando as temperaturas de pico ( $T_p$ ) ou também chamadas de temperatura de fusão ( $T_m$ ).

Figura 43– Fluxo de calor indicando as temperaturas de pico de fusão das formulações.



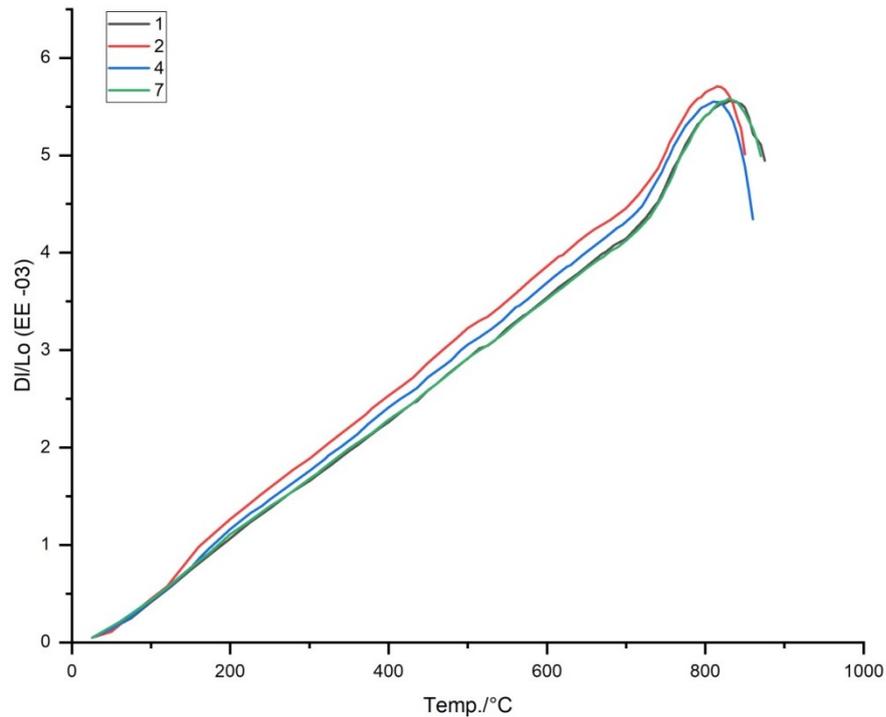
Fonte: Autor (2023).

#### 5.4.2 Dilatação térmica

O principal mecanismo de transporte de massa atuante na sinterização de materiais vítreos é o de fluxo viscoso. De acordo com o modelo de fluxo viscoso de Frenkel [89], os parâmetros que determinam a sinterabilidade do vidro são o tamanho de partícula, a tensão superficial e a viscosidade. Entretanto, a viscosidade do vidro pode ser considerada o mais importante parâmetro que controla a sinterabilidade. Durante o aquecimento, quanto menor a temperatura em que um vidro, comparativamente, atingir o estado plástico-viscoso, isto é, sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), menor será a temperatura de início do processo de densificação deste vidro, já que acima de  $T_g$  ocorre uma significativa redução de viscosidade [90].

A Figura 45 apresenta as curvas dilatométricas dos vidrados, nas formulações escolhidas e analisadas comparativamente em relação ao Padrão (1) e a Tabela 16 indica o CET e as temperaturas de trabalho para o ponto de amolecimento ( $T_r$ ), transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de acoplamento ( $T_a$ ) em cada formulação.

Figura 41 – Curvas dilatométricas dos vidrados.



Fonte: Autor (2023).

Tabela 16 – Resultados obtidos na dilatação térmica.

Formulação	Alfa (EE -07)	T <sub>r</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>a</sub> (°C)
1	58,5	830	734	782
2	66,7	815	730	772
4	62,5	810	728	769
7	59,4	830	734	782

Fonte: Autor (2023).

Na Tabela 16, é possível verificar que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) diminui nas formulações com adição de nanossílica. Sabe-se que a  $T_g$  depende principalmente da estrutura da rede vítrea, da sua composição química, assim como da velocidade de resfriamento [35]. Considerando as composições das fórmulas, percebe-se que com a adição da nanossílica a  $T_g$  diminui. Isso está de acordo com o esperado para o comportamento dos vidros com teores maiores de sílica em suas formulações. Os íons alcalinos e alcalino-terrosos entram na estrutura vítrea e tendem a ocupar os vazios intersticiais no interior da mesma, que junto com a incorporação de íons oxigênio produzem a fragmentação da rede vítrea pela ruptura das ligações Si-O, que diminui as temperaturas de transição e de amolecimento [35].

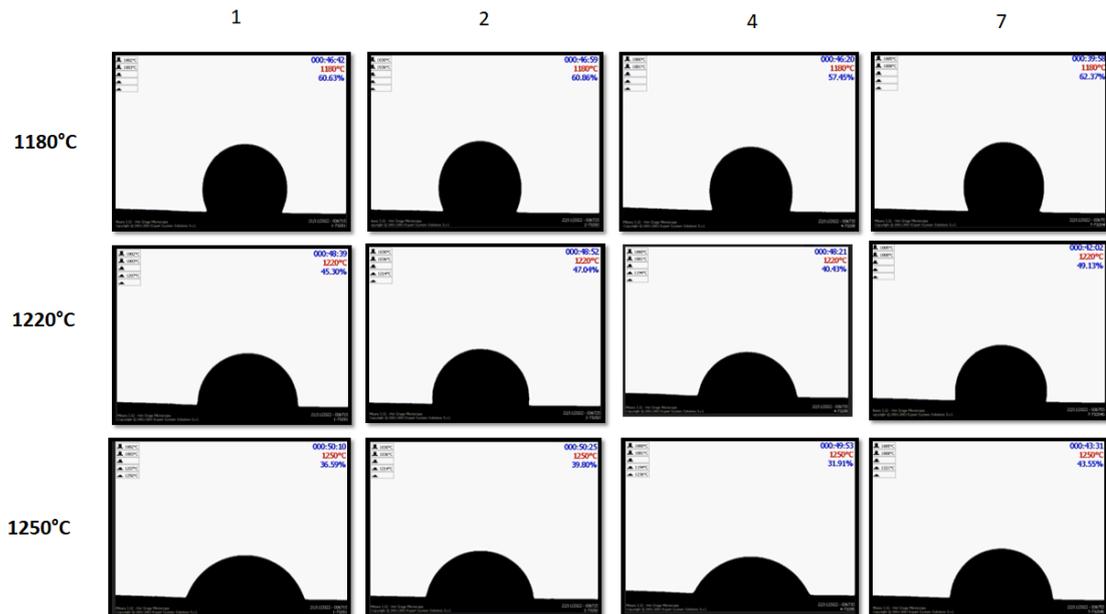
Em relação ao ponto de amolecimento ( $T_r$ ), também houve a redução nas fórmulas com adição de nanossílica. As maiores diferenças de temperatura são observadas no ponto ( $T_a$ ), na fórmula 2 (10% de nanossílica) e fórmula 4 (5% de nanossílica), isso demonstra que esses materiais adquirem fórmula de sólidos em temperaturas menores, estando esse fenômeno relacionado com um melhor empacotamento de partículas que por consequência resulta em uma densificação maior.

Analisando os resultados de coeficiente de expansão térmica (CET) é constatado que com a adição de nanossílica ocorre um aumento do coeficiente de dilatação. Os valores da formulação 4 ( $62,5 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) e 7 ( $59,4 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) estão dentro da margem de trabalho onde se busca um coeficiente de dilatação do esmalte menor que o substrato (nesse caso  $66 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), pois essa característica trará efeito de compressão o que aumenta a resistência a gretagem [42]. Nesse sentido a formulação 2 ( $66,7 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) tem um indicativo de apresentar curvatura côncava e gretagem no produto final.

#### **5.4.4 Temperatura de meia esfera**

Na Figura 46 se apresenta as imagens realizadas no dilatômetro ótico no ensaio de temperatura de meia esfera, onde foram selecionadas as imagens a temperatura de 1180, 1220 e 1250  $^\circ\text{C}$ , respectivamente. Sob o ponto de vista de tensão superficial e sua correlação com as características do vidrado, pode-se afirmar que o vidrado 4 apresentou uma excelente molhabilidade o que possibilita trabalhar em temperaturas menores como observado na Figura 47.

Figura 42 – Imagens dos esmaltes no ensaio de meia esfera.

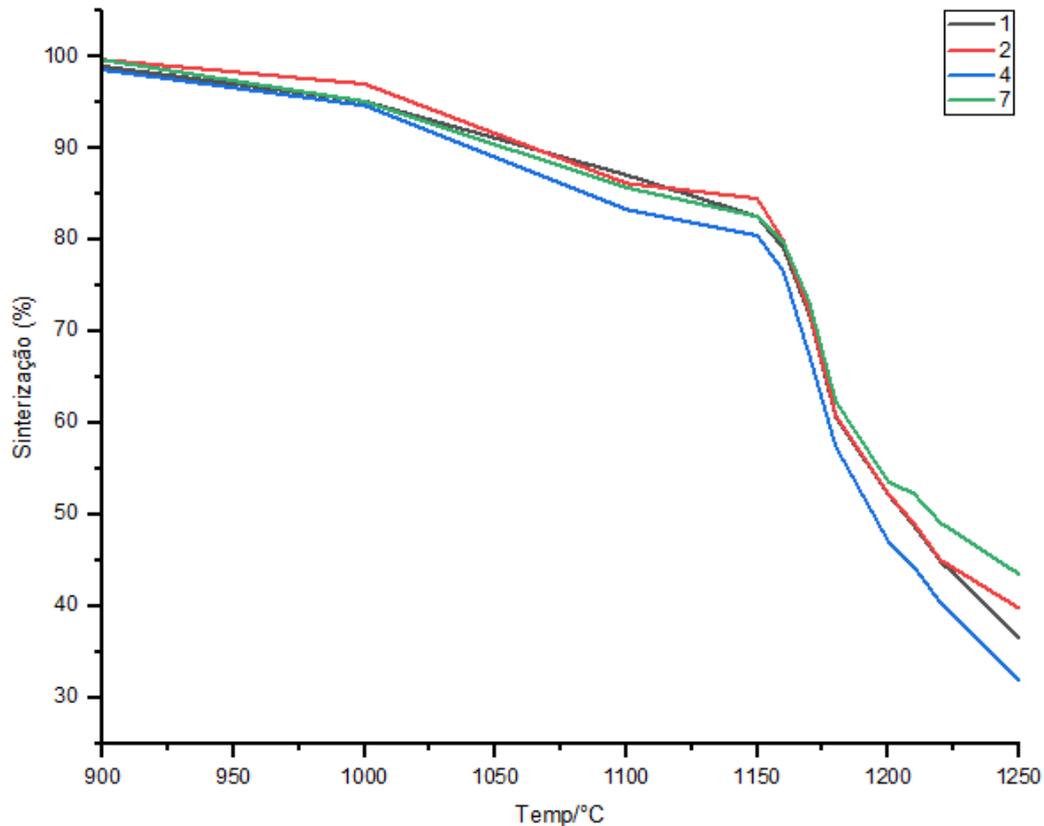


Fonte: Autor (2023).

Outro fato importante e que pode ser observado na Figura 47 são as diferenças de sinterização obtidas entre a fórmula 2 (10% de nanossílica) e fórmula 4 (5% de nanossílica). A fórmula com percentual maior de nanossílica apresentou uma menor retração ao longo das temperaturas. A alta quantidade de nanossílica está aumentando a viscosidade do vidrado, isso é um fator importante, pois uma alta viscosidade em temperaturas de trabalho pode prejudicar a saída dos gases, deixando o corpo vidrado mais poroso. Essa informação demonstra que há um limite na adição de nanossílica.

A fórmula 7 (3,33% de nanossílica e 3,33% de nanoalumina) apresentou a menor sinterização ao longo das temperaturas, isso está de acordo com a literatura, pois a alumina possui um caráter refratário, diminuindo a fundência [39]. Vale ressaltar que a baixa sinterização obtida principalmente em temperaturas maiores, piora a sua densificação, podendo justificar o aumento de porosidade obtidos nas fórmulas com nanoalumina.

Figura 43 – Curva de sinterização em função da temperatura.



Fonte: Autor (2023).

#### 5.4.5 Cálculo de viscosidade pelo modelo *Vogel-Fulcher-Tamman* (VFT)

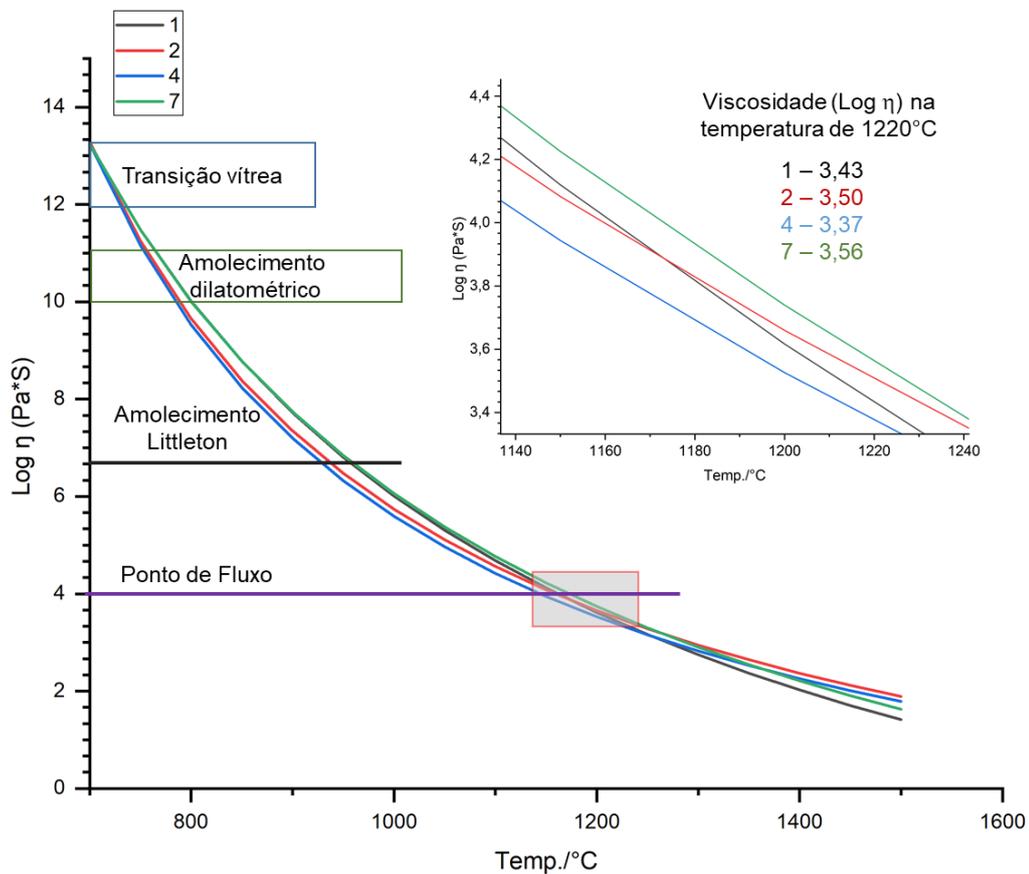
De acordo com os resultados obtidos nos ensaios de microscopia ótica e do ensaio de dilatometria, foi possível calcular a viscosidade dos vidrados em queima, fazendo uso das equações de VFT. Na Tabela 17 são apresentados os resultados dos cálculos das variáveis da equação de VFT para construir a curva de variação de viscosidade com relação à temperatura. A curva é apresentada na Figura 48. Pode ser percebido que a viscosidade ao longo da faixa de temperatura trabalhada teve um comportamento diferente nas formulações que possuem apenas a adição de nanossílica no vidro. Observa-se uma diferença entre as curvas com e sem adição de nanossílica, pois as viscosidades da fórmula 1 e 7 em temperaturas entre 700 e 1100 °C aproximadamente, são maiores que as viscosidades das fórmulas 2 e 4 na mesma faixa de temperatura, indicando que as nanopartículas de sílica influenciaram no comportamento viscoso dos vidrados, dando uma maior mobilidade.

Tabela 17 – Temperaturas de referência para os vidrados e coeficientes calculados da equação de VFT.

Fórmula	$T_g$ (°C)	$T_r$ (°C)	T Meia Esfera (°C)	$T_0$ (°C)	A	B
1	734	830	1207	205,3	-5,89	9461,15
2	730	815	1214	347,3	-3,13	5790,75
4	728	810	1197	360,72	-307	5533,90
7	734	830	1221	229,33	-5,21	8683,43

Fonte: Autor (2023).

Figura 44 – Viscosidade dos vidros estudados pela fórmula *Vogel–Fulcher–Tammann*.



Fonte: Autor (2023).

Com os parâmetros obtidos na Tabela 17, pode-se escrever a equação VFT (Equação 1) e calcular o valor de temperatura para qualquer ponto de viscosidade requerido. Conhecer a temperatura para valores ou faixas de viscosidade específicas

é importante para se determinar as temperaturas do processo de queima e sinterização de materiais vítreos [29]. Na Tabela 18 tem uma lista das temperaturas em que ocorrem os principais pontos de viscosidade de acordo com a equação VFT.

Tabela 18 – Principais pontos de viscosidade dos vidrados: temperatura (°C) e viscosidade (Pa.s).

Ponto característico de viscosidade	Log <sup>10</sup> (Pa.s)	1	2	4	7
Ponto de fusão	0	1810	2196	2165	1897
Ponto de fluxo	4	1161	1159	1144	1172
Amolecimento Littleton	6,6	962	942	933	965
Amolecimento dilatométrico	10	800	788	784	800
	11	765	757	754	765
	12	734	730	728	734
Transição Vítreas	13,5	693	695	695	693

Fonte: Autor (2023).

Observa-se o comportamento da temperatura de fluxo e de amolecimento *Littleton* com a adição de nanomateriais. As duas temperaturas diminuem com a adição de nanossílica. Chama atenção que entre 5% e 10% de adição de nanossílica existem poucas diferenças nessas temperaturas. No caso da temperatura de fluxo há uma diferença entre o padrão (1) e a fórmulas com nanossílica (2 e 4). Essa medida é muito importante porque a temperatura de fluxo pode ser considerada como a temperatura ótima de queima no tratamento térmico dentro do forno, na qual o vidro alcança a menor viscosidade e começa a selar toda a superfície da base cerâmica. Antes desse ponto, todos os gases produzidos pelas reações na base cerâmica e no vidro devem ter sido eliminados pela porosidade, durante o aquecimento do forno [39]. O amolecimento *Littleton* ocorre em uma viscosidade intermediária entre o ponto de fluxo e o amolecimento dilatométrico. À medida que a temperatura aumenta, a energia interna do sistema causa um aumento da vibração dos átomos, enfraquecendo e rompendo os enlaces da rede vítrea de maneira progressiva. Acima da temperatura de amolecimento o vidro não desenvolve tensões, pois a camada de vidro se deforma por escoamento viscoso e acompanha os movimentos da base cerâmica. Esse ponto coincide com a temperatura de maturação do esmalte, pois ao

aumentar a temperatura o vidro começa sua deformação viscosa produzida por efeito da gravidade, isto é, o vidro deforma pela ação de seu próprio peso [33,91].

Analisando a diminuição da temperatura de amolecimento Littleton pela adição de nanossílica no vidro. Nesse caso a variação de temperatura entre o padrão e a formulação de 5% e 10 % de nanossílica é de 29°C e 20°C respectivamente. A fórmula 7(3,33 de nanossílica e 3,33% de nanoalumina) apresenta valores similares ao padrão, com uma pequena variação de 3°C, demonstrando que a nanossílica tende a diminuir valores de temperatura e a nanoalumina tende a aumentar esses valores. Logo a fórmula 7 permite trabalhar na mesma faixa de composição sem grandes alterações no amolecimento Littleton em relação com a fórmula padrão.

Outros pontos importantes de viscosidade da tabela 17 ocorrem no amolecimento dilatométrico e na temperatura de transição vítrea, representados por faixas de viscosidade (Pa.s):  $\log \eta$  entre 10 e 11, no caso do primeiro, e entre 12 e 13,5, no caso do segundo. As faixas de temperatura diminuem com a adição dos nanomateriais a base de sílica (formulação 2 e 4) e se mantêm próximas na formulação padrão 1 e na formulação 7.

Na temperatura de trabalho 1220°C podemos comprovar uma menor viscosidade na formulação 4 ( $\log \eta = 3,37$ ). A literatura cita como intervalo ideal de trabalho para um vidro, que o  $\log \eta$  se situe entre 2,5 e 4,3, e como valor médio ótimo  $\log \eta = 3,38$  [97]. Valores maiores que 4,3 não favorecem a saída de bolhas da camada de vidro, pois sua mobilidade é dificultada, e valores inferiores a 2,5 possibilitam a formação de novas bolhas, devido ao excesso de escoamento do vidro [98].

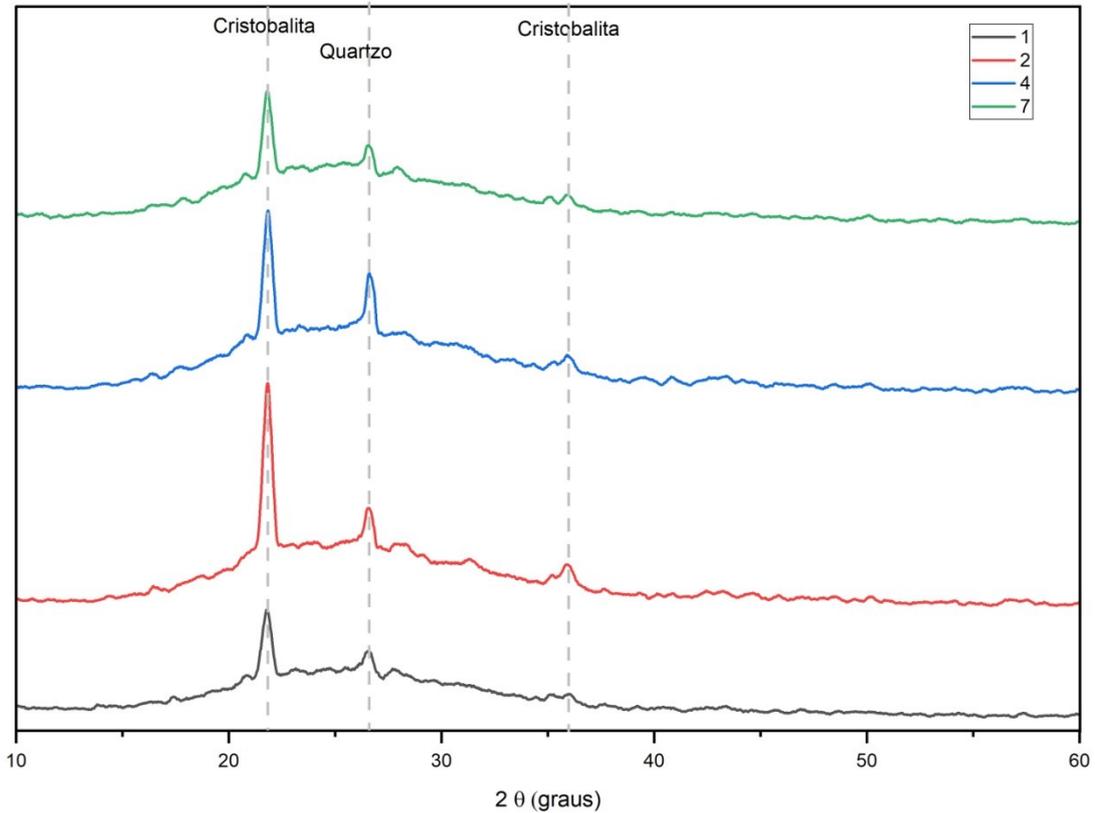
## 5.5 EVOLUÇÃO MINERALÓGICA E DA MICROESTRUTURA

### 5.5.1 Difração de Raios X (DRX)

Os resultados da difração de raios X das formulações são apresentados na Figura 49 e demonstram um aumento de sílica na forma de cristobalita e quartzo entre as formulações, o que é facilmente entendido pela adição de nanossílica presente nas

formulações que foram comparadas com o padrão. Para realizar a identificação dos picos foram utilizadas as cartas 01-070-2517 (Quartzo) e 00-027-0605 (Cristobalita).

Figura 45 – Resultados de difração de raios X das formulações estudadas.



Fonte: Autor (2023).

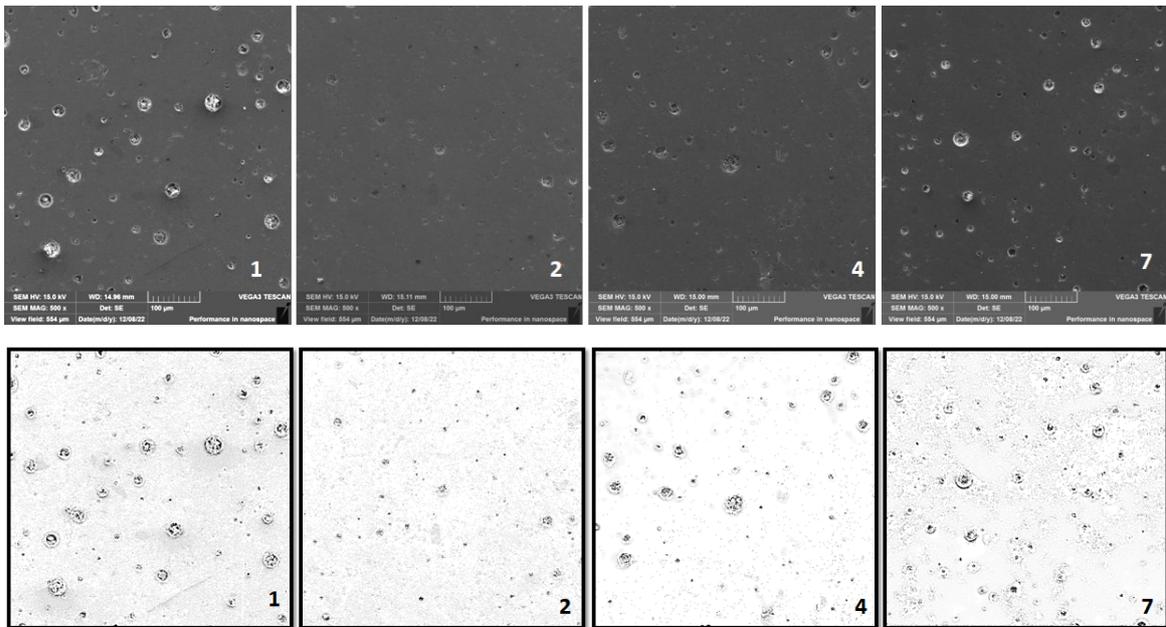
Conforme o teor de nanossílica aumentou, a intensidade do pico da fase cristobalita aumentou significativamente, indicando que as partículas de nanossílica se cristalizaram formando cristobalita[12]. A presença do quartzo é fundamental, já que este é um dos componentes responsáveis para o controle da dilatação e para o ajuste da viscosidade da fase líquida formada durante a sinterização, além de facilitar a secagem e a liberação dos gases [92]. Logo, o aumento de fases de Cristobalita e Quartzo contribuíram para a diminuição da porosidade do vidro.

### 5.5.2 Análise da morfologia dos poros por MEV

Além da análise em microscópio ótico, se fez necessário o estudo da porosidade e morfologia dos poros em uma escala maior. A Tabela 19 apresenta a área total (%) e tamanho médio dos poros da superfície das placas cerâmicas nas fotos obtidas pelo MEV (Figura 50) com ampliação de 500x.

Conforme a Tabela 19, percebe-se resultados semelhantes com os obtidos na microscopia ótica no % área de porosidade, demonstrando novamente que com a adição de nanossílica, ocorre uma diminuição da porosidade interna do vidrado. Com as fotos obtidas pelo MEV, se procurou analisar também o diâmetro médio do poro.

Figura 46 – Fotos da análise da morfologia dos poros (500x).



Fonte: Autor (2023).

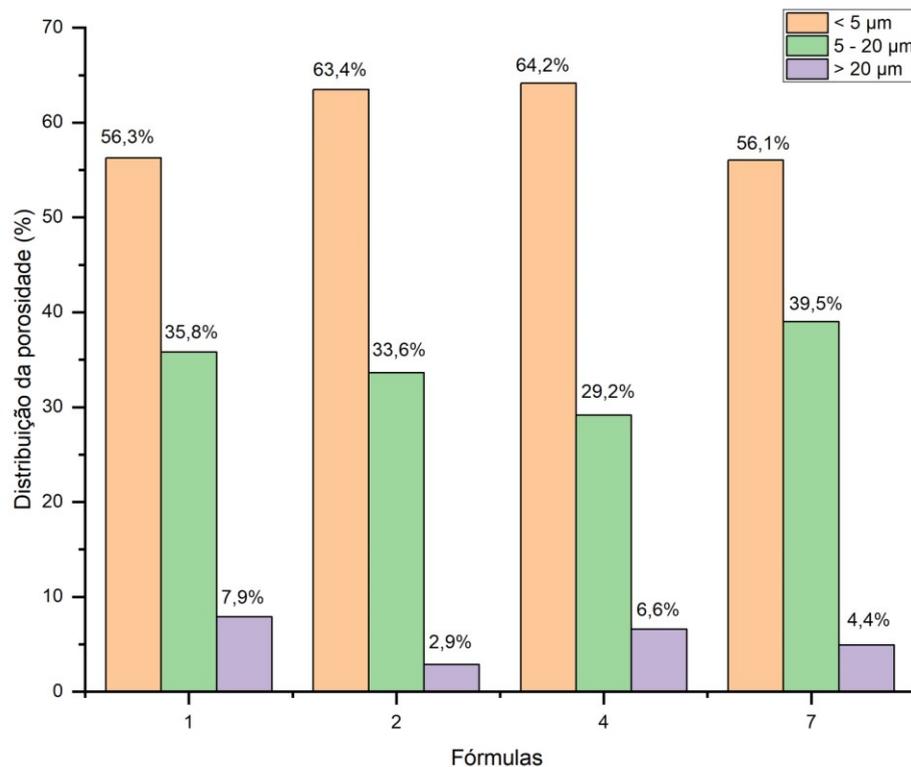
Tabela 19 – % de área com porosidade por formulação.

Fórmulas	Descrição	Área Total (%)
1	STD	2,62 ± 0,34
2	10% N.S	0,87 ± 0,04
4	5% N.S	1,34 ± 0,12
7	3,33% N.S + 3,33% NA	1,98 ± 0,01

Fonte: Autor (2023).

Além da quantidade de área com porosidade, o manchamento das placas cerâmicas é fortemente dependente do diâmetro médio dos poros abertos presentes na superfície do produto. O tamanho crítico para o diâmetro de poros está entre 5 e 20  $\mu\text{m}$ . No caso de poros com diâmetro inferior a 5  $\mu\text{m}$ , o agente manchante encontra dificuldades em ocupá-los; já para diâmetros superiores a 20  $\mu\text{m}$ , as manchas são facilmente removidas [93]. Na Figura 51, se analisa o percentual e diâmetro médio dos poros superficiais. Com a adição da nanossílica, a proporção de poros  $>20 \mu\text{m}$  e entre 5  $\mu\text{m}$  - 20  $\mu\text{m}$  diminuiu gradualmente. Em contraste, a proporção de poros  $<5 \mu\text{m}$  aumentou gradualmente. Isso demonstra que os diâmetros dos poros considerados tamanho crítico diminuíram com os materiais com adição de nanossílica, contribuindo para a resistência a manchas do vidro. Na fórmula 7, o percentual de poros de diâmetro crítico aumentou, tendo esse fator relacionado a nanoalumina, conforme vimos nos capítulos anteriores.

Figura 47 – Percentual e diâmetro médio dos poros da superfície das placas cerâmicas de revestimento.



Fonte: Autor (2023).

## 5.6 PROVA INDUSTRIAL

A terceira e última etapa do trabalho foi realizar uma prova industrial com a melhor formulação nas características mensuradas, principalmente redução de porosidade. A formulação 4 (5% de nanossílica) e formulação 2 (10% de nanossílica) demonstraram resultados positivos em relação à diminuição da porosidade superficial; como consequência, melhor resistência ao manchamento. Na avaliação geral, as duas formulações obtiveram resultados muito próximas entre si. Existe uma tendência de haver uma piora no processamento industrial na formulação 2 pelo seu resultado de coeficiente de expansão térmica (CET) o que não acontece com a formulação 4 que possui um coeficiente mais baixo que o do substrato cerâmico o que é positivo uma vez que se busca no vidrado um coeficiente de dilatação menor para não ocorrer problemas de planaridade no revestimento ou defeito superficial (gretagem).

Em uma análise final, se optou pela formulação que tem menor custo para o processo cerâmico.

### 5.6.1 Custo

Para analisar o custo, foram acrescentados os valores dos nanomateriais nos 3 melhores resultados obtidos na fase 2, conforme Tabela 20.

Tabela 20 – Custo do vidrado R\$/m<sup>2</sup> nas formulações.

<b>Formulações</b>	<b>Aumento em relação ao padrão R\$/m<sup>2</sup></b>
Formulação 2 – Vidrado padrão com adição de 10% de nanossílica	0,94
Formulação 4 – Vidrado padrão com adição de 5% de nanossílica	0,47
Formulação 7 – Vidrado padrão com adição de 1,7% de nanoalumina e 3,33% de nanossílica	2,22

Fonte: Autor (2023).

Analisando o aumento do custo e considerando os resultados do trabalho até o momento, foi definido utilizar a formulação 4 para prova industrial.

### **5.6.2 Considerações de processamento da prova industrial**

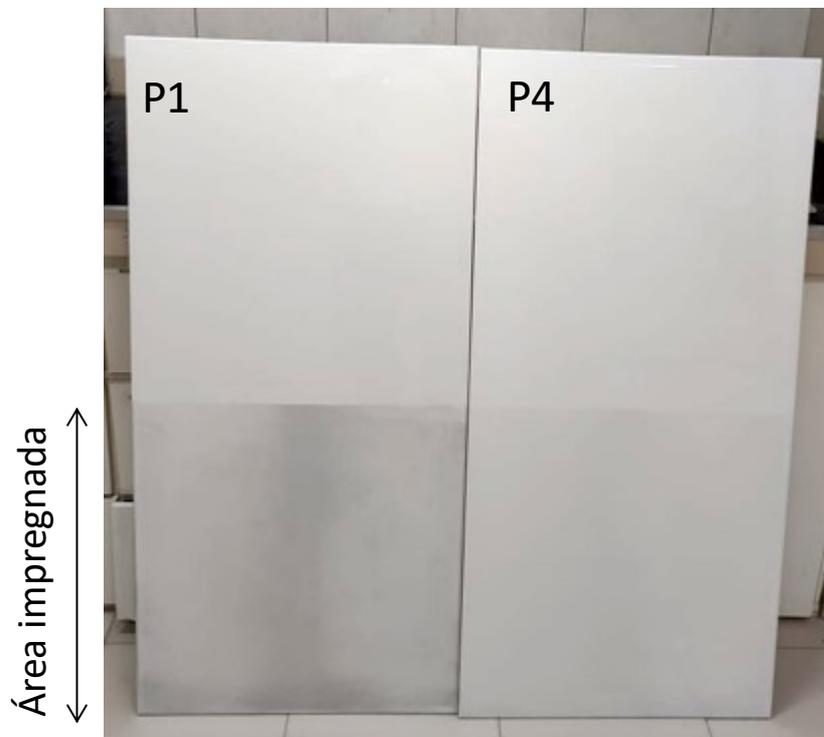
A prova a nível industrial foi realizada em apenas um moinho com capacidade de 5.000 L com a formulação padrão e a melhor formulação 4 (5% de nanossílica), sendo a primeira moagem da formulação padrão e na sequência a formulação 4. Todas as matérias-primas utilizadas foram as mesmas utilizadas na fase 2 laboratorial. O peso seco utilizado das matérias-primas foi de 1.500 kg e representou 100% de toda a composição, sendo que a nanossílica (40% de sólidos e densidade de  $1,30 \text{ g/cm}^3$ ) presente na fórmula escolhida, foi adicionada como carga líquida, assim como foi realizado na etapa laboratorial. Para que a densidade da barbotina não tivesse alterações, devido à fração base de água do nanomaterial, foi descontado do teor de água adicionado à moagem da formulação 4. Desta forma a água adicionada nas duas formulações foi idêntica. As matérias-primas básicas (frita e caulim) foram pesadas em célula de carga com precisão  $\pm 0,5\%$ . As moagens aconteceram com o tempo de 4 h, atingindo um resíduo entre  $4 \pm 0,3\%$  para a formulação padrão e  $4 \pm 0,2\%$  para a formulação 4 na malha # 325  $\mu\text{m}$ . A densidade da barbotina para a formulação padrão foi de  $1,860 \text{ g/cm}^3$  e de  $1,850 \text{ g/cm}^3$  para a formulação 4. O padrão industrial é de 1,820 a  $1,880 \text{ g/cm}^3$ . Após descarga, passaram por peneira # 150  $\mu\text{m}$ . As formulações ficaram armazenadas em vascas industriais que comportam até 2.000 L. A sequência foi a queima e aconteceu em forno industrial da marca SACMI de 102 m na temperatura máxima de  $1238 \text{ }^\circ\text{C}$  com patamar de 3,5 min e ciclo total de 41 min. As peças sinterizadas passaram pelo processo de polimento em uma máquina de marca BMR com 48 cabeças polidoras. Alguns dados de processamento industrial foram considerados confidenciais e não estão explicitamente expostos no trabalho a fim de manter a conformidade com a empresa em que foi realizado o trabalho. Alguns exemplos destas condições operacionais são: tipos e percentuais de defloculantes utilizados, tipos de abrasivos e composições utilizadas na etapa de polimento, código comercial da nanossílica, dentre outros.

### 5.6.3 Resultados da Prova Industrial

#### 5.6.3.1 Ensaio de Impregnação

No ensaio de impregnação com vaselina mais corante, foi possível verificar de forma visual, conforme Figura 52, a melhora na impregnação da formulação 4 (4P) em relação ao padrão (1P). A diminuição do delta entre a área impregnada e não impregnada, pode ser observada na Tabela 21; nesse resultado obteve-se 53,1% de diminuição do delta se comparado com o padrão (fórmula 1).

Figura 48 – Peças da produção impregnadas com vaselina mais corante preto.



Fonte: Autor (2023).

Tabela 21 – Resultados da medida colorimétrica deltaE do teste de impregnação da prova industrial.

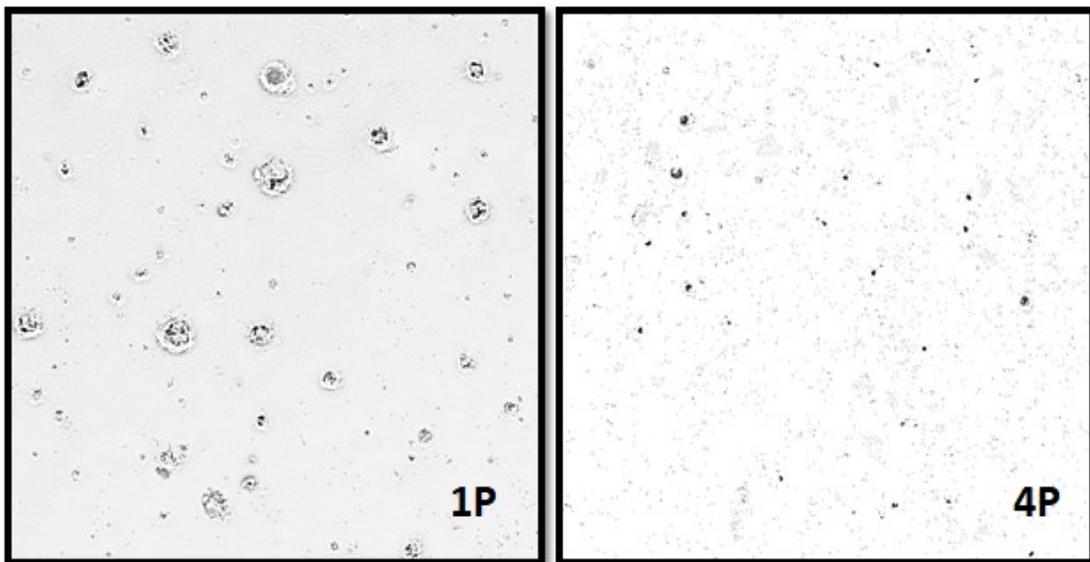
<b>Fórmulas</b>	<b>Descrição</b>	<b>Valor DeltaE</b>
Vidrado 1	STD	3,73
Vidrado 4	5% N.S	1,98

Fonte: Autor (2023).

### 5.6.3.2 Análise da morfologia dos poros por MEV

Com as imagens das peças industriais obtidas por MEV (aumento 500x), Figura 53, foi possível calcular o percentual de porosidade, demonstrando que houve uma diminuição do percentual de área da porosidade de 80,6%, confirmando a redução de porosidade obtida nos ensaios em laboratório.

Figura 49 – Imagens superficiais obtidas pelo MEV (Aumento 500x).



Fonte: Autor (2023).

Os resultados da Tabela 22 demonstram a assertividade obtida em laboratório e a metodologia desenvolvida, pois os resultados se demonstram similares com os obtidos nas fases anteriores do projeto, ou seja, ocorreu a diminuição do percentual da área de porosidade e diminuição do diâmetro do poro no vidrado com adição de nanossílica.

Tabela 22 – Resultados de área total de porosidade prova industrial.

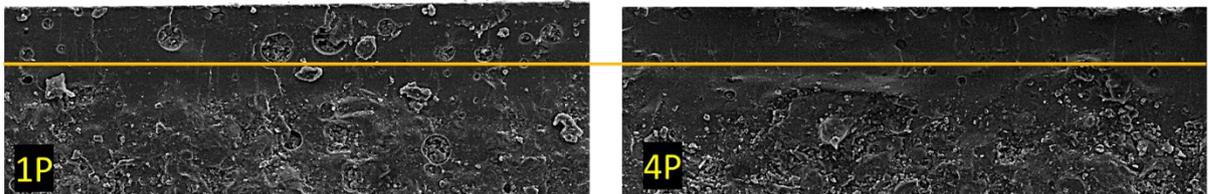
<b>Fórmulas</b>	<b>Descrição</b>	<b>Área Total (%)</b>
Vidrado 1	STD	1,65 ± 0,20
Vidrado 4	5% N.S	0,32 ± 0,01

Fonte: Autor (2023).

Para analisar o interior do vidrado, foi realizado a análise da foto após o corte transversal do corpo cerâmico, conforme Figura 54. É possível comprovar na imagem

a diminuição da porosidade ocorre também no interior do vidrado, acima da faixa amarela, demonstrando que com a adição de nanossílica há uma melhor desgaseificação do vidrado cerâmico. As bolhas aprisionadas na camada de esmalte indicam que estas podem ser provenientes da decomposição de compostos existentes na formulação do vidrado ou engobe e possivelmente teriam sido eliminados com um ciclo de queima maior ou com uma temperatura mais elevada [96]. Nesse sentido a adição de nanossílica contribuiu para a eliminação das bolhas com as condições padrões de processo não havendo a necessidade de ciclos ou temperaturas mais elevadas, que acabariam gerando mais custo energético ao processo industrial.

Figura 50 – Imagens transversais obtidas pelo MEV (Aumento 500x).



Fonte: Autor (2023).

#### 5.6.3.3 Resistência ao manchamento

No ensaio de resistência a manchas, conforme a norma ABNT NBR ISO 10545-13 – Anexo G, os vidrados se mostraram com resultados similares entre si, ou seja, classe 5 para todos os agentes manchantes, conforme Tabela 23.

Tabela 23 – Classificação quanto à resistência a manchas.

Identificação	Verde de Cromo 40%	Óleo de Oliva	Iodo Alcoólico 10g/L	Padrão
Vidrado F1	5	5	5	≥ Classe 3
Vidrado F4	5	5	5	≥ Classe 3

Fonte: Autor (2023).

#### 5.6.3.4 Determinação de resistência ao ataque químico

Na Tabela 24 são mostrados os resultados do ensaio de resistência ao ataque químico descrito na norma ABNT NBR ISO 10545-13 – Anexo H. Os resultados

demonstram a melhora no resultado de resistência ao ataque químico para a formulação de vidro com adição de nanossilica. A Tabela 24 apresenta a classificação de resistência ao ataque químico das placas cerâmicas de revestimentos. Um dos fatores que contribuíram para esse resultado é a alteração da composição do vidro que obteve maiores quantidades de cristobalita em sua composição.

Tabela 24 - Classificação quanto à resistência química.

Descrição	Cloreto de Amônio (100 g/L)	Hipoclorito de Sódio (20 mg/L)	Hidróxido de Potássio (30 g/L)	Hidróxido de Potássio (100 g/L)	Ácido Clorídrico (3%)	Ácido Cítrico (100 g/L)	Ácido Clorídrico (18%)	Ácido Lático (5%)
Vidrado F1	Classe A	Classe A	Classe C	Classe C	Classe A	Classe A	Classe B	Classe B
Vidrado F4	Classe A	Classe A	Classe B	Classe B	Classe A	Classe A	Classe A	Classe A

Fonte: Autor (2023).

#### 5.6.3.5 Ensaio de gretamento

Na Tabela 25 são mostrados os resultados do teste de gretamento realizado de acordo com a norma ABNT NBR ISO 10545-13 – Anexo F. Para o ensaio foram utilizados 5 corpos de prova de dimensões 20 cm x 20 cm. A inspeção se realizou antes e depois de serem colocados em uma autoclave. Nenhum dos corpos de prova, tanto para o padrão como para a formulação 4, apresentou gretagem antes ou depois do ensaio. Os resultados obtidos demonstraram que a camada de esmalte com adição de nanossilica não apresentou nenhum tipo de gretas nem lascamentos ocasionados pela falta de acoplamento entre o suporte cerâmico e a camada de vidro.

Tabela 25 – Resultados do ensaio de gretamento.

Descrição	Antes do Ensaio	Depois do Ensaio
Vidrado F1	Não Gretou	Não Gretou
Vidrado F4	Não Gretou	Não Gretou

Fonte: Autor (2023).

## 6 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos, pode-se concluir que:

- A adição de nanossílica influencia na sinterização e densificação do vidro cerâmico. Ao adicionar a nanossílica no vidro cerâmico, a porosidade aparente e o tamanho dos poros diminuíram gradualmente à medida que o teor de nanossílica e a densidade aparente aumentaram. Isso demonstra que a adição do nano material, que possui uma alta energia de superfície, promove o fluxo viscoso e encolhimento do volume durante a sinterização. À medida que os pequenos grãos se aglomeram e crescem em partículas grandes, os vazios entre as partículas são continuamente difundidos e preenchidos.

- A nanossílica com fase amorfa cristalizou e se transformou em cristais de cristobalita durante a queima, aumentando sua quantidade à medida que a nanossílica aumentava. A cristalização reduz a viscosidade do vidro de quartzo em altas temperaturas, melhorando assim a estabilidade em altas temperaturas.

- Os valores experimentais de viscosidade em altas temperaturas para as formulações tiveram um bom ajuste com a equação de VFT da viscosidade em função da temperatura. Assim, foi possível determinar as temperaturas de importantes viscosidades características, que não são fáceis de medir no laboratório. Nesse estudo foi verificado que a temperaturas de Ponto de fluxo e amolecimento *littleton* diminuíram com a adição de nanossílica, o que contribui para um maior fluxo viscoso em menores temperaturas.

- Os ensaios normalizados realizados na etapa industrial em porcelanatos polidos com adição no vidro de 5% de nanossílica mostram que o vidro cumpre e melhora as exigências para revestimentos cerâmicos, de acordo com ensaios de resistência ao gretamento, ao manchamento e à resistência a ácidos. Os resultados desses testes demonstram que o vidro com adição de 5% de nanossílica apresenta um desempenho superior ao do vidro comercial usado como referência.

- Vale ressaltar que as propriedades de interesse em um material não são obtidas apenas por suas características intrínsecas, mas também, pelos de processos de fabricação a que são submetidos, definindo entres outros parâmetros a microestrutura final. Nesse trabalho utilizamos como base um processo cerâmico que produz o porcelanato esmaltado polido há algum tempo e que atende as

características de produto final, exigidas por norma. Como resultado dessa dissertação obteve-se um aperfeiçoamento desse processo, por meio da diminuição da porosidade interna do vidro com a adição de nanossílica.

## REFERÊNCIAS

- [1] OLIVEIRA, A. P. N. HOTZA, D. **Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos**. Florianópolis: UFSC, 2011.
- [2] 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.
- [3] CAVALCANTE, P. M. T.; DONDI, M.; ALMENDRA, E. R.; ERCOLANI, G.; GUARINI, G.; MELANDRI, C.; RAIMONDO, M. Influência das Características Superficiais na Resistência a Manchas do Grês Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v. 9, n. 5/6, p. 29-41, set./dez. 2004.
- [4] ARANTES, F. J. S. et al. O manchamento e a porosidade fechada de grês porcelanato. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 6, n. 3, p. 18-25, 2001.
- [5] ESCARDINO, et al. Porosidade Superficial de Vidrados Polidos: Influência de Algumas Variáveis. **Cerâmica Industrial**, Março/Abril, 2002.
- [6] GLEITER, H. Nanocrystalline materials. **Progress in Materials Science**, United Kingdom, v. 33, n. 4, p. 223-315, 1989.
- [7] FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. D. C. Nanotechnology: general aspects and potential applications in catalysis. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.
- [8] DE LORENZI, Vicente. Estudo da adição de nanomateriais na deformação piropiástica de uma massa de grês porcelanato Tese (Doutorado) – Universidade do extremo sul catarinense. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Criciúma: 2023.
- [9] ZHANG, Q. XU, L. S. GUO, X. Improvement of mechanical properties, microscopic structures, and antibacterial activity by Ag/ZnO nanocomposite powder for glaze-decorated ceramic. **J Adv Ceram** 6, 269–278, 2017.
- [10] SAFIUDDIN, M. GONZALEZ, M. CAO, J. TIGHE, S. L. State-of-the-art report on use of nano-materials in concrete. **International Journal of Pavement Engineering**, v. 15, n. 10, p. 940-949, 2014.
- [11] XIGING, X. et al. Fabrication and casting simulation of composite ceramic cores with silica nanopowders, **Ceramics International**, Volume 45, Issue 15, 2019.
- [12] XINGANG, W. et al. Microstructure and properties evolution of silicon-based ceramic cores fabricated by 3D printing with stair-stepping effect **Journal of the European Ceramic Society**, Volume 41, Issue 8, 2021.

[13] BELNOU, F. et al. Nanosized alumina from boehmite additions in alumina porcelain: 1. Effect on reactivity and mullitisation. **Ceramics International**, United Kingdom, v. 30, n. 6, p. 883–892, 2004.

[14] ANFACER. **Números do setor**. Disponível em: <<https://www.anfacer.org.br/setor-ceramico/numeros-do-setor>>. Acesso em: 03 jul 2022.

[15] Espósito L. Tucci, A., Naldi, D. The reability of polished porcelain stoneware tiles // **Journal of the European Ceramic Society**. - 2005. - 785-793.

[16] SOUSA, Fabio José Pinheiro. **Análise de Aspectos Cinemáticos do Processo Industrial de Polimento de Porcelanatos**. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis: 2007.

[17] ANFACER. **Programa Setorial da Qualidade de Placa Cerâmica e Porcelanato**. disponível em: <<https://www.anfacer.org.br/noticias/programa-setorial-da-qualidade-de-placa-ceramica-e-porcelanato-passa-por-Atualizacoes-com-o-objetivo-de-alcancar-95-de-conformidade>> Acesso em: 27 Fev 2023.

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

[19] LEE, W.E. *et al.* Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. **Journal Of The European Ceramic Society**, United Kingdom, v. 28, p.465-471, 2007.

[20] NONI JUNIOR, A. **Estudo das propriedades mecânicas de porcelanato através da avaliação de tensões residuais microscópicas originadas durante a etapa de resfriamento do ciclo de queima**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. 2007.

[21] HECK, C. Grês porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 4/5, p. 21, 1996.

[22] ZANARDO, B G et al. Desenvolvimento de Esmalte Brilhante para Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, Julho/Agosto, 2010.

[23] SOARES FILHO, J. E., AURICH, J. C., SOUSA, F. J. P., NASCIMENTO, R. M., & PASKOCIMAS, C. A. Estimation of the minimum material removal thickness during the polishing process of ceramic tiles by laser triangulation. **Ceramics International**, v. 44, n. 5, p. 4646-4652, 2018.

[24] SÁNCHEZ, E., GARCÍA-TEN, J., SANZ, V., & MORENO, A. Porcelain tile: almost 30 years of steady scientific-technological evolution. **Ceramics International**, v. 36, n. 3, p. 831- 845, 2010.

[25] Webber, Cristian Benck. **Brunimento Plano Rotativo com Oscilação (BPRO) de porcelanatos esmaltados: Simulação cinemática e reprodução em escala laboratorial**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina,

Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis, 2021.

[26] ALVES, H. J. FREITAS, M. R. MELCHIADES, F. G. BOSCHI, A. O. Dependence of surface porosity on the polishing depth of porcelain stoneware tiles, **Journal of the European Ceramic Society**, Volume 31, Issue 5, 2011.

[27] ESCARDINO, et al. Porosidade Superficial de Vidrados Polidos: Influência de Algumas Variáveis. **Cerâmica Industrial**, Março/Abril, 2002.

[28] REED, JAMES S. **Principles of ceramics processing**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-59721-X, 1995.

[29] NIEVES, Leidy Johana Jaramillo. **Efeitos da diminuição do tamanho médio de partículas da fritas nas propriedades dos esmaltes cerâmicos visando aplicação na esmaltação digital**. Tese de Doutorado – Universidade Federal de São Carlos. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos: 2017.

[30] HEVIA, R.; CENTRITTO, N.; DE OLIVEIRA, P. A. N.; BERNARDÍN, A. M.; DURÁN, A. **Introducción a los esmaltes cerâmicos**. Faenza Editrice Ibérica SL, 2002, 224p.

[31] EPPLER, R. A.; EPPLER D. R. Glazes and glass coatings. 10 ed. Ohio, EUA: **The American Ceramic Society**, 2000, 332p.

[32] MYSEN, B.; RICHEL, P. **Silicate Glasses and melts. Properties and Structure.**, Elsevier ed. [s.l: s.n.]. 2005, p. 558, Amsterdam.

[33] SCHOLZE, H. **Glass: Nature, Structure and Properties**. 1st Editio ed. New York: Springer-Verlag, 1991. p. 463

[34] SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology. 2nd Edition**. The Royal ed. [s.l: s.n.].

[35] TOBAR, Raul Julian Revelo - **Reformulação de esmaltes cerâmicos a partir de vidros de CRT**. Tese de Doutorado – Universidade Federal de São Carlos. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos: 2014.

[36] MELCHIADES, F. G.; NETO, C. L. Formulação de Fritas Cerâmicas com Auxílio da Técnica de Planejamento Estatístico de Experimentos. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 3, p. 23–29, 2009.

[37] AUTORI VARI, **Glazing and decoration of ceramic tiles**, 10 ed. Modena, Italia: Editore S.A.L.A., 2002, 360p.

[38] SANCHES, E. Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**. v. 2, n. 3, p 32-40, 1997.

- [39] PRACIDELLI, S. Estudo dos esmaltes cerâmicos e engobes. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 1/2, p. 8-20, 2008.
- [40] NANDI, Vitor de Souza. **Produção de Frita para Engobe a Partir de Resíduos Sólidos Gerados em Estação de Tratamento de Efluentes da Fabricação de Revestimentos Cerâmicos**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2013.
- [41] AMORÓS, J. L. et al. Acordo Esmalte-Suporte ( II ) Expansão Térmica de Suportes e Esmaltes Cerâmicos Dilatação Térmica dos Vidrados. **Cerâmica Industrial**, v. 02, n. 01/02, p. 8–16, 1997.
- [42] SILVEIRA, Ramon. Desenvolvimento de um vidrado à base de óxido de estrôncio aplicado à cerâmica vermelha. Dissertação de mestrado – Universidade do extremo sul catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2019.
- [43] AMORÓS, J. L. et al. Acordo Esmalte-Suporte ( I ): A Falta de Acordo como Causa do Empenamento Curvaturas e Tensões Esmalte-Suporte nos Revestimentos Queimados. **Cerâmica Industrial**, v. 01, n. 04/05, p. 6–13, 1996.
- [44] SANTOS, G.R.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Desenvolvimento de uma Metodologia para o Acompanhamento da Evolução do Amadurecimento de Engobes Durante a Queima. **Cerâmica Industrial**. v.12, n. 5, p. 22 – 27, 2007.
- [45] PÉREZ, E.A. Apuntes de esmaltes y colores cerámicos – **Cerámica industrial**. Instituto de Formación Profesional de Castellón, España, 1991.
- [46] VELHO, P.L.T.; BERNARDIN, A.M. Reaproveitamento de Lodo de ETE para Produção Industrial de Engobes. **Cerâmica Industrial**. v. 16, n.2, p.20-23, 2011.
- [47] AMORÓS, J. L. **Vidriados para pavimentos y revestimientos cerámicos. Evolución y perspectivas**. Qualicer 1992. Castellón, España.
- [48] NAVARRO, Fernandes, Maria, José – **El Vidrio**. Consejo Superior de Investigaciones Científicas – Instituto de Cerámica y Vidrio. Madrid España, 1985.
- [49] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2o ed. New York, EUA: Wiley, 1976.
- [50] ALVAREZ-ESTRADA, D. **Formación y eliminación de burbujas en vidriados cerámicos**. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, v. 1, n. 8, p. 511–525, 1962.
- [51] ESCRIBANO, P.; CARDA, J. B.; CORDONCILLO, E. **Esmaltes y Pigmentos Cerámicos**, v. 1. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, 2001.
- [52] MORENO, A.; APARISI, J. **Estudio de la Porosidad en Esmaltes de Monococción para Pavimento**. Qualicer 1990. Castellón, España, p. 37–46.

- [53] AMORÓS, J. L.; ORTS, M. J.; GOZALBO, A.; BELDA, A.; SANRNIGUEL, E.; RODRIGO, J.L.; FERNANDO, V. Evolución de la porosidad de Esmaltes durante la cocción. **Mecanismo y Cinética de Sinterización**. Qualicer 1996. Castellón, España, p. 115–135.
- [54] AMORÓS, J. L. Vidrados para Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos: Evolução e Perspectivas . Parte II . **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 6, p. 18–27, 2001.
- [55] ESCRIG, M. C. Composiciones de Fritas Cerámicas. Desarrollo de de Composiciones 2007-08. I.E.S. El Caminás-Castelló. 1
- [56] PARRA, B. S.; GENNARI, R. C.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Rugosidade Superficial de revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 2, p. 15–18, 2006.
- [57] BOU, E.; BORDES, M. C.; FELÍU, C.; GAZULLA, M. F.; FERRER, F.; PASÍES, G. **Variables de las que depende el aspecto Mate de algunos vidriados para revestimiento y pavimento ceramico**. Qualicer 2002. Castellón, España, p. 349–364.
- [58] RATNER, M.; RATNER, D. **Nanotechnology**. Prentice Hall: Upper Saddle River, New Jersey, 2003.
- [59] FELDHEIN, D. L.; FOSS, C. A. Jr. **Metal Particles: Synthesis, Characterization and Applications**. Nova Iorque: Marcel Dekker, 2002. 352 p.
- [60] DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P.C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. Artliber: São Paulo, 2006,208p.
- [61] CAMPBELL, C. T.; PARKER, S. C.; STARR, D. E. The effect of size-dependent nanoparticle energetics on catalyst sintering. **Science, United States**, v. 298, p. 5594, p.811-814, 2002.
- [62] NALWA, H. S. (Org.). **Nanostructured materials and nanotechnology**. san diego: academic press, 2002. 834 p.
- [63] GROZA, J.R. Nanosintering. **Nanostructured Materials**, v. 12, n. 5, p. 987-992, 1999.
- [64] LIU, X.; YANG, P.; JIANG, Q. Size effect on melting temperature of nanostructured drugs. **Materials chemistry and physics**, v. 103, n. 1, p. 1-4, 2007.
- [65] ARCARO, Sabrina. **Síntese, processamento coloidal e sinterização de cimpósitos nanoestruturados do sistema LZS (Li<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2016.
- [66] LEE, H.-Y.; RIEHEMANN, W.; MORDIKE, B. L. Sintering of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> and zirconia toughened alumina (ZTA). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 10, n. 3, p. 245-253, 1992.

- [67] GU, Q.; SUN, Q.; ZHU, K.; LIU, J.; QIU, J. Low-temperature sintering and enhanced dielectric properties of alkali niobate ceramics prepared from solvothermally synthesized nanopowders. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 1135-1144, 2017.
- [68] HAHN, H. Microstructure and properties of nanostructured oxides. **Nanostructured materials**, v. 2, n. 3, p. 251-265, 1993. 191
- [69] NUTHALAPATI, M.; KARAK, S.; BASU, A. **Comparative study of nano-TiO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersed zirconium based alloys by mechanical alloying and conventional sintering**. 2015.
- [70] GERMAN, R.M. Sintering theory and practice. **Solar-Terrestrial Physics (Solnechno-zemnaya fizika)**, p. 568, 1996.
- [71] KANTERS, J.; EISELE, U.; RÖDEL, J. Effect of initial grain size on sintering trajectories. **Acta materialia**, v. 48, n. 6, p. 1239-1246, 2000.
- [72] CHAIM, R.; LEVIN, M.; SHLAYER, A.; ESTOURNÈS, C. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review. **Advances in Applied Ceramics**, 2013.
- [73] CIESLA, U.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, Netherlands, v. 27, p. 131-149, 1999.
- [74] BERGNA, H. E.; ROBERTS, W. O. **Colloidal Silica: Fundamentals and applications**. CRC Press, 2006.
- [75] MIRJALILI, F. *et al.* Process for Producing Nano-Alpha-Alumina Powder. **International Scholarly Research Network**, United Kingdom, p. 1-5, 2011.
- [76] GAN, Z. *et al.* Morphological Control of Mesoporous Alumina Nanostructures via Template-free Solvothermal Synthesis. **Materials Letter**, Netherlands, v 61, p. 3758-3761, 2007.
- [77] EL-NADJAR, W. *et al.* Infrared Investigation on Surface Properties of Alumina Obtained Using Recent Templating Routes. **Microporous and Mesoporous Materials**, Netherlands, v 158, p. 88-98, 2012.
- [78] SADIQ, I. M., *et al.* Antimicrobial Sensitivity of Escherichia coli to Alumina Nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, United States, v 5, p. 282-286, 2009.
- [79] NEVES, ETNEY, *et al.* **Efeito da adição de Na<sub>2</sub>O na viscosidade e devitrificação do vidro obtido a partir de cinzas volantes e Li<sub>2</sub>O**. Labmat - Departamento de Engenharia Mecânica - UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina. Artigo Revista Química Nova 21/04/1998.

- [80] RESTREPO, O. J. Baldosas cerámicas y gres porcelánico: **Un mundo en permanente evolución**, 10 ed. Medellín, Colombia: Centro Editorial Facultad de Minas, 2011, 123p.
- [81] DURAN, A.; HEVIA, R.; CENTRITTO, N.; OLIVEIRA, A.P.N.; BERNARDIN, A.M. **Introducción a los esmaltes cerâmicos**. Madrid: Faenza Editrice Ibérica, 2002. 224 p.
- [82] AMORÓS, J. L.; BELTRÁN, V.; BLASCO, A.; NAVARRO J. E., ESCARDINO, A.; NEGRE, F. **Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerâmicos**. Castellón, España: AICE Instituto de Tecnología Cerámica, 1991, 170p
- [83] NAVARRO, J.E.; AMORÓS, J. L. Tecnología Cerámica, v. 5, **Esmaltes Cerâmicos**. Valencia, España: Instituto e Química Técnica, 1985.
- [84] MACHADO, P.P.; HOTZA, D.; PETTER, C.; BERGMANN, C P. Controle de Qualidade para Revestimento Cerâmicos Através da Análise Colorimétrica de Superfície Vidrada Monocromática. **Cerâmica Industrial**. v. 2, n 3/4, p. 51-55, 1997.
- [85] **IMAGEJ Website**. Disponível em: <<http://rsbweb.nih.gov/ij/>>. Acesso em: 02 set 2022.
- [86] RASBAND, W., **ImageJ documentation**. Disponível em: [www.rsb.info.nih.gov](http://www.rsb.info.nih.gov), acesso em 15/08/2017
- [87] M. Dondi, M. Raimondo, C. Zanelli Resistência ao Manchamento de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, vol.13, n5, p.0, 2008.
- [88] MACHADO, Stefany Zimmermann. **Estudo do efeito de ataque químico em revestimentos cerâmicos esmaltados: Brilhoso com e sem polimento**. Relatório Técnico/Científico – Universidade do Sul Catarinense, 2019.
- [89] SHYU, J.J. & LEE, H.H. Sintering, Crystallization, and Properties of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Doped Li<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.4SiO<sub>2</sub> Glass-Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 78[8], 2161-67 (1995)
- [90] MONTEDO, Oscar Rubem Klegues. **Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico do sistema LZSA**. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2005.
- [91] COUCEIRO, J. M. **Conformação Automática De Formas Complexas Em Vidro De Mesa**. 2010. 327 p. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Departamento em Engenharia de Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.
- [92] MORAES, M. L. V. N. **Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico**. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2007.

- [93] ALVES, H.J.; MINUSSI, F.B.; MELCHIADES, F.G; BOSCHI, A.O. Porosidade susceptível ao manchamento em porcelanato polido. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 1, p. 21 - 26, 2009.
- [94] F. S. Ortega, V. C. Pandolfelli, J. A. Rodrigues, P. Sepulveda, "Defloculação e propriedades reológicas de suspensões de alumina estabilizadas com dispersantes poliacrílicos", **Cerâmica Industrial** , 5-6 (1997) 34-7.
- [95] C. P. DISNER, C. R. MARQUES, V. BALDO, A. MELO. Determinação da assertividade de agentes manchantes utilizados na análise da porosidade superficial aparente em porcelanatos polidos. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, V. 13, 2021.
- [96] FERRARI, K. R. et al. Transformações das Matérias-Primas do Suporte Durante a Queima de Revestimento Cerâmico Introdução. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 2, p. 53–58, 2000.
- [97] CORN I, C. Monocottura rapida per rivestimento . Tesi di licenza dal corso di perfezionamento in **Tecnologia Ceramiche Speciale** dell'Instituto Statale d'Arte per la Ceramica di Faenza, 1987/88.
- [98] DONEDA, C. **Efeito de aditivos endurecedores em fritas cerâmicas de monoqueima rápida: Relação entre viscosidade, microestrutura e resistência à abrasão**. Florianópolis, 1993. Dissertação (Mestrado em Eng. Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [99] FANG, Z. Z.; WANG, H. **Densification and grain growth during sintering of nanosized particles**. International Materials Reviews, v. 53, n. 6, p. 326-352, 2008.
- [100] HUNTERLAB. Application Note: CIELCh Color Scale, v.8, n.11, 2008.