



**Danae Lopes
Francisco**

**Resistência mecânica de pavimentos cerâmicos de
baixa espessura.**



**Danae Lopes
Francisco**

**Resistência mecânica de pavimentos cerâmicos de
baixa espessura.**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Doutora Paula Vilarinho, Professora Associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

Dedico aos meus pais, Eng.º Manuel Marques Francisco e Rosária A. Lopes Francisco, pelo apoio e dedicação incondicional.

o júri

Presidente

Prof. Doutor José Maria da Fonte Ferreira
professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

Doutor Hélio Rui Caldeira da Silva Jorge
investigador do Centro Tecnológico de Cerâmica e do Vidro de Coimbra (arguente)

Prof. Doutora Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho
professora associada da Universidade de Aveiro (orientadora)

Agradecimentos

Um especial agradecimento à minha orientadora Prof.^a Dr.^a Paula Vilarinho, pelas diretrizes e dedicação ao longo deste trabalho.

À Universidade de Aveiro e ao Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, pela disponibilidade de recursos e pela dedicação de seus funcionários.

À empresa Revigrés – Indústria de Revestimentos de Grés, Lda., na pessoa do Eng.^o Jorge Girão, pela oportunidade para a realização deste estágio e ao grupo de funcionários do laboratório pela ajuda prestada.

À família e amigos pela paciência, carinho e apoio incondicional.

palavras-chave

Resistência à flexão, porcelanato de baixa espessura, dióxido de titânio, microestrutura.

Resumo

O presente trabalho surge em parceria com a empresa Revigrés – Indústria de Revestimentos de Grés, Lda., com o objetivo de aumentar a resistência à flexão de seu porcelanato de baixa espessura, comercialmente conhecido por “*Revigrés Light Floor*”. Para tal, estudou-se a adição à sua composição de diferentes proporções de dióxido de titânio, provenientes de duas fontes (morfologia e pureza distintas). A adição de dióxido de titânio mostrou-se interessante, permitindo uma redução de 40 °C na temperatura de sinterização e um aumento na resistência à flexão. De entre os dióxidos de titânio utilizados, o mais puro mostrou-se mais vantajoso, dando origem a pastas sinterizadas de coloração mais branca, com uma absorção de água inferior a 0,5% (exigido pela norma ISO 13006, para esta classe de cerâmicos, B1a) e proporcionando um aumento mínimo de 15% e máximo de 50% no módulo de rutura.

Com base no estudo das propriedades mecânicas e sua relação com a microestrutura do corpo sinterizado, propõem-se que o aumento da resistência à flexão observado nas pastas de porcelanato por adição de TiO_2 se deve a ação combinada do i) reforço por dispersão de partículas, i.e. à dispersão das partículas de TiO_2 na matriz vítrea, que assim como as da alumina, promovem um mecanismo de deflexão e paragem da fratura, influenciando a propagação desta; ii) reforço por formação de mulite acicular i.e. ao fato do TiO_2 diminuir a viscosidade da fase vítrea e favorecer a nucleação e o crescimento dos cristais de mulite; iii) aumento da densidade aparente; ao fato do TiO_2 favorecer a formação de fase líquida, que promove a densificação do corpo mesmo a mais baixas temperaturas de sinterização.

Keywords

Flexural strength, low thickness porcelain stoneware, titanium dioxide, microstructure.

Abstract

The present study is a partnership with “Revigrés – Indústria de Revestimentos de Grés, Lda.”, and has the goal of increasing the flexural strength of its low thickness porcelain stoneware, commercially known as “*Revigrés Light Floor*”. To this end, we studied the addition of different ratios of titanium dioxide in its composition, from two sources and with different purities. The addition of titanium dioxide was found to be interesting by allowing a reduction of 40 ° C in sintering temperature and an increase in flexural strength. Among the titanium dioxides utilized, the more pure proved to be more advantageous, giving rise to sinter bodies with a whiter coloration, with a water absorption lower than 0.5 % (as required by ISO 13006 , for this class of ceramics, BIA) and providing an increase of at least 15 % and at most of 50% on modulus of rupture .

Based on the mechanical properties study and its relation with the sinter body microstructure it is proposed that the increase in flexural strength observed in added TiO₂ porcelain stoneware is due to the combined action of i) dispersion-strengthening, i.e. the dispersion of TiO₂ particles in the glass matrix, as well as alumina, promotes fracture deflection and stop mechanisms influencing its propagation; ii) strengthening by formation of acicular mullite, i.e. the fact that the TiO₂ decrease the glassy phase viscosity and promotes the nucleation and growth of mullite crystals; and iii) strengthening by increasing the apparent density, i.e. the fact that the TiO₂ favor the formation of liquid phase promoting the densification of the body even at lower sintering temperatures.

Índice

LISTA DE FIGURAS.....	IV
LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS	XI
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	1
1.2 A empresa: Revigrés	2
2. ESTADO DA ARTE.....	7
2.1 Grés porcelânico.....	7
2.1.1 Evolução do grés porcelânico até o grés porcelânico de baixa espessura.	7
2.1.2 Nomenclatura e tipologia	10
2.1.3 Características técnicas	10
2.2 Processo de fabrico do grés porcelânico	12
2.2.1. Matérias-primas	12
2.2.2. Moagem	19
2.2.3. Atomização.....	20
2.2.4. Prensagem.....	21
2.2.5. Secagem	22
2.2.6. Sinterização	22
2.2.7. Polimento	23
2.3 Microestrutura e propriedades mecânicas do grés porcelânico	24
2.3.1 Efeito do dióxido de titânio na resistência mecânica de corpos porcelânicos.....	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1. Processamento de pastas.....	43

3.2.	Difração de raios X (DRX)	45
3.3.	Análises térmicas	46
3.3.1.	Análise térmica diferencial (ATD) e análise térmica gravimétrica (ATG).....	46
3.3.2.	Análise dilatométrica (DIL)	47
3.4.	Análise granulométrica	48
3.5.	Perda ao rubro	49
3.6.	Retração linear de cozedura	49
3.7.	Absorção de água, densidade e porosidade aparente	49
3.8.	Resistência mecânica	51
3.9.	Microdureza	51
3.10.	Colorimetria	53
3.11.	Microscopia eletrónica de varrimento (MEV ou “SEM”)	54
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1.	Caracterização das matérias-primas	57
4.1.1.	Matérias-primas utilizadas para a preparação das pastas da Revigrés.	57
4.1.2.	Dióxido de titânio (TiO ₂)	63
4.2.	Caracterização das pastas em cru	64
4.2.1.	Distribuição granulométrica (Coulter).....	64
4.2.2.	Análises térmicas (ATD, TG e DIL).....	67
4.2.3.	Resistência mecânica dos provetes em cru.....	71
4.3.	Caracterização das pastas sinterizadas	73
4.3.1.	Resistência mecânica e curvas de gresificação	73
4.3.2.	Colorimetria.....	81
4.3.3.	Difração de raios X (DRX).....	83
4.3.4.	Microscopia eletrónica de varrimento (SEM).....	85
5.	CONCLUSÃO	99

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 101

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática do processo de fabrico do grés porcelânico.	13
Figura 2 - Região de formulação do grés porcelânico num diagrama de fases ternário (argila, quartzo e feldspato) [12].	15
Figura 3 - Composição química do porcelanato representada (a) num diagrama de fases ternário, $\text{SiO}_2\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8$ (quartzo-albite-ortóclase), e também a representação (b) do excesso de alumina [12].	15
Figura 4 - Transformação de fase que ocorrem durante a sinterização do grés porcelânico [12].	25
Figura 5 - Micrografias obtidas por SEM das amostras de grés porcelanato sinterizadas a 1250 °C, realizadas no estudo de <i>Márquez et al (2010)</i> . Onde estão representadas: (a) a mulite secundária do tipo III e a mulite primária (ou tipo I); (b) os aglomerados de agulhas de mulite secundária do tipo III e a mulite secundária do tipo II [21].	29
Figura 6 - Propagação da fratura no grés porcelânico estudado por <i>Leonelli et al (2001)</i> . Onde (a) a fratura propaga-se na matriz vítrea não desviando de seu caminho até encontrar um grão de quartzo sob tensão, onde a energia é dissipada e a propagação cessa; (b) a deflexão da fratura realizada pelas partículas de zircónia não é eficiente para parar a fratura, que continua a se propagar e atravessa mais três grãos de zircónia.	34
Figura 7 - Estrutura cristalina do rutilo e da anátase. À esquerda encontram-se as respectivas células unitárias tetragonais, os ângulos formados, bem como os comprimentos das ligações entre o Ti e os O, e à direita o empilhamento dos octaedros [54].	38
Figura 8 - Matérias-primas utilizadas na preparação das pastas. Onde (a), (b) e (c) representam as argilas A, B e C, respetivamente; (d) o caulino; (e), (f) e (g), os feldspatos A, B e C, respetivamente; e (h) a areia.	43
Figura 9 - Procedimentos utilizados para a preparação de pastas.	44
Figura 10 - Microdurometro Shimadzy e impressão do indentador Vickers.	52
Figura 11 - Espaço de cor CieLab, onde as coordenadas L^* , a^* e b^* estão orientadas no espaço a 90° entre si.	53
Figura 12 - Colorímetro X-rite.	53

Figura 13 - Difratoograma de raios X das matérias-primas plásticas. Onde Q = quartzo, K = caulinite e M = moscovite.	58
Figura 14 - Difratoograma de raios X das matérias-primas não plásticas. Onde Q = quartzo, A = albite, M = moscovite e O = microclina.	58
Figura 15 - Distribuição granulométrica cumulativa inferior das matérias-primas (a) plásticas e (b) não plásticas antes da moagem.	59
Figura 16 - Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG) das matérias-primas plásticas.	61
Figura 17 - Análise dilatométrica (DIL) das matérias-primas plásticas.	62
Figura 18 - Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG) das matérias-primas não plásticas.	62
Figura 19 - Difratoograma de raios X dos dióxidos de titânio da Sigma Aldrich (99%) e da Quimialmel (98,5%). Onde A* = anatase e R = rutilo.	63
Figura 20 - Distribuição granulométrica dos dióxidos de titânio da Sigma Aldrich (99%) e da Quimialmel (98,5%): (a) curva cumulativa inferior e (b) diferencial.	64
Figura 21 - Distribuição granulométrica cumulativa inferior dos pós micronizados das pastas NR e LR.	64
Figura 22 - Distribuição granulométrica diferencial dos pós micronizados das pastas NR e LR.	65
Figura 23 - Distribuição granulométrica cumulativa inferior dos pós micronizados das pastas L-T (98,5%) e L-T (99%).	66
Figura 24 - Distribuição granulométrica diferencial dos pós micronizados das pastas L-T (98,5%) e L-T (99%).	66
Figura 25 - Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG) das composições NR e LR.	68
Figura 26 - Análise dilatométrica (DIL) das composições NR e LR. A sinterização precoce da amostra LR está associada à presença do “aditivo light” em sua composição.	68
Figura 27 - Análise térmica (a) diferencial (ATD) e (b) termogravimetria (TG) das composições L-T (99%), produzidas a partir da utilização do dióxido de titânio mais puro (99%).	70
Figura 28 - Análise dilatométrica (DIL) das composições L-T (99%), produzidas a partir da utilização do dióxido de titânio mais puro (99%), e da composição LR.	71

Figura 29 - Módulo de rutura (em cru) em função da percentagem de dióxido de titânio mais puro (99%), para composições produzidas com e sem o “aditivo light”.....	72
Figura 30 - Módulo de rutura (MOR) e carga de rutura (CR) das composições NR e LR em função da temperatura.....	75
Figura 31 - Curva de gresificação das composições NR e LR.	75
Figura 32 - Módulo de rutura (MOR) e carga de rutura (CR) das composições L-T (99%) em função da temperatura.	78
Figura 33 - Curva de gresificação das composições L-T (99%).	78
Figura 34 - Módulo de rutura (MOR) e carga de rutura (CR) das composições L-T (98,5%) em função da temperatura.....	80
Figura 35 - Curva de gresificação das composições L-T (98,5%).	80
Figura 36 - Difrátograma de raios X das composições NR (a) e LR (b) sinterizadas a 1150, 1210 e 1250 °C. Onde A = albite, M = mulite e Q = quartzo.	84
Figura 37 - Difrátograma de raios X das composições L-T (99%) sinterizadas a 1170 °C. Onde A = albite, M = mulite, Q = quartzo, A* = anatase, R = rutilo.....	85
Figura 38 - Micrografias obtidas por SEM (duas ampliações) da superfície polida das amostras NR (a e b) e LR (c e d) sinterizadas a 1150 °C.	86
Figura 39 - Micrografias obtidas por SEM (duas ampliações) da superfície polida das amostras NR (a e b) e LR (c e d) sinterizadas a 1210 °C (b).....	86
Figura 40 - Micrografias obtidas por SEM da amostra NR atacada quimicamente e sinterizadas a 1210 °C. (a) Ampliação de 500X, (b) ampliação de 2.000X, (c) mapa de EDS e (d) mulite (1ª e 2ª). Onde Q = quartzo, FV = fase vítrea, M = mulite.....	88
Figura 41 - Micrografias obtidas por SEM da amostra LR atacada quimicamente e sinterizadas a 1210 °C. (a) Ampliação de 500X, (b) ampliação de 2.000X, (c) mapa de EDS e (d) mulite (1ª e 2ª). Onde Q = quartzo, FV = fase vítrea, M = mulite.....	89
Figura 42 - Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura das amostras: (a e b) LR sinterizada a 1210 °C e (c e d) L-10T (99%) sinterizada a 1170 °C.	90
Figura 43 - Micrografias obtidas por SEM e mapa de EDS da superfície polida das amostras: (a,b) L-2T (99%), (c,d) L-10T (99%), (e,f) L-30T (99%) sinterizadas a 1170 °C.....	93
Figura 44 - EDS pontual da amostra L-30T (99%).	94
Figura 45 - Micrografias obtidas por SEM da superfície polida (a), (b) e atacada quimicamente (c), (d) das amostras L-5T (99%) e L-10T (99%), respetivamente,	

sinterizadas a 1170 °C. É possível observar zonas onde existem sobretudo mulite primária (círculo amarelo) e secundária (círculo vermelho). 95

Figura 46 - Imagem obtidas por SEM da propagação da fissura na composição L-10T (99%). 95

Figura 47 - Imagens obtida por SEM da propagação da fissura na composição L-10T (99%). 96

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Características técnicas de porcelanatos de baixa espessura atualmente fabricadas por algumas empresas. Tendo em conta que os valores exigidos pela EN 14411/ISO 13006 para o grupo Bla, são: absorção de água (A.A.%) $\leq 0,5$ %, módulo de rutura (MOR) ≥ 35 N/mm ² e carga de rutura (CR) ≥ 700 N para espessura $< 7,5$ mm [4].	9
Tabela 2 - Composição química das matérias-primas (% em peso) [25].	19
Tabela 3 - Dureza e granulometria média de algumas matérias – primas cerâmicas [26].	19
Tabela 4 - Propriedades da mulite (3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂) [34].	26
Tabela 5 - Algumas das propriedades do dióxido de titânio [54, 58].	37
Tabela 6 - Percentagem em peso das matérias-primas utilizadas na “pasta neutra” (NR) e na “pasta light” (LR).	43
Tabela 7 - Percentagem em peso das matérias-primas utilizadas nas “pastas light com adição de dióxido de titânio” (L-T).	44
Tabela 8 - Granulometria média das matérias-primas plásticas e não plásticas antes da moagem.	60
Tabela 9 - Granulometria média dos pós micronizados das pastas L-T (98,5%) e L-T (99%).	66
Tabela 10 - Valores médios do módulo de rutura (em cru) em função da percentagem de dióxido de titânio mais puro (99%), para composições produzidas com e sem o “aditivo light”. E os respetivos erros estatísticos.	72
Tabela 11 - Parâmetros médios das composições NR e LR sinterizadas a 1150, 1210 e 1250 °C.	76
Tabela 12 - Parâmetros médios das composições L-T (99%) e L-T (98,5%) sinterizadas a 1150, 1170, 1190 e 1210 °C.	81
Tabela 13 - Lab das composições NR e LR sinterizadas a 1210 °C.	82
Tabela 14 - Lab das composições L-T (98,5%) e L-T (99%) sinterizadas a 1170 °C....	83
Tabela 15 - Caracterização das composições LR, L-5T (99%) e L-10T (99%).	99

Lista de Símbolos

<i>A</i>	Área de indentação (mm ²)
<i>a*</i>	Cromaticidade na direção do verde (-) ao vermelho (+)
<i>A.A</i>	Percentagem de absorção de água (%)
<i>b</i>	Largura do corpo de prova (mm)
<i>b*</i>	Cromaticidade na direção do amarelo (+) ao azul (-)
<i>c</i>	Tamanho do defeito (μm)
<i>CR</i>	Carga de rutura à flexão (N)
<i>e</i>	Espessura do corpo de prova (mm)
<i>E</i>	Módulo de Young (Pa)
<i>F</i>	Força de rutura (N) (equação 13 e 14)
<i>F</i>	Carga aplicada (kgf) (equação 15 e 17)
<i>Hv</i>	Dureza (kgf/mm ²)
<i>K_{IC}</i>	Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})
<i>L</i>	Comprimento do provete a determinada temperatura (cm) (equação 9 e 10)
<i>L</i>	Distância entre as barras de apoio (mm) (equação 16 e 17)
<i>L*</i>	Fornecer indicações relativamente ao branco e preto
<i>l_f</i>	Comprimento final dos provetes sinterizado (mm)
<i>l_i</i>	Comprimento inicial do provete em cru (mm)
<i>L_o</i>	Comprimento inicial do provete (cm)
<i>m</i>	Massa total da amostra (g)
<i>m_l</i>	Massa da amostra sinterizada e seca (g)
<i>m_c</i>	Massa do provete em cru e seco (g)
<i>m_f</i>	Massa do provete sinterizado (g)
<i>m_h</i>	Massa da amostra impregnada pelo líquido (húmida) (g)
<i>m_i</i>	Massa da amostra imersa no líquido (g)
<i>MOR</i>	Módulo de rutura à flexão (N/mm ² ou MPa)
<i>P</i>	Porosidade aparente (percentual volúmico de porosidade aberta) (%)
<i>P.R</i>	Perda ao rubro (%)
<i>R.L</i>	Retração linear de cozedura (%)
<i>T</i>	Temperatura (K)

T	Tensão total sofrida por uma partícula (Pa) (equação 5)
V	Volume exterior da amostra (cm ³)
V_{PA}	Volume de porosidade aberta da amostra (cm ³)
Y	Fator dependente dos tamanhos relativos do defeito e da amostra
Z	Fator dependente da forma do defeito
γ	Energia de superfície (J/m ²)
γ_i	Energia de fratura (J/m ²)
ε	Elongamento
ρ_l	Densidade do líquido (g/cm ³)
σ_f	Resistência à fratura (MPa)
α	Coefficiente de expansão térmica linear (K ⁻¹)
ν	Módulo de Poisson
ρ	Densidade

Lista de Abreviaturas

ATD	Análise Térmica Diferencial
DIL	Análise dilatométrica
DRX	Difração de raios X
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
EN	Norma Europeia
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LR	“Pasta light”, utilizada para produzir o porcelanato de baixa espessura da empresa Revigrés (Águeda)
L-T (98,5%)	Pasta light com adição de dióxido de titânio menos puro (98,5%)
L-T (99%)	Pasta light com adição de dióxido de titânio mais puro (99%)
NR	“Pasta neutra”, utilizada para produzir o porcelanato técnico da empresa Revigrés (Águeda)
PEI	<i>Porcelain Enamel Institute</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
TG	Análise Termogravimétrica

Capítulo I

Introdução

1. Introdução

Existe atualmente uma clara tendência para o fabrico de peças de pavimento e revestimento cerâmico cada vez maiores em largura e comprimento, acompanhada por reduções significativas no peso e na espessura [1, 2]. Os produtos classificados como de baixa espessura compreendem valores de espessura entre 3 e 5,5 mm e formatos que variam dos 30x60 aos 360x120 cm.

Esta redução visa facilitar as etapas associadas à aplicação do produto, diminuir custos de transporte e armazenamento, permitindo aumentar o volume de exportações, dinamizando a globalização deste mercado. Para além da preocupação em reduzir o impacto ambiental associado ao seu fabrico, visando uma poupança no consumo de recursos naturais e energéticos.

Tais tendências são impulsionadas pela elevada competitividade e dinamismo do mercado atual de pavimento e revestimento, que levam a busca incessante por soluções inovadoras que agreguem valor ao produto final [3]. No entanto, esta diminuição de espessura, acompanhada pelo aumento das dimensões das peças, impõe o reforço da resistência mecânica deste produto, abrindo simultaneamente portas para novas aplicações.

1.1 Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo aumentar a resistência mecânica (nomeadamente a resistência à flexão) do pavimento de grés porcelânico de baixa espessura, desenvolvidos pela empresa Revigrés, o “*Revigrés Light Floor*”.

Atualmente este é fabricado com uma espessura de 5,5 mm e com um módulo de rutura de cerca de 45 N/mm³, valor aceite pela norma EN 14411/ISO 13006, porém inferior aos valores desejados pela empresa. Com o objetivo de se atingirem valores iguais ou superiores a 55 N/mm², surge o presente trabalho.

Para tal, foi estudado o efeito de adições de dióxido de titânio à pasta de grés porcelânico de baixa espessura (“pasta light”) e a análise de seu efeito na microestrutura e conseqüente influência na resistência à flexão do produto final.

Assim, este estudo sistemático foi dividido em duas grandes partes:

1. Caracterização estrutural, microestrutural e de propriedades físicas de produtos fabricados com a “pasta light” (utilizada para produzir o porcelanato de baixa espessura, cuja espessura é de 5,5 mm) e com a “pasta neutra” (utilizada para produzir o porcelanato técnico, cuja espessura é de 7,5 mm), com a finalidade de estabelecer as relações entre composição – microestrutura – propriedades;
2. Alterações da composição da “pasta light”, de forma a desenhar microestruturas que potenciem um melhor desempenho mecânico; nomeadamente a nível da formação da mulite (mulite secundária), quartzo e fase líquida; neste sentido foram estudados os efeitos da adição de dióxido de titânio (IV), proveniente de duas fontes e de purezas distintas (reagente analar e reagente comercial), bem como o seu efeito nas propriedades mecânicas do produto final.

1.2 A empresa: Revigrés

A Revigrés – Indústria de Revestimentos de Grés, Lda., localizada em Barrô (Águeda), é uma referência no mundo cerâmico, especializada na produção pavimentos e revestimentos cerâmicos.

Durante os primeiros trinta anos de sua existência foi presidida pelo Engenheiro Adolfo Roque. Hoje conta com um Concelho de Gerência, formado pela Dr.^a Paula Roque, Comendador Augusto Gonçalves e o Eng.º. Paulo Conceição [4].

Sua história começa no ano de 1977, quando foi fundada por um conjunto de dez empresários. Inicia sua produção no ano de 1978, e em 1981 é ampliada com a instalação de uma segunda linha de produção, o que lhe permitiu duplicar a capacidade fabril [4].

No ano de 1995 recebe a certificação de Sistema de Gestão de Qualidade segundo a Norma Portuguesa (NP EN ISO 9002), atual NP EN ISO 9001:2008, sendo a primeira empresa no sector português de pavimentos e revestimentos a receber tal certificação [4].

O porcelanato só começa a ser produzido pela Revigrés no ano de 2000. Produto que hoje contribui para sua grande afirmação no mercado cerâmico português [4].

Nove anos depois a Revigrés é certificada com o “Sistema de Gestão Ambiental” da APCER, segundo a norma NP EN ISO 14001:2004, refletindo sua política ambiental. Em 2011 é certificada com o “Sistema de Gestão da Responsabilidade Social”, segundo a norma NP 4469-1:2008, e em 2012 com a “Certificação pelo Sistema de Gestão da Investigação, Desenvolvimento e Inovação”. Sendo considerada a primeira e única empresa no sector cerâmico a implementá-las. Todas estas certificações não são mais do que o reflexo de uma política interna, que busca a inovação, *design*, qualidade e serviço, aliados as preocupações ambientais visando um futuro sustentável [4].

Estas apostas vêm sendo reconhecidas com a atribuição de prémios, dos quais se destacam o prémio Europeu de Gestão de Design, sendo a Revigrés a única empresa do sector cerâmico, a nível europeu, a ter sido distinguida com menção honrosa; os prémios Europeus de Iniciativa Empresarial, por conta do projeto de Boas Práticas em Investigação e Inovação, realizado em parceria com a Universidade de Aveiro; e o prémio “*Alfa de Oro*”, entregue em 2009 pela Sociedade Espanhola de Cerâmica e Vidro, tendo sido a única empresa estrangeira a receber esta distinção [4].

O prémio “*Alfa de Oro*” foi atribuído à Revigrés pelo desenvolvimento da coleção “*Revigrés Light*”. Trata-se de uma linha de produtos para revestimento, em grés porcelânico, com cerca de metade da espessura ($\approx 5,5$ mm) e do peso. Esta linha estendeu-se também para o pavimento (presente caso de estudo), com o nome comercial “*Revigrés Light Floor*” [4].

Capítulo II

Estado da Arte

2. Estado da arte

2.1 Grés porcelânico

O termo grés porcelânico deriva do termo italiano “*gres porcellanato*”, onde “*gres*” refere-se a materiais cerâmicos com uma estrutura compacta, caracterizados por uma fase cristalina imersa numa matriz vítrea e “*porcellanato*”, refere-se ao facto das características técnicas deste produto se assemelharem às da porcelana [5]. Atualmente é muito comum este material ser também conhecido por porcelanato.

É amplamente utilizado em pavimentos e revestimentos, tanto em áreas internas como externas. Destaca-se no mercado devido às suas propriedades técnicas, como a baixíssima absorção de água ($< 0,5\%$), alta resistência mecânica ($\geq 35 \text{ N/mm}^3$) e à abrasão ($< 175 \text{ m}^3$), elevadas resistências químicas e ao gelo, e também devido sua semelhança às pedras naturais [6]. Características estas que serão abordadas mais à frente (**Capítulo 2, secção 2.1.3**).

2.1.1 Evolução do grés porcelânico até o grés porcelânico de baixa espessura.

Ao longo da história podemos encontrar produtos cerâmicos com grande similaridade aos atuais pavimentos e revestimentos manufacturados em grés porcelânico [7].

A evolução deste produto inicia-se em Inglaterra, no meio do século XIX. Por volta de 1850-1860, a empresa inglesa “*Minton*”, produtora de revestimentos incrustados (“*encáusticas*”), substituiu a convencional conformação plástica por prensagem (“*dust pressing*”). No entanto, seus produtos apresentavam elevada porosidade, pois eram manufacturados a baixas temperaturas [7].

Na mesma altura outra companhia inglesa, “*Maw and Company*”, especializada em mosaicos, passou a produzir tesselas também por “*dust pressing*”, porém com uma porosidade menor (absorção de água inferior a 3%), resultante do aumento da temperatura de cozedura. Este produto de massa também colorida deve ser considerado um dos primeiros percursos do grés porcelânico actual [7].

Em 1860 “*Miguel Nolla y Bruixet*” adaptaram a tecnologia inglesa e fundaram a fábrica “*Mosaicos Nolla, S.A*” em Meliana (Valência, Espanha), a fim de manufaturar tesselas de baixa porosidade. Estas apresentavam comprimentos de lado que não ultrapassavam os 7,5 cm. O surgimento do pavimento hidráulico, no final do século XIX, levou ao declínio da companhia que manteve suas atividades até o ano de 1960 [7].

Na Alemanha, a partir da segunda e terceira década do século XIX, começou a existir uma elevada demanda de produtos para a construção civil, tal necessidade aliada a tecnologia já existente na produção do “*clinker*”, levou ao surgimento de um revestimento conhecido como “*clinker fino*”, produto de aproximadamente 24 cm de comprimento, produzido por extrusão, normalmente não esmaltado e com absorção de água inferior a 3%. Este pode ser considerado o segundo precursor do grés porcelânico [7].

Após a Segunda Guerra Mundial, este produto começou a ser produzido também em Itália. Era conformado por prensagem e tornou-se mais fino, com tamanhos de 10 x 10 cm e massa cerâmica colorida. Era utilizado industrialmente e raramente em domicílios [7].

O grés porcelânico propriamente dito surgiu no final dos anos 70, em Sassuolo, Itália. Alguns produtores como “*Casalgrande Padana*”, “*Nórdica*”, “*Mirage*”, “*Flaviker e Graniti Fiandre*” foram responsáveis pelo seu nascimento. Este período foi marcado por grandes mudanças no sector industrial, com a substituição da massa vermelha por massa branca, instalação das linhas de monocozedura e dos fornos de rolos e a otimização da prensagem com o aparecimento das prensas hidráulicas [7].

Só surgiu em Espanha dez anos depois do início de sua manufatura em Itália. A primeira empresa a produzi-lo em Espanha foi a “*Pamesa*” (em 1988), seguida pela “*Porcellanato*” (em 1989) e por outras empresas na década de 90 e em diante [7].

O grés porcelânico tornou-se ao longo dos anos um material moderno e versátil, contando com o contributo de processos de polimento e de técnicas de decoração.

O conceito do grés porcelânico de baixa espessura nasceu em 2001 com a tecnologia desenvolvida pelo grupo italiano “*System, Lamina*®”. Esta permitiu a produção de placas com espessura de 3 mm, com dimensões de 3 x 1 m e de baixo peso 7 kg/m². Recentemente esta tecnologia foi adaptada e permite ainda a produção de peças com dimensões de 3,6 x 1,20 m [4]. No entanto, para obter produtos com boa resistência

Resistência mecânica de pavimentos cerâmicos de baixa espessura

mecânica e flexibilidade é aplicado na parte de trás das peças cerâmicas uma malha de fibra de vidro.

Atualmente existe no mercado uma variedade de empresas que fabricam porcelanato de baixa espessura, com diferentes espessuras e dimensões de placas. Alguns destes produtos encontram-se na **Tabela 1**. A Revigrés é uma destas empresas e para esta tipologia de produto desenvolveu coleção “*Light*” para aplicação em revestimentos, e a coleção “*Light Floor*” para aplicação em pavimento.

Tabela 1 - Características técnicas de porcelanatos de baixa espessura atualmente fabricadas por algumas empresas. Tendo em conta que os valores exigidos pela EN 14411/ISO 13006 para o grupo Bla, são: absorção de água (A.A.%) $\leq 0,5$ %, módulo de rutura (MOR) ≥ 35 N/mm² e carga de rutura (CR) ≥ 700 N para espessura $<7,5$ mm [4].

Empresa	Nome comercial	Espessura (mm)	Dimensão (cm)	A.A. (%) (ISO 10545-3)	MOR	CR
					(N/mm ²) (ISO 10 545-4)	(N)
Revigrés	Light (revestimento)	5,5	60x120	<0,1	> 45	> 700
	Light Floor (pavimento)		60x60 30x60			> 1500
Margrés ceramic tiles	LINEA (revestimento)	3	100x300 33,3x100 4,9x100	0,1	≥ 35	> 700
	LINEA PLUS (pavimento)	3,5	100x300 100x100 50x100 50x50	0,1	≥ 120 (placa + reforço)	≥ 1000 (placa + reforço)
	LINEA TWEEN (pavimento)	7	100x300 100x100	0,1	≥ 55 (placa + reforço)	≥ 1800 (placa + reforço)
RAK ceramics	RAK slim (pavimento)	4,5	30x60 60x60	$\leq 0,5$	≥ 40	≥ 700

2.1.2 Nomenclatura e tipologia

Segundo *Sánchez (2003)* a evolução tecnológica do grés porcelânico leva a constantes invenções de terminologia para classificar as variações do produto, que por vezes não apresentam nenhum rigor técnico, o que pode gerar confusões e por vezes más interpretações. Alguns exemplos são os chamados “porcelanatos técnicos”, termo utilizado para classificar o grés porcelânico não esmaltado, o “porcelanato vermelho” para classificar porcelanatos produzidos a partir de argilas com elevado teor de ferro, bem como os “porcelanatos semi-técnicos”, para classificar os porcelanatos que não atingiram, por motivos variados, as características dos “porcelanatos técnicos” [7].

No entanto, de um modo geral, o grés porcelânico pode ser definido como um produto cerâmico impermeável, totalmente vitrificado, esmaltado ou não, cuja massa cerâmica cozida pode ser branca ou colorida, e é produzido tradicionalmente a partir de uma composição triaxial de argila (caulino, argilas íltico ou cauliníticas), areia e feldspato [7].

O grés porcelânico enquadrar-se em três tipologias de acordo com o seu acabamento final: natural, esmaltado (superfície vidrada) e polido (superfície lisa e brilhante) [8].

2.1.3 Características técnicas

O grés porcelânico assemelha-se às pedras naturais (mármore, granito, etc.), porém supera seu desempenho em alguns aspetos; apresenta maior resistência química e à abrasão; é impermeável, ao contrário das pedras naturais, ou seja, possui maior resistência à macha e é mais facilmente limpo; apresenta uma uniformidade de cores entre peças; possuem um menor peso e uma menor espessura, para uma maior resistência mecânica; e é um produto de mais fácil aplicação [6].

Segunda a Norma Internacional, ISO 13006, o grés porcelânico enquadra-se no grupo BIa, apresentando uma baixa absorção de água inferior a 0,5% [6]. A maioria dos grés porcelânicos comercializados apresentam uma absorção de água por volta dos 0,1% [9]. Dependendo da tipologia do porcelanato, este valor tornam-se ainda mais baixo, como é o caso do “porcelanato técnico” (porcelanato não esmaltado), com uma absorção de água menor ou igual a 0,05%.

Esta baixa absorção de água é reflexo de sua microestrutura livre, ou praticamente livre de porosidade aparente. O grés porcelânico apresenta uma porosidade fechada mínima, com poros isolados uns dos outros com tamanhos iguais ou inferiores aos 10 μm [7].

Na indústria de pavimento e revestimento, a resistência mecânica mais relevante é a resistência à flexão. A EN 14411/ISO 13006 exige para este grupo cerâmico uma resistência à flexão $\geq 35 \text{ N/mm}^2$ e uma carga de rutura $\geq 1300 \text{ N}$, no caso do porcelanato com espessura $\geq 7,5 \text{ mm}$; e uma resistência à flexão também $\geq 35 \text{ N/mm}^2$, porém uma carga de rutura $\geq 700 \text{ N}$, no caso do porcelanato com uma espessura $\leq 7,5 \text{ mm}$ [6]. Por se tratar de um material extremamente compactado, apresenta dos maiores valores de resistência à flexão se comparado com outros materiais cerâmicos para pavimento e revestimento [10].

A resistência à abrasão depende da densificação do corpo cerâmico, sendo tanto maior quanto menor for a porosidade do mesmo. A classificação desta é dada pelo índice PEI, “*Porcelain Enamel Institute*” (o nome do instituto que realizou este ensaio pela primeira vez) [4]. A tipologia do gré porcelânico influencia os valores de resistência à abrasão das peças. No caso do grés porcelânico não esmaltado (“porcelanato técnico”), por apresentar uma homogeneidade em toda a estrutura, a remoções de camadas da superfície (devido ao uso) não irá ser prejudicial, pois as características técnicas se mantêm ao longo de toda a peça cerâmica, já no caso do porcelanato esmaltado, não há homogeneidade da superfície (possui o vidrado) com o resto da massa cerâmica, sendo suas característica afetadas pelo tempo de uso. Para zonas de tráfego intenso, sugere-se que o porcelanato apresente um PEI de 4 ou 5 [4].

Ao contrário das pedras naturais (as grandes concorrentes do grés porcelânico), este é resistente ao ataque químico. Esta inércia química, devido ao processo de sinterização, [10] o torna-se ideal para a utilização em laboratórios e indústrias [6].

O grés porcelânico é sem dúvidas resistente ao gelo, esta propriedade é garantida devido à ausência quase que total de porosidade. Como a água não consegue penetrar, não existem problemas relacionados ao mecanismo de expansão desta ao transformar-se em gelo [10].

2.2 Processo de fabrico do grés porcelânico

“ Tanto a seleção e dosagem das matérias-primas a serem empregadas, como as condições de operação envolvidas em todas as etapas do processo de fabricação devem ser consideradas como uma sequência de etapas integradas, que deliberadamente e de forma sistemática transformam uma determinada formulação em um produto acabado, passando por diversos produtos intermediários. De acordo com este conceito de processo global, cada uma das etapas, (...), não pode ser tratada de maneira isolada, uma vez que sua realização e as características microestruturais da peça em verde resultante dependem das características microestruturais das matérias-primas, bem como das etapas do processo produtivo...” (Albero, 2000) [11].

O processo de fabrico do grés porcelânico está descrito na **Figura 1**. Em seguida serão abordadas detalhadamente cada uma das etapas de processamento, desde as matérias-primas, até a cozedura que dará origem ao produto final.

2.2.1. Matérias-primas

O processo de fabrico do grés porcelânico, bem como de outras classes de cerâmicos tradicionais, inicia-se pela seleção das matérias – primas e preparação da pasta. Atualmente por uma questão de custos, muitas das cerâmicas portuguesas de pavimento e revestimento optam por comprar suas pastas em empresas especializadas.

Não existe uma única matéria-prima natural que sozinha confira todas as características e propriedades necessárias para fabricar uma boa pasta cerâmica. Daí a necessidade em se utilizar uma mistura de matérias-primas [8].

“É de uma correta definição das características e das proporções de cada matéria-prima que nasce uma massa cerâmica em condições de se obterem as performances requeridas”(Biffi, 2002) [5].

No caso do grés porcelânico, este é tipicamente manufaturado a partir de uma composição cerâmica triaxial de argilas ou caulino (30-40% em peso), feldspato sódico ou potássico (45-55% em peso) e areia (5-20% em peso). Por vezes utilizam-se outros componentes como talco, pigmentos, opacificastes, vidros e vitro-cerâmicos [8, 12].

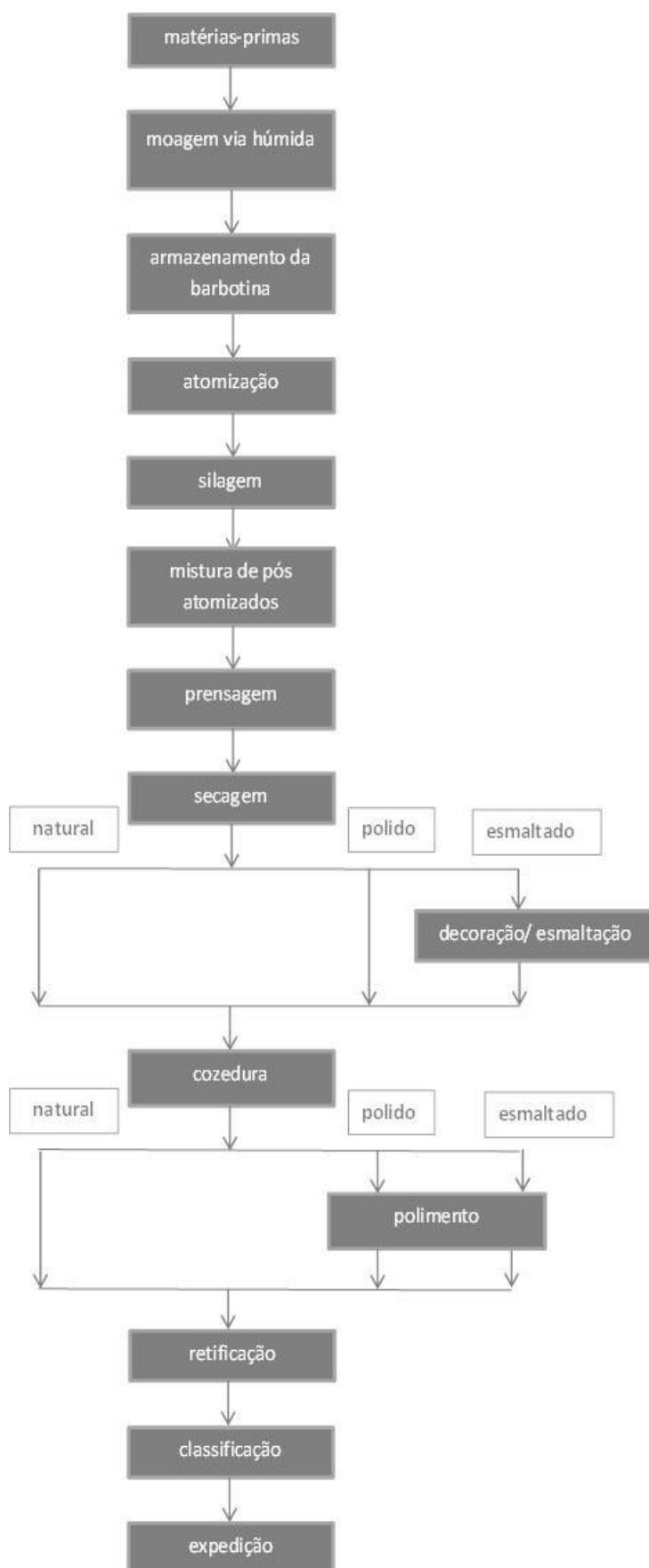


Figura 1 - Representação esquemática do processo de fabrico do grés porcelânico.

Como é possível observar na **Figura 2**, a composição do grés porcelânico (“*porcelain stoneware*”) encontra-se entre o campo da porcelana mole (“*soft porcelain*”) /louça porcelânica (“*porcelain white stoneware*”) e da porcelana dentária (“*dental porcelain*”) [12].

Segundo *Zanelli et al (2011)*, mais de 95% de todo grés porcelânico é constituído por sílica, alumina, óxido de sódio e potássio; portanto quimicamente este pode ser representado por um sistema do tipo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$. Pode também ser simplificado por um triângulo planar $\text{SiO}_2\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8$ (quartzo-albite-ortóclase), como mostra a **Figura 3** [12]. Atualmente estas composições, devido ao excesso de alumina (resultante dos minerais argilosos), encontram-se deslocadas mais para o vértice da alumina [12]. Este excesso de alumina (substituindo parcialmente o quartzo) pode ser explicado pelo seu interesse tecnológico; por se trata de um componente fortemente estável do ponto de vista termodinâmico, prevenindo o aparecimento de microfissuras internas na fase vítrea causadas pela inversão polimórfica do quartzo (α para β); para além de proporcionar um aumento de resistência mecânica e de choque térmico no vitro-cerâmico [13].

De uma maneira geral, as matérias-primas que constituem o porcelanato podem ser classificadas em plásticas (o grupo de materiais argilosos, como as argilas e os caulinos) e não plásticas (fundentes como os feldspatos e refratários como a areia). Estas serão abordadas a seguir.

- **Matérias-primas plásticas**

Argila

Para os ceramistas argila é definida como material natural, que na presença de uma quantidade adequada de água se torna uma pasta plástica [14].

Argila é uma rocha, constituída em sua maioria por argilominerais (ou minerais argiloso) que possuem normalmente tamanhos de grão inferiores a 2 μm . Estes são silicatos hidratados de Al, Fe e Mg, apresentam uma estrutura cristalina em camada [14, 15] e são “*constituídos por folhas contínuas de tetraedros de SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalente.*” (*Coelho, 2007*) [15].

Para além dos argilominerais, existem nas argilas outros minerais (ex. quartzo, feldspato, calcite, mica, hematite), matéria orgânica e sais solúveis [14].

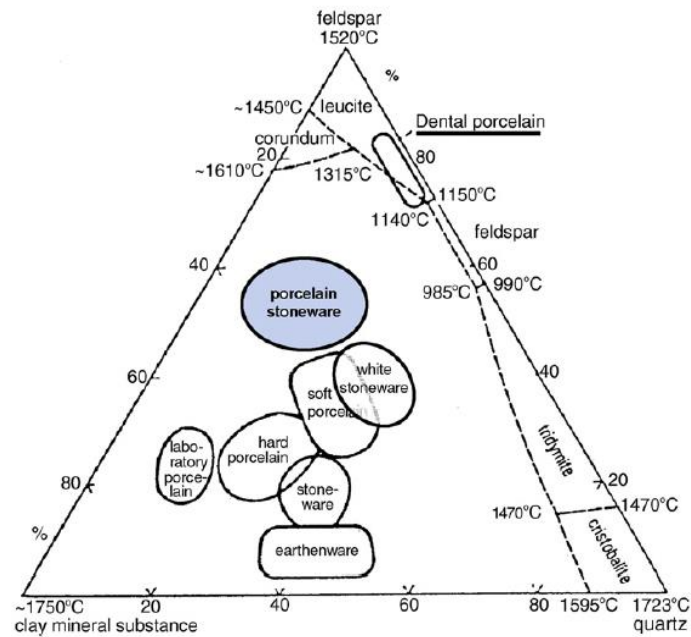


Figura 2 - Região de formulação do grés porcelânico num diagrama de fases ternário (argila, quartzo e feldspato) [12].

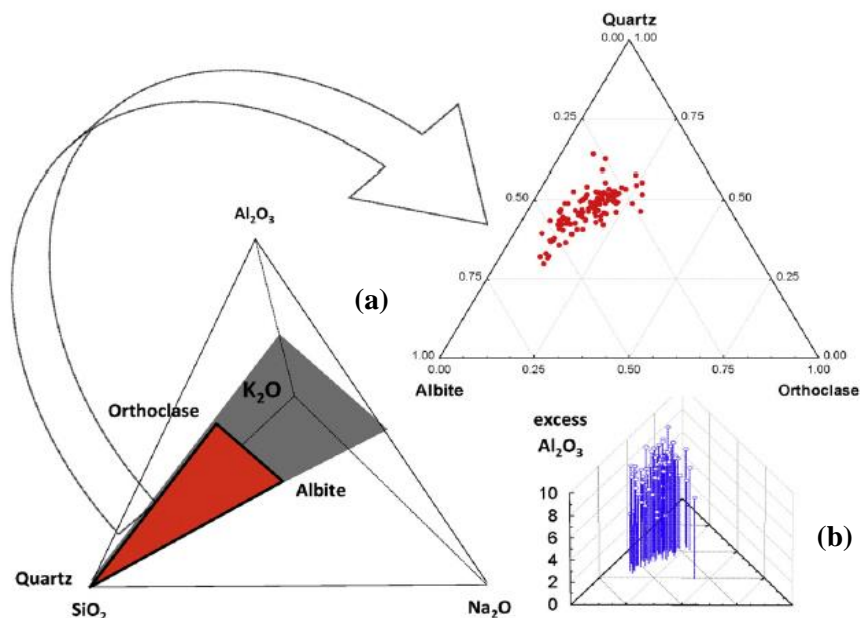


Figura 3 - Composição química do porcelanato representada (a) num diagrama de fases ternário, $\text{SiO}_2\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8$ (quartzo-albite-ortóclase), e também a representação (b) do excesso de alumina [12].

A argila é das matérias-primas que constituem o porcelanato, a que apresenta a menor granulometria, sendo responsável por conferir plasticidade à massa porcelânica, facilitando o processo de conformação [5, 16]. Esta plasticidade irá depender sobretudo de sua natureza mineralógica e da distribuição de tamanho de suas partículas [5]. Quando seca a argila torna-se rígida e consistente, e após sinterização a temperaturas elevadas (superior a 1000 °C) adquire dureza [14].

“A argila é o coração da massa cerâmica, é a principal matéria-prima de sua composição. Responsável pela plasticidade, resistência mecânica e variação de cores na massa. Pode promover refratariedade ou fundência dependendo do tipo de argila, além de definir as características físicas do produto. É ela quem define as principais características da massa cerâmica.” (Salvador, 2009) [17].

As argilas mais utilizadas na indústria cerâmica são: caulino, bentonite, “fire clay” (argilas refratárias), “ball clay”, entre outras [15].

Caulino

O caulino é uma argila basicamente caulínica. Para além da caulinite ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), este é constituído por quartzo, mica, e outros minerais acessórios. Coze branco ou quase branco e apresenta elevada refratariedade [18]. Este é adicionado na produção do porcelanato não só para conferir brancura, mas também por ser a principal fonte de alumina (responsável durante a vitrificação por regular o equilíbrio das reações) [5].

“Fire clays”

As argilas refratárias (“fire clays”), como o próprio nome indica, apresentam elevada refratariedade (superior a 1500 °C) e cozem castanho claro. São constituídas essencialmente por caulinite, para além de quartzo, mica, ilite, montmorilonite e matéria-orgânica [18].

“Ball clays”

As “ball clays” apresentam uma granulometria fina ($< 1 \mu\text{m}$) e são muito plásticas. São menos refratárias que o caulino e apresentam cor creme claro ou marfim após cozedura. Estas são compostas basicamente por caulinite, associada ao quartzo, hidromica, clorite, montmorilonite, ilite-montmorilonite e matéria-orgânica [18].

No porcelanato, as argilas mais utilizadas são as que possuem ilite e caulinite [5]. A utilização em excesso de argilas caulínicas pode diminuir a plasticidade da pasta, afetando sua resistência mecânica em cru e sua densificação, levando ao aumento da absorção de água do corpo cerâmico sinterizado. No caso das argilas ilíticas, estas devem ser incluídas na formulação em pequenas quantidades, pois não são facilmente desfloculadas e contêm certo percentual de óxido de ferro, dificultando a obtenção de cores mais claras, porém podem apresentar percentuais de potássio que ajudam na diminuição da absorção de água e da temperatura de sinterização [17].

- **Matérias-primas não plásticas (duros)**

Feldspato

Os feldspatos são minerais de baixo ponto de fusão relativamente ao quartzo ou alumina, são aluminossilicatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos (K, Na, Ca e Ba). Pertencem à família dos tectossilicatos, porém no caso dos feldspatos, nem todos os centros dos tetraedros são ocupados por cátions de silício (Si^{4+}), sendo alguns destes substituídos por cátions de alumina (Al^{3+}), gerando uma carga negativa, que é compensada pela incorporação de cátions alcalinos e alcalinos terrosos (ex. Na, Ca e K) nos interstícios formados pelos espaços intertetraédricos da rede. Alguns dos feldspatos mais comuns são [8]:

- ortoclase ou feldspato potássico ($\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ ou KAlSi_3O_8)
- albite ou feldspato sódico ($\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ ou $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)
- anortite ou feldspato cálcico ($\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ou CaAl_2O_8)

Os feldspatos mais utilizados na indústria cerâmica são os sódicos (albite) e os potássicos (ortoclase), devido aos seus altos teores em álcalis que atuam como fundentes durante a cozedura, dando origem à formação de fase líquida a temperaturas mais baixas. Esta facilita a densificação do corpo cerâmico, através do preenchimento dos poros interconectados, permitindo a consolidação da ligação das partículas, refletindo-se numa baixa porosidade do produto final [8].

Os elementos mais eficientes para promover a formação de fase líquida são os óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O) e alcalino-terrosos (CaO e MgO). No entanto, a viscosidade da fase líquida formada depende da proporção entre os óxidos formadores de rede (como o SiO_2 , Al_2O_3) e os modificadores (Na_2O , K_2O), e da proporção de Na_2O e K_2O (sendo

que o K_2O forma eutécticos a baixas temperaturas, e o Na_2O é responsável por menores viscosidades) [19]. À medida que a razão Na_2O/ K_2O aumenta, a viscosidade da fase líquida diminui, facilitando a sinterização do cerâmico [20].

Por este motivo os feldspatos estão presentes em grandes quantidades na formulação do grés porcelânico, sendo responsável pela baixa absorção de água (baixa porosidade) que lhe é característica. Estes também contribuem para o crescimento dos cristais de mulite (pois favorecem o transporte mássico) que muitos acreditam exercer um papel importante na resistência mecânica do grés porcelânico [21].

Materiais alternativos ao feldspato, e com função de fundente, vêm sendo estudados ao longo destes anos tais como o talco, matérias-primas sintéticas (como as fritas) e materiais reciclados (como o vidro e o granito em pó) [8].

Areia

A areia é um material granular composto por partículas minerais, no qual o quartzo (SiO_2) é o constituinte dominante [22].

O quartzo possui elevada temperatura de fusão ($1830\text{ }^\circ\text{C}$) e é relativamente duro (7 na escala de Mohs). Quando participada da fusão com os feldspatos equilibra a viscosidade e o fluxo vítreo [23]. Tem por função balancear a relação de SiO_2 e AlO_3 , favorecendo a formação de mulite durante a cozedura [24], bem como de reduzir a deformação e a retração do corpo cerâmico durante a mesma [21].

As areias mais utilizadas no porcelanato são as de quartzo e as feldspáticas, sendo estas as matérias-primas mais baratas na sua formulação. A vantagem da areia feldspática reside no seu poder gerador de fase vítrea a temperaturas relativamente baixas e também de baixo custo; já a areia de quartzo por possuir maiores percentagens de quartzo torna-se mais refratária [24].

Para cada formulação de pasta, a quantidade e a escolha de cada areia irá depender das proporções das outras matérias-primas (argilas e feldspatos), bem como dos custos gerais de produção, para além das propriedades finais requeridas para o produto em causa.

Na **Tabela 2** exemplifica-se a composição química (% em peso de óxidos) típica das matérias-primas utilizadas na produção do grés porcelânico.

Tabela 2 - Composição química das matérias-primas (% em peso) [25].

Óxido	Caulino	Quartzo	Feldspato sódico	Feldspato potássico
SiO ₂	47	99	72	66
Al ₂ O ₃	38	0,70	17	18
Fe ₂ O ₃	0,39	0,04	0,05	0,04
TiO ₂	0,03	-	0,08	0,04
CaO	0,10	0,05	0,02	0,03
MgO	0,22	0,05	0,10	0,02
Na ₂ O	0,81	-	9,5	0,08
K ₂ O	0,15	-	0,30	14,7

2.2.2. Moagem

A moagem é a etapa de processamento responsável pela diminuição do tamanho de partícula de um material sólido, levando ao aumento de sua área superficial específica e melhorando assim a velocidade de reação das matérias-primas (por exemplo durante a cozedura). Esta etapa também é responsável por misturar, de uma maneira mais homogênea, os vários materiais que constituem uma pasta cerâmica [26].

A eficiência desta etapa é influenciada pelas características iniciais da matéria-prima; como sua morfologia, dimensão, dureza, sensibilidade a variação de temperatura, e tendência à aglomeração. A **Tabela 3**, apenas a título exemplificativo, indica valores médios de tamanho de partícula e de dureza de algumas matérias-primas cerâmicas. A granulometria das matérias-primas após sua moagem influencia o seu comportamento reológico, sua conformação, sua sinterização e portanto as características do produto final. Assim, a etapa de moagem revela-se de particular importância no processo de fabrico [26].

Tabela 3 - Dureza e granulometria média de algumas matérias – primas cerâmicas [26].

Matéria-prima	Granulometria média (mm)	Dureza (escala Mohs)
Areia	4-8	7
Feldspato	4-12	6-6,5
Calcite	6-14	3

No caso específico do grés porcelânico, a etapa de moagem é muito energética e deve proporcionar elevada finura à pasta cerâmica, de modo a que se atinja elevada

densificação e valores praticamente nulos de absorção de água, que lhe é característica (inferior a 0,5%, ISO 13006) [27].

Nas indústrias de pavimentos e revestimentos cerâmicos, normalmente utilizam-se os chamados moinhos de bolas (ou Alsing), sobretudo para moagem das pastas e de suas matérias-primas não plásticas (feldspatos e areias). Esta moagem pode ser por via húmida ou seca e o processo pode ser contínuo ou descontínuo (intermitente), porém a forma mais comum de moagem é a descontínua a húmido [26].

Na empresa Revigrés toda moagem é realizada por via húmida, no caso particular da “pasta neutra” (*standard*) este processo é contínuo com um caudal mássico de 17 ton/hora, já no caso das outras pastas a moagem é realizada por processo descontínuo.

A resistência mecânica do corpo sinterizado esta relacionada com o tamanho dos microporos gerados no interior da peça, que dependem sobretudo, da granulometria das partículas que constituem a massa, da viscosidade e da quantidade de matriz vítrea [27]. Uma moagem não eficiente prejudicará a reatividade da pasta cerâmica durante a sinterização, ocasionando o arrancamento de partículas durante a etapa de polimento e o afloramento de poros fechado à superfície da peça. Por outro lado, se a moagem for excessiva (originando uma redução exagerada do tamanho médio de partícula) a etapa de prensagem pode ser prejudicada, resultando em peças com baixa densidade aparente, reduzida resistência mecânica em cru e elevada retração linear do produto final [27].

2.2.3. Atomização

A atomização é uma etapa do processamento que consiste em transformar a barbotina (suspensão aquosa de partículas sólidas) em partículas secas (granulado) com características morfológicas, humidade e densidade bem definidas [28]. Para tal, a barbotina devidamente desfloculada é pulverizada no interior de uma câmara aquecida (o atomizador), o pó seco recolhido e armazenado para posterior processamento. É importante a existência deste tempo de repouso, normalmente superior a 24h (como é realizado na empresa Revigrés), de maneira a garantir a otimização da homogeneidade dos pós atomizados, em termos de tamanho médio de partícula e humidade [6].

Este processo de pulverização (atomização) conduz à subdivisão do líquido em pequenas gotículas, com elevada área superficial, facilitando sua secagem e permitindo

assim um controlo rigoroso de suas propriedades físico-químicas [28]. No caso da empresa Revigrés, o pó atomizado possui uma humidade entre 4 e 5 %.

Os atomizadores podem ser classificados de acordo com o seu sistema de pulverização, podendo esta ser realizada por turbinas (discos rotativos), por bicos de pressão ou por bicos pneumáticos. Estes também podem ser classificados quanto ao movimento do ar de secagem, em contracorrente, misto ou co-corrente [28]. Por se tratar de um processo contínuo, pode sofrer com relativa facilidade oscilações na distribuição granulométrica do pó atomizado, por este motivo é necessário que haja um controlo adequado de todos os parâmetros do processamento, e que tal seja realizado de uma maneira sistemática [28]. Variações na granulometria do pó atomizado, significa variações na tonalidade do produto final.

O tamanho médio de partícula, distribuição de tamanho médio, forma, humidade e densidade afetam marcadamente as propriedades tecnológicas dos pós: reologia (importante no enchimento dos moldes de prensagem), compressibilidade e compatibilidade, fundamentais para garantir um preenchimento da cavidade do molde otimizado e uma elevada resistência mecânica em cru do corpo cerâmico, fundamental para as etapas de processamento que se seguem [27].

2.2.4. Prensagem

A prensagem consiste na conformação do pó granulado, que encontra-se na matriz da prensa a partir da aplicação de uma pressão. É uma operação que possui três etapas, a primeira consiste no preenchimento da cavidade do molde, a segunda na compactação do pó e a terceira na extração da peça [11].

As prensagens mais usuais na indústria cerâmica tradicional e, em particular na indústria do pavimento e revestimento, é a prensagem uniaxial, que é realizada numa matriz rígida, com a aplicação de pressão hidráulica na direção axial, a partir de um punção [11]. A prensagem, em geral, é um processo de fácil automação, e caracterizado por elevada produtividade. Permite a produção de peças com diversos tamanhos e formas [11].

As pressões específicas de compactação para pavimento e revestimentos variam entre 400 e 500 Kg/cm² (valores também utilizados na empresa Revigrés) para prensas hidráulicas [6, 27].

Os objetivos desta etapa de conformação são: obter peças uniformes, que estejam de acordo com a dimensão e geometria pré - estabelecidas; reduzir a porosidade interna do corpo cerâmico [6, 11, 27], contribuindo desta forma para a densificação máxima em verde e concomitantemente para uma resistência mecânica adequada às etapas seguintes do processo: secagem, decoração, transporte, armazenamento e sinterização; e obtenção de uma microestrutura após sinterização, que proporcione ao produto final as características necessárias (ex. resistência mecânica e absorção de água) [11]. De salientar que a microestrutura da peça após prensagem também deverá conferir uma certa porosidade, para que as reações de trocas gasosas, durante o aquecimento, se completem e em tempo adequado [11].

2.2.5. Secagem

A etapa de secagem consiste na remoção de parte da água presente nas peças conformadas, deixando apenas um índice mínimo de humidade, antes de sua cozedura [27]. Na empresa Revigrés utilizam-se temperaturas de secagem entre 150 e 170 °C, conferindo às peças cerca de 0,5% de humidade.

No caso de peças que são decoradas a partir de sais solúveis, é importante que haja um controlo, tanto da temperatura de secagem, como da temperatura na qual a peça recebe a decoração, de maneira a controlar devidamente a penetração de sal nesta [27].

2.2.6. Sinterização

O grés porcelânico é um produto produzido em larga escala, em geral é submetido a temperaturas de cozedura que variam entre 1180 e 1220 °C, durante ciclos de 40 a 60 minutos [29]. Tais parâmetro também são adotados pela empresa Revigrés.

A temperatura e o tempo ideais de sinterização são aqueles que proporcionam a máxima densificação e as propriedades finais desejadas [6, 29]. A sinterização do porcelanato decorre em presença de fase líquida, devido à elevada quantidade de fundentes presentes na sua formulação, possibilitando a densificação do produto a temperaturas relativamente baixas [27].

A etapa de arrefecimento é realizada o mais rápido possível até aos 650 °C. Entre os 650 e 500 °C a taxa de arrefecimento é reduzida, por se tratar da zona em que ocorre a transformação alotrópica do quartzo (573 °C), prevenindo assim a rutura do produto. Após esta zona, a taxa de arrefecimento volta a subir até que o material atinja a temperatura ambiente.

2.2.7. Polimento

A etapa de polimento pode ser considerada uma inovação na produção do porcelanato, uma vez que foi responsável por conferir brilho a esta classe de material [6].

O polimento é realizado por um equipamento que possui várias cabeças polidoras, a onde se encontram o material abrasivo. Estas cabeças, em contato com a peça (que esta em alta rotação e a uma velocidade controlada), realizam seu polimento. A presença constante de água é indispensável durante toda etapa do polimento, por diminuir o atrito entre o abrasivo e a peça, arrefecer o local e retirar os resíduos gerados [27].

No início do polimento o material abrasivo (normalmente de natureza diamantada ou magnésítica) apresenta uma granulometria mais grosseira, sendo portanto responsável por nivelar a superfície da peça. À medida que o processo prossegue, esta granulometria vai sendo reduzida. Na segunda etapa do polimento, os riscos deixados pela primeira etapa são removidos, dando uniformidade à peça. Até que na última etapa do polimento se atinja o brilho desejado [27].

Juntamente com as polideiras vem acoplado outro equipamento responsável pela retificação da peça, garantindo que todas as peças possuam a mesma dimensão. Esta retificação é realizada inclusive no grés porcelânico não polido (porcelanato natural).

Um inconveniente do polimento consiste no facto desta etapa permitir que alguns poros fechados, localizados inicialmente no interior da peça, aflorem à superfície da peça, dando origem a poros abertos, responsáveis pela diminuição da resistência à macha do porcelanato [6].

2.3 Microestrutura e propriedades mecânicas do grés porcelânico

Como acima mencionado, as propriedades finais do produto cerâmico dependem diretamente de sua microestrutura, designadamente: composição em termos de fases, densidade, porosidade (tipo, forma e tamanho), tamanho médio de grão e natureza.

O corpo porcelânico em verde é composto por diferentes “micro-regiões”, estas apresentam variações de composições, que incluem partículas de quartzo, aglomerados de argila (“*ball calys*” e caulinos), zonas mais ricas em feldspato (normalmente sódicos e potássicos) [21, 30]. Após sinterização o porcelanato apresenta uma microestrutura formada por uma matriz vítrea, onde os minerais residuais (como o quartzo e alumina) e a nova fase cristalina formada (mulite) estão dispersos [21, 30].

A literatura refere que o grés porcelânico mais comum é constituído por 55-65% em peso de fase vítrea, 20-25% de quartzo, 12-16% de mulite e pequenas quantidades de coríndon ou zircão [9, 31]. Estudos mais recentes, efetuados em 40 porcelanatos de diferentes fabricantes e 53 produzidos em laboratório sinterizados entre 1200-1230 °C, relatam que a matriz vítrea ainda atinge maiores variações, representando de 40-75% em peso do produto final, e os componentes cristalinos, como o quartzo, de 10-30% em peso, a mulite, de 4-10% e o feldspato, acima dos 15% em peso [12].

É sabido que os minerais que dão origem ao grés porcelânico sofrem transformações complexas durante a sinterização, dentro das quais se destacam [32]:

- a decomposição dos minerais argilosos a 1000 °C, que dá origem a mulite ou a fase vítrea;
- a formação abundante de fase líquida a aproximadamente 1050 °C;
- a progressiva dissolução do quartzo na fase vítrea, na ausência de feldspato.

A **Figura 4** ilustra as transformações de fase que ocorrem durante a sinterização do grés porcelânico. Como é possível observar a densificação é coincidente com a progressiva fusão do feldspato e com um menor contributo do quartzo. No final da sinterização (marcada pela diminuição da taxa de densificação acima dos 1220 °C) a composição parece atingir um equilíbrio, e a única transformação presente é a solução/precipitação da mulite e alguma dissolução do quartzo na fase vítrea. A densificação do grés porcelânico ocorre com elevada quantidade de fase vítrea, que é

responsável por controlar a taxa de densificação, a deformação e a porosidade da peça cerâmica [12].

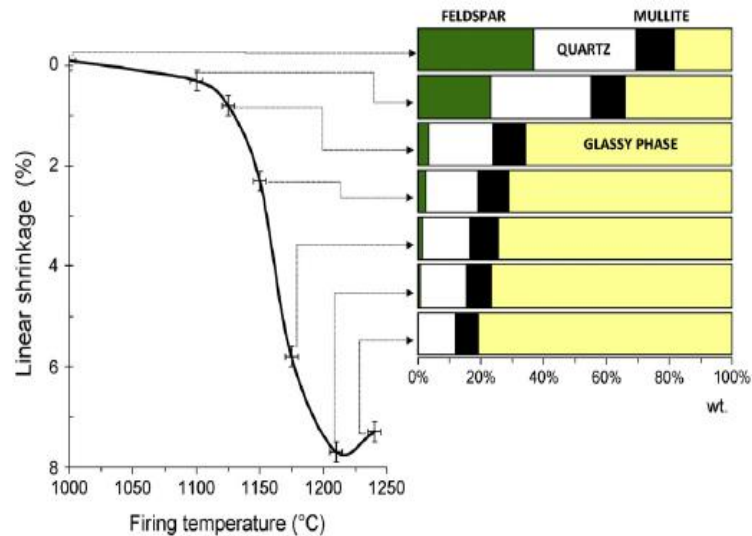
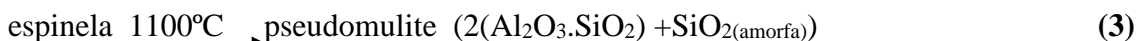
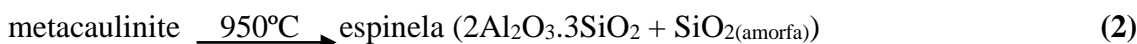
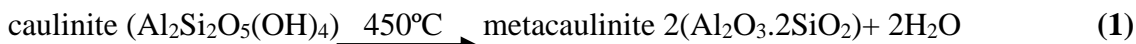


Figura 4 - Transformação de fase que ocorrem durante a sinterização do grés porcelânico [12].

De um modo geral, a fase vítrea é composta por sílica, óxidos alcalinos e um contributo menor de outros óxidos, tais como CaO, Fe₂O₃, MgO, TiO₂ e ZrO₂ [12]. A fase vítrea, assim como o porcelanato, pode ser representada num diagrama ternário quartzo(SiO₂)-albite(NaAlSi₃O₈)-ortóclase(KAlSi₃O₈). Na formação da fase vítrea há uma maior contribuição dos componentes feldspáticos e um menor do quartzo [12]. A densidade da fase vítrea a temperatura ambiente é de cerca de 2,44 g/cm³ (em média), já a viscosidade à temperatura máxima de cozedura, encontra-se entre 4,3 – 4,8 kPa.s. Composições com mais alumina tendem a ser mais viscosas [12].

A mulite é uma solução sólida composta por alumina e sílica, apresenta diferentes estequiometrias entre o Al e o Si. Sua fórmula química mais usual é Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x} ou Al₂(Al_{2+2x}Si_{2-2x})O_{10-x}, onde 0,2 < x < 0,9 (55 a 90 % em mol de alumina). Quando o x é igual a zero obtém-se a silimanite, um aluminossilicato estável a altas pressões, cuja razão é de 1:1 entre a alumina e a sílica, por consequência sua equação química é Al₄SiO₂O₁₀. Quando x é igual a 0,25 obtém-se uma mulite relativamente rica em sílica, a 3Al₂O₃.2SiO₂ (mulite 3:2) e quando o x é igual a 0,4 obtém-se uma mulite relativamente rica em alumina, a 2Al₂O₃.SiO₂ (mulite 2:1) [25].

A mulite foi identificada pela primeira vez como um produto resultante da queima de argilas caulínicas, dando origem a um composto com razão molar sílica- alumina de aproximadamente 3:2. As reações que ocorrem nestas argilas para a formação da mulite são as seguintes [25]:



A mulite é a única fase intermediária estável no sistema alumina-sílica ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) à pressão atmosférica, sendo um dos materiais cerâmicos mais importantes. No entanto a estabilidade desta fase, assim como sua cristalografia e estequiometria ainda se discutem e levantam controvérsias. [33]

A mulite revela-se de grande importância, tanto na cerâmica tradicional, como na cerâmica técnica, devido às suas favoráveis propriedades térmicas e mecânicas. Caracteriza-se por uma elevada estabilidade térmica, baixa expansão e condutividade térmica, elevada resistência à fluência, estabilidade à corrosão, apropriada resistência mecânica e tenacidade à fratura. Algumas destas suas propriedades encontram-se na **Tabela 4**.

A mulite também tem a habilidade de formar cristais com uma alargada razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ e de incorporar grande variedade de outros cátions na sua estrutura [34].

Tabela 4 - Propriedades da mulite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [34].

Mulite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)	
Temperatura de fusão ($^\circ\text{C}$)	1830
Coeficiente de expansão térmica linear ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	4,5 (20 – 1400 $^\circ\text{C}$)
Condutividade térmica ($\text{Kcal} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ } ^\circ\text{C}$)	6 (20 $^\circ\text{C}$) 3 (1400 $^\circ\text{C}$)
Densidade (g/cm^3)	3,2
Resistência mecânica (MPa)	200
Tenacidade à fratura ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	2,5

Dependendo da “micro-região” do corpo porcelânicos em que os cristais de mulite se desenvolvem, estes podem apresentar diferentes tamanhos e morfologias. Assim classificam-se três tipos de mulite: mulite tipo I ou primária, de baixa razão de aspecto (1-3:1) e cuboidal; a mulite tipo II ou mulite secundária, de elevada razão de aspecto (3-10:1) e acicular; e a mulite tipo III ou mulite secundária, de muito elevada razão de aspecto (30-40:1) e acicular [30, 35].

A mulite primária (finos cristais cuboidais) é formada a mais baixas temperaturas, a partir de aglomerações de argilas puras. Seus cristais apresentam uma baixa razão de aspecto (1-3:1), por estarem rodeados por uma matriz vítrea de elevada viscosidade, limitando assim a difusão mássica para o seu crescimento [21].

A temperaturas mais elevadas e nas regiões onde a presença de fundente (i.e. feldspato) é homogênea e se encontra bem distribuída no seio das partículas argilosas, forma-se a mulite secundária do tipo II (cristais alongados em formato de agulhas). Estes estão rodeados por uma matriz vítrea menos viscosa (já que o feldspato é responsável por potenciar o desenvolvimento de fase líquida a baixas temperaturas), logo o crescimento destes cristais é facilitado, atingindo razões de aspecto superiores (3-10:1). Os cristais de mulite secundária do tipo III são formados nas regiões onde há mistura entre argilas, feldspato e quartzo, apresentam assim uma razão de aspecto ainda maior (30-40:1), por estarem rodeados por um líquido mais fluido e enriquecido em álcalis, o que favorece um rápido crescimento destes cristais [21].

Segundo um estudo realizado por *Márquez et al (2010)*, a microestrutura de um porcelanato produzido a partir de 50% em peso de argila caulinítica, 40% em peso de feldspato e 10% em peso de quartzo, sinterizadas entre 500-1400 °C (taxa de aquecimento de 50 °C/min), durante 15 minutos no patamar máximo de temperatura, desenvolve-se da seguinte maneira [21]:

- Entre 500-1000 °C o porcelanato apresentou uma microestrutura típica de um cerâmico não cozido, constituída por aglomerados de argilas, partículas de feldspato e grãos de areia dispersos numa fina matriz de argila, feldspato e quartzo.
- A 1100 °C a mulite ainda não se deteta na microestrutura do porcelanato [30]. Sendo a microestrutura constituída por resquícios de argila pura, de argila-feldspato e partículas de quartzo aglomerados e rodeados por uma matriz vítrea.

- A 1200 °C já é evidente o desenvolvimento da mulite no grés porcelânico.
- Entre 1200-1400 °C há desenvolvimento da mulite do tipo I, formada por pequenos cristais (0,2-0,6 µm de comprimento e ~0,2 µm de largura). A proporção dos cristais de mulite do tipo I diminuem com o aumento da temperatura de cozedura e simultaneamente os tamanhos dos cristais aumentam, chegando a uma razão de aspeto de 3:1 aos 1400 °C, representando o limite entre a mulite tipo I e a mulite tipo II.
A mulite secundária do tipo II é formada por pequenos cristais em forma de agulha. Estes também são formados no intervalo de temperatura entre 1200-1400 °C. Um aumento da temperatura leva a um aumento, tanto do número, como do tamanho dos cristais de mulite do tipo II e a razão de aspeto aumenta de um valor mínimo de 5:1 aos 1200 °C, para um valor máximo de 21:1 no intervalo entre 1260-1400 °C.
- Entre 1250-1400 °C desenvolve-se cristais de mulite do tipo III, provenientes da matriz cerâmica de baixa viscosidade. Como no caso da mulite do tipo II, a proporção e o tamanho dos cristais de mulite do tipo III aumentam com o aumento das temperaturas e a razão de aspeto passa de ~33:1 aos 1250 °C, para 50:1 no intervalo entre os 1300-1400 °C.
- O arranjo espacial tanto dos cristais de mulite do tipo II como os da do tipo III sugerem quem os cristais de mulite primária (tipo I), formados a partir da superfície externa dos aglomerados de argilas pura, podem crescer e se transformar em cristais de mulite secundária, caso estes estejam próximos a um regiões de baixa viscosidade.
- No intervalo entre 1250 °C-1280 °C é possível verificar a formação de aglomerados (“clusters”) de fibras de mulite do tipo III.

A **Figura 5** representa as micrografias obtidas por SEM das amostras de grés porcelanato sinterizado a 1250 °C neste estudo de *Márquez et al (2010)*, onde é possível observar em (a) a mulite secundária do tipo III e a mulite primária do tipo I e em (b) a mulite secundária do tipo III na forma de aglomerados de agulhas e a mulite secundária do tipo II.

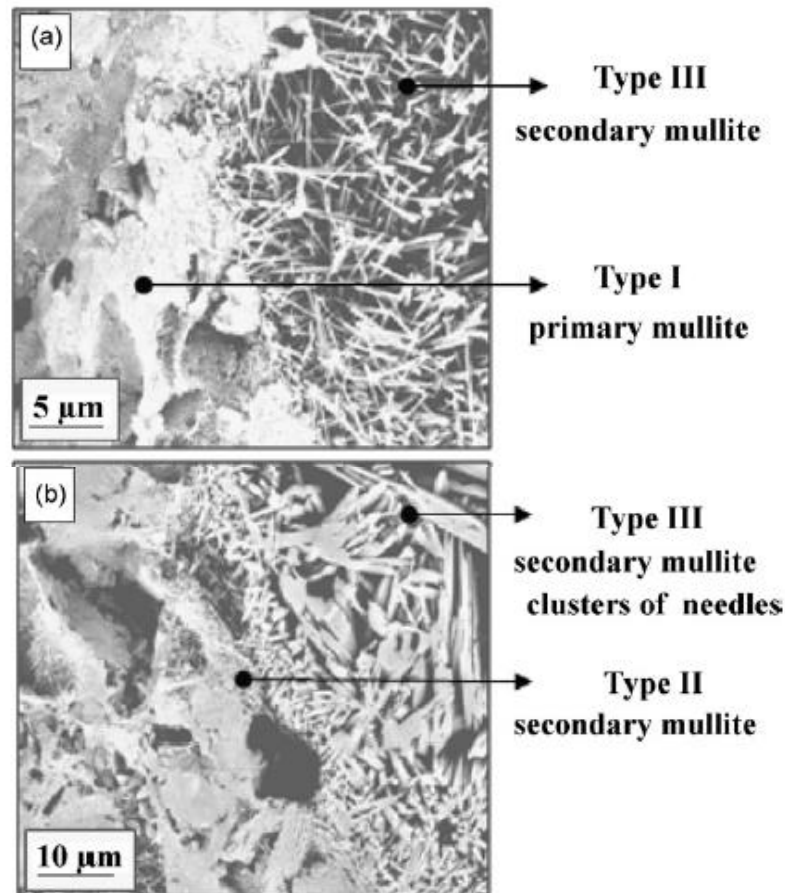


Figura 5 - Micrografias obtidas por SEM das amostras de grés porcelanato sinterizadas a 1250 °C, realizadas no estudo de Márquez *et al* (2010). Onde estão representadas: (a) a mulite secundária do tipo III e a mulite primária (ou tipo I); (b) os aglomerados de agulhas de mulite secundária do tipo III e a mulite secundária do tipo II [21].

Assim, com base nesta microestrutura o grés porcelânico desenvolve propriedades físicas específicas. E diretamente relacionada com a sua aplicação como pavimento, uma das propriedades mais importantes deste tipo de produto cerâmico é o comportamento mecânico.

A preocupação relativamente à otimização do desempenho dos materiais cerâmicos e, em particular da resistência mecânica dos corpos porcelânicos, levou ao desenvolvimento de diversas teorias ao longo dos anos, que justifiquem o comportamento mecânico destes materiais. Existem três teorias maioritárias desenvolvidas a fim de explicar a resistência mecânica de corpos porcelânicos. Estas são: a **Hipótese da mulite**, a **Hipótese do reforço da matriz** e a **Hipótese de reforço por dispersão de partículas**.

No que diz respeito à **Hipótese da mulite** esta é uma das teorias mais antigas e foi proposta pela primeira vez por *Zoellner (1908)*. Segundo este, a resistência mecânica dos corpos porcelânicos é unicamente dependente da morfologia das finas agulhas entrelaçadas de mulite [36, 37]. Em geral é aceite que o desenvolvimento da fina mulite acicular aumenta a resistência mecânica dos corpos porcelânicos, conseqüentemente o aumento da quantidade de mulite leva ao aumento da resistência mecânica. [37, 38].

Novas versões desta teoria indicam no entanto que, o aumento da quantidade de mulite na microestrutura, leva a um aumento da resistência mecânica [36-38], mas com o aumento da temperatura, estas agulhas de menor dimensão coalescem dando origem a agulhas maiores, porém em menor número. Pelo facto destas agulhas maiores não se entrelaçarem tão eficazmente quanto as de menor dimensão, que lhe deram origem, a resistência mecânica do corpo cerâmico diminui [36].

Além disso, a literatura refere que a mulite secundária é capaz de aumentar mais a resistência mecânica do corpo cerâmico do que a mulite primária, por apresentar uma morfologia acicular e um menor diâmetro, portanto segundo esta hipótese, para que se atinja a resistência mecânica desejada é necessário que temperatura de sinterização seja correta, para que tanto a quantidade, como o tamanho e a morfologia das agulhas de mulite sejam o mais adequado [36].

Segundo a **Hipótese do reforço da matriz** (“*matrix reinforcement hypothesis*”), também conhecida como teoria do pré-stress (“*prestressed theory of strength improvement*”), a diferença entre os coeficientes de expansão térmica da matriz (a fase vítrea no caso do grés porcelânico) e das partículas dispersas (como por exemplo o quartzo e alumina) ou das fases cristalinas formadas durante a sinterização (como por exemplo a mulite), levam ao aparecimento de uma forte tensão de compressão na fase vítrea. E é esta tensão de compressão, induzida pela diferença de coeficientes de expansão térmica, que resulta num aumento da resistência mecânica dos corpos porcelânicos. Esta teoria é discutida, sobretudo em função das partículas de quartzo na matriz vítrea [36].

No caso de uma partícula esférica em um meio isotrópico, a diferença entre os coeficientes de expansão térmica pode produzir uma tensão radial e tangencial, e a tensão total sofrida pela partícula, T , é dada pela **Equação 5**.

$$T = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\frac{1+\nu_m}{2E_m} + \frac{1-2\nu_p}{E_p}} \quad (5)$$

Onde $\Delta\alpha$ é a diferença entre o coeficiente de expansão térmica da matriz e da partícula; ΔT é a diferença de temperatura do sistema matriz-partícula no arrefecimento; ν_m , ν_p , E_m e E_p são os módulos de Poisson e os módulos de Young da matriz (m) e da partícula (p), respetivamente [36].

A natureza da fissura na peça cerâmica é dependente do coeficiente de expansão térmica das fases presentes. Caso as partículas contraírem mais que a matriz, a tensão total sofrida pela partícula (T) será negativa, dando origem a uma fissuração circunferencial ao redor da partícula. Isto é o que acontece com as partículas de quartzo em matrizes vítreas de natureza feldspática. A tensão e as fissuras geradas pelos grãos de quartzo tendem a ser mais severas devido à rápida transformação alotrópica do quartzo durante o arrefecimento [36].

Se pelo contrário, a tensão total sofrida pela partícula (T) for positiva, ou seja, a matriz contrai mais que as partículas dispersas, isto resultará em fissuras radiais provenientes das partículas, que podem facilmente se conectarem e prejudicar a resistência mecânica do corpo cerâmico. No entanto, não há evidências de partículas ou fases cristalinas que apresentem menor expansão térmica que a fase vítrea em corpos porcelânicos, logo este efeito pode ser desconsiderado [36].

Por último a **hipótese de reforço por dispersão** (“*dispersion-strengthening hypothesis*”) propõe que as partículas que estão dispersas na matriz vítrea limitam o tamanho das falhas de Griffith, proporcionando o aumento da resistência mecânica [36].

Griffith sugeriu que para uma fratura se propagar é necessário que o decréscimo na energia elástica exceda o aumento de energia superficial associada à formação de novas superfícies. Sendo assim, o critério de Griffith para determinar a tensão (σ_f) necessária para propagar uma fratura, é dado pela **Equação 6** [39].

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi c}} \quad (6)$$

Onde E é o módulo de Young, γ é a energia superficial, c o tamanho do defeito.

A resistência intrínseca do material à propagação da fratura, K_{IC} , denominada tenacidade à fratura, pode ser relacionada com a tensão (σ_f) necessária para propagar uma fratura de acordo com a **Equação 7** [39].

$$K_{IC} = \frac{Y}{Z} \sigma_f \sqrt{c} \quad (7)$$

Onde Y é um fator dependente dos tamanhos relativos da falha e da amostra, Z depende da forma da falha e c é o tamanho do defeito. O produto $\sigma_f c^{1/2}$ é o fator de intensidade de tensão, mede a amplificação da tensão aplicada devido a presença de um defeito. Sendo assim, a resistência à fratura (σ_f) pode ser expressa pela **Equação 8**:

$$\sigma_f = \frac{Z}{Y} \sqrt{\frac{2 E \gamma_i}{c}} \quad (8)$$

Onde γ_i energia efetiva para iniciar a fratura, denominada energia de fratura.

Como nos corpos porcelânicos o coeficiente de expansão térmica da matriz vítrea raramente coincide com o coeficiente de expansão térmica das partículas dispersas, existe sempre um mecanismo de reforço da matriz. Para além disso, as agulhas de mulite são sempre formadas devido à temperatura e à cinética de sinterização. Logo, todos os mecanismos de reforço citados acima devem ser tomados em consideração a fim de explicar a resistência mecânica dos corpos porcelânicos [36].

Para além destas teorias, há outros fatores que deverão ser considerados no comportamento mecânico de um corpo cerâmico. O tamanho dos defeitos intrínsecos do material talvez seja o principal fator que afeta a resistência mecânica de corpos porcelânicos e depende muito da microestrutura. Estes defeitos podem ser poros, a fase vítrea tende a gerar poros mais esféricos quando a matriz é mais densa o que melhora a resistência mecânica do material. Na ausência de poros, a resistência do material é dependente sobretudo das fraturas preexistentes [36].

Por outro lado, os parâmetros que mais controlam a resistência mecânica de cerâmicos policristalinos com múltiplas fases são: o coeficiente de expansão térmico das fases, suas propriedades elásticas, a fração volúmica das diferentes fases, o tamanho das fases cristalinas, bem como as transformações de fase [36].

Abaixo serão abordados alguns estudos que relacionam as teorias citadas acima, com os elementos presentes na microestrutura, bem como, com a adição de outros elementos na formulação convencional do grés porcelânico.

Relativamente ao quartzo, alguns autores acreditam que as melhoras na resistência mecânica de corpos porcelânicos se devem maioritariamente à tensão gerada pelo quartzo sobre a matriz vítrea, visto que a diferença de coeficiente de expansão térmica entre este ($15 - 26 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e a matriz vítrea ($5 - 8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) cria uma tensão de compressão, que é responsável por reforçar os copos porcelânicos. De acordo com estes autores, um elevado teor de quartzo residual resulta num aumento da resistência mecânica [2, 38]. No entanto, outros autores não encontram uma relação clara entre o quartzo e a resistência mecânica e outros ainda relatam uma relação oposta [40-42].

Segundo *Mattyasovszky-Zsolnay (1957)*, num estudo sobre a resistência mecânica da porcelana, a resistência à flexão é fortemente dependente da granulometria do quartzo. E para assegurar uma tensão (“*prestress*”) de compressão adequada entre este e a fase vítrea, as partículas de quartzo devem apresentar uma granulometria entre 10 – 30 μm [43]. Se as partículas de quartzo forem muito finas, acabam por se dissolver na matriz vítrea e caso sejam muito grosseiras, induzem à formação de fissuras [43, 44].

Segundo *Warshaw et al (1967)*, num estudo sobre porcelana triaxial contendo alumina e sílica, os grãos maiores de quartzo, com granulometria entre 50-150 μm , apresentam uma fratura periférica contínua nas fronteiras dos grãos, ou em suas proximidades e fraturas na matriz interconectada. Grãos de quartzo com granulometrias entre 25-50 μm apresentam fraturas periféricas menos severas e raras fraturas na matriz. E grãos com granulometrias inferiores a 10 μm , apresentam fratura periférica ocasional com ausência de fraturas na matriz. A maior resistência mecânica foi observada em microestruturas com grãos de quartzo com granulometrias de 25 μm . A redução da resistência mecânica é explicada pela dissolução dos grãos de quartzo no fundido, levando à diminuição do número de partículas, diminuindo assim a tensão de compressão. Em contra partida, partículas muito grandes de quartzo levam à fratura da matriz interconectada, reduzindo a resistência mecânica do corpo porcelânico[45].

Mais recentemente *Marquez et al (2010)*, num estudo sobre grés porcelânico, relatam que as partículas de quartzo não apresentam influências significativas na resistência à flexão, microdureza de Vicker e no módulo de Young [38].

Um estudo realizado por *Leonelli et al (2001)*, a fim de aumentar a resistência mecânica de formulações de grés porcelânico, pela adição de 10% de partículas de

quartzo, mulite e cianite (Al_2SiO_5), revelou que as partículas de mulite e cianite aumentaram sensivelmente a resistência à flexão do porcelanato devido ao reforço gerado pela dispersão destas partículas, sendo estas mais eficientes que os grãos de quartzo. E estas todas, por sua vez, mostraram-se mais eficientes que os grãos de zircônia, que permitiram a propagação da fratura, como mostra a **Figura 6** [1].

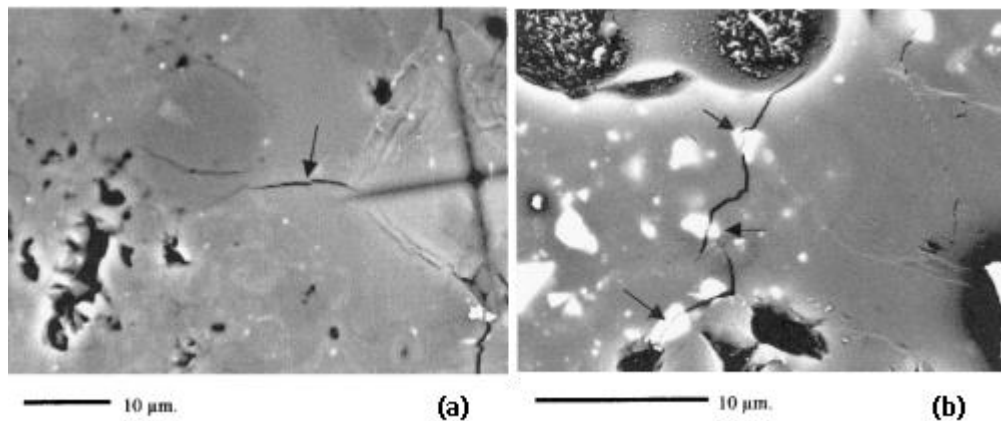


Figura 6 - Propagação da fratura no grés porcelânico estudado por *Leonelli et al (2001)*. Onde (a) a fratura propaga-se na matriz vítrea não desviando de seu caminho até encontrar um grão de quartzo sob tensão, onde a energia é dissipada e a propagação cessa; (b) a deflexão da fratura realizada pelas partículas de zircônia não é eficiente para parar a fratura, que continua a se propagar e atravessa mais três grãos de zircônia.

Outros aditivos têm sido estudados como reforço mecânico; é o caso da alumina. *Warshae e Seide (1967)* demonstraram também, que as partículas de alumina nos corpos porcelânicos aumentam a resistência mecânica. Estes acreditam, assim como *Hasselmann e Fulrath*, que tal aumento deve-se à dispersão das partículas e não ao reforço da matriz [45].

No estudo realizado por *Tucci et al (2007)*, para além de substituírem o feldspato sódico por espodumena ($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$), ainda estudaram a adição de alumina na formulação do grés porcelânico; uma alumina de alta pureza (15% em peso) e bauxite calcinada (mistura de alumina, mulite e quartzo; 20,5% em peso). Este estudo demonstrou que a presença de alumina aumentou a resistência mecânica deste material, uma vez que a tenacidade à fratura destas partículas é superior a da matriz vítrea. Acredita-se, que tal aumento se deve aos mecanismos de deflexão e paragem da fratura, influenciando a propagação desta. Para além da presença de espodumena, que permitiu a redução da viscosidade da fase líquida; melhorando a sinterização, reduzindo a

porosidade e favorecendo a cristalização de agulhas de mulite alongadas; houve também uma diminuição na temperatura de sinterização e da retração [46].

Alguns investigadores acreditam que a quantidade de mulite tem o principal papel no que se refere a resistência à abrasão profunda, devido a sua dureza e a compressão gerada na fronteira de grão, como resultado da diferença entre os valores de coeficiente de expansão térmica e do módulo de Young entre a mulite e a fase vítrea, que originam um mecanismo de tenacificação, sendo assim, a tenacidade do porcelanato aumenta com o aumento da quantidade de mulite cristalizada [1, 38, 47, 48]. No entanto, às vezes o efeito benéfico da quantidade de mulite não é evidente, e alguns investigadores não encontram uma clara relação, entre a quantidade de mulite e a resistência à flexão [40, 49, 50].

Relativamente a fase vítrea, alguns autores acreditam que existe uma forte relação, entre o aumento quantidade de fase vítrea e o aumento da resistência à flexão [40, 49], já outros acreditam que o aumento da fase vítrea diminui a resistência mecânica dos corpos porcelânicos[41].

Outro aspeto que afeta marcadamente a resposta mecânica de um corpo porcelânico é a porosidade. Na verdade a porosidade tem sido apontada como um dos principais parâmetros que afeta o módulo de Young e a resistência à flexão do grés porcelânico. Estudos indicam que o módulo de Young diminui com o aumento da porosidade [51]. Para porosidades equivalentes, provetes com poros menores, apresentam maior módulo de Young, relativamente aos provetes com poros maiores [38]. Segundo *Marquez et al (2010)* a porosidade fechada não afeta significativamente a resistência à flexão de um grés porcelânico sinterizado, enquanto a redução de porosidade aberta contribui positivamente para um aumento desta [38].

A microestrutura do porcelanato é estudada ao longo destes anos, bem como a da porcelana, e como é evidente o efeito da microestrutura na resistência mecânica ainda não está bem clarificado.

2.3.1 Efeito do dióxido de titânio na resistência mecânica de corpos porcelânicos

Antes de falar a respeito da adição do dióxido de titânio em corpos porcelânicos, vale a pena fazer um pequeno resumo de suas principais aplicações e propriedades.

- **Aplicações e propriedades do dióxido de titânio (TiO₂)**

O dióxido de titânio (TiO₂), comumente conhecido como titânia é um óxido metálico inorgânico. É o óxido mais estável do titânio, é um semi-condutor, não é tóxico e de custo relativamente baixo. É um material termicamente estável e extremamente resistente a degradação química [52, 53]. Algumas de suas propriedades encontram-se na **Tabela 5**.

É utilizado largamente na indústria de pigmentos brancos, para tintas, vernizes, papel, cosméticos e materiais plásticos. Isto porque, apresenta um elevado índice de refração, com uma onda de absorção de 365 nm, responsável por melhorar o brilho, a opacidade, bem como a alvura das tintas [52-54].

Este também é utilizado em cerâmicas, em dispositivos eletrônicos (ex. varistors), em revestimentos anticorrosivos, em células solares e catalisadores. Suas propriedades fotocatalíticas permitem que este durante a absorção dos raios ultravioletas da luz solar (320-400 nm) e na presença de água, produza substâncias dotadas de um forte poder oxidante (radicais hidroxilos (OH) e iões superóxidos (O²⁻)), que reagem com a sujeira, ou outros compostos orgânicos e inorgânicos, levando a sua dissociação, contribuindo pra que estes sejam desintegrados. Seu poder auto-limpante é intensificado, não só por seu efeito oxidante, mas também devido à redução de seu ângulo interno de água (até 80%), que torna a superfície do material hidrofílica quando sujeito à radiação ultravioleta [52, 54-56].

Possui três formas cristalinas: anátase (tetragonal, I4/amd), rutilo (tetragonal, P42/mnm) e bruquite (ortorrômbica, Pcab). Todas estas podem ser encontradas na natureza, porém apenas a anatase e o rutilo são produzidos comercialmente. Tanto a anátase, como a bruquite, são fases metaestáveis, que podem transformar-se exotermicamente e de maneira irreversível em rutilo, a fase termodinamicamente mais estável [54, 57].

Tabela 5 - Algumas das propriedades do dióxido de titânio [54, 58].

Propriedades		Anatase	Rutilo	Bruquite	
Estrutura cristalina	Sistema	tetragonal	tetragonal	romboédrico	
	Grupo espacial	D ¹⁹ _{4h} -I4 ₁ /amd	D ¹⁴ _{4h} - P4 ₂ /mm	D ¹⁵ _{2h} - Pbca	
	Parâmetro de rede (nm)	A	0,3733	0,4584	0,5436
		B	=a	= a	0,9166
C		0,937	0,2953	0,5135	
Densidade (kg/m ³)		3830	4240	4170	
Temperatura de fusão (°C)		-	1870	-	
Coeficiente de expansão térmica ($\alpha \times 10^{-6}, ^\circ\text{C}^{-1}$); 0 -500 °C		-	8,19	-	
Módulo de Young (E) (MPa)	Densidade (Kg/m ³)	-	244,0	-	
	4000		254,5		
	4100		273		
	4200		284,2		
Dureza (Mohs)		5-6,5		-	
Microdureza (MPa) Carga por 10 segundos	Carga (N)	-	6001,88	-	
	9,8		7845,66 – 1961,40		
	4,9 – 9,8				
Índice de refração	Ng	2,5688	2,9467	2,809	
	Nm	-	-		
	Np	2,6584	2,6506	2,677	

Apesar da anátase e do rutilo apresentarem uma estrutura tetragonal, e em ambas a unidade básica de repetição ser um octaedro ligeiramente distorcido, não são isomorfos [53, 54]. Suas estruturas cristalinas encontram-se representadas na **Figura 7**.

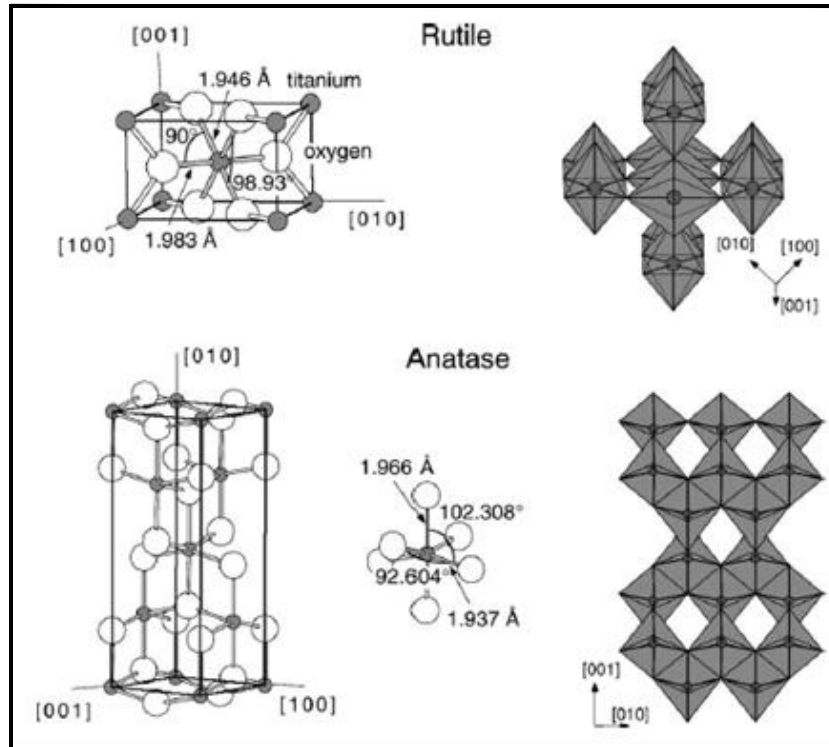


Figura 7 - Estrutura cristalina do rutile e da anátase. À esquerda encontram-se as respectivas células unitárias tetragonais, os ângulos formados, bem como os comprimentos das ligações entre o Ti e os O, e à direita o empilhamento dos octaedros [54].

A transição de fase anatase-rutile acredita-se ser espontânea (a energia livre do rutile é inferior a da anátase em todas as temperaturas), no entanto não é cineticamente favorável a baixa temperatura. Esta transição não possui uma temperatura definida, uma vez que não existe um equilíbrio de fases envolvido, portanto esta transformação ocorre numa faixa de temperatura extensa (350-1175 °C), que depende do método de preparação da amostra, da presença de impurezas ou aditivos, tamanho de partículas, bem como da atmosfera presente durante a transformação [52].

Aceita-se que a transformação de fase ocorre devido a uma quebra de duas ligações Ti-O na estrutura da anátase, que permite um rearranjo do octaedro Ti-O, o que leva à redução do volume e a transição à fase de rutile. A quebra destas ligações é acelerada dependendo da adição de dopantes, variação de atmosfera (pressão parcial de oxigênio) e do método de síntese [59].

- **Adição do dióxido de titânio em corpos porcelânicos**

Para além do seu poder branqueador e anticético, adições de TiO_2 têm sido referidas em pastas de porcelana, alumina e zircónia entre outros [60-63]. Nestes casos a adição de TiO_2 teve como função baixar a temperatura de sinterização por promoção do aparecimento de fase líquida e, conseqüentemente, densificação a mais baixa temperatura. Nestes estudos também é referido o aumento da resistência mecânica do produto, em alguns casos como consequência do aumento observado na densificação.

Como já referido anteriormente, alguns estudos apontam que o aumento da resistência mecânica de corpos porcelânicos está associado ao aumento no grau de entrelaçamento da mulite secundária, com diâmetros reduzidos e morfologia acicular. Para que o aumento da resistência mecânica em corpos porcelânicos seja efetivo é necessário, para além de se aumentar a quantidade de mulite, otimizar o formato e o tamanho de seus cristais, bem como aumentar o grau de densificação (catalisadores de densificação)[13]. Estes aditivos, basicamente facilitam a nucleação da mulite acicular, localizada na interface entre os resquícios de argila e a fase vítrea (resultante da fusão do feldspato), permitindo assim sua cristalização [62].

Estudos referem que na presença de alumina, tanto a dissolução da mulite primária na fase vítrea, como a recristalização da mulite secundária, são suprimidas. Com o objetivo em se aumentar a quantidade de mulite e reduzir a temperatura de sinterização, a adição de substâncias mineralizadoras vem sendo estudada na composição de corpos porcelânicos, tais como AlF_3 , TiO_2 , MnO , ZnO_2 , Cr_2O_3 [13].

Pavlovic et al (2006), no seu trabalho sobre a síntese de mulite (a partir de caulino e alumina), mostrou que o TiO_2 , dentro dos mineralizadores estudados (Cr_2O_3 , NaF e MnO), foi o que mostrou maior eficiência no que diz respeito à mulitização, levando a um aumento de 7% na concentração de mulite, em comparação a amostra sem mineralizador [64].

Montoya et al (2010), no seu estudo do efeito da adição de TiO_2 em porcelanas aluminosas, revelaram que uma pequena adição do dióxido de titânio levou a um aumento significativo da resistência à flexão do corpo porcelânico [62]. Os autores associam esta melhoria, tanto ao aumento da densidade destas amostras, como ao aumento da quantidade de mulite secundária do tipo II e III. A diminuição da

viscosidade do fundido na presença de TiO_2 favorece a nucleação e o crescimento dos cristais de mulite, bem como o aumento da densidade do corpo sinterizado [62].

Não encontrou-se na literatura indícios de que haja algum estudo a respeito da adição do TiO_2 na formulação de porcelanatos de baixa espessura, tendo como objetivo a melhoria das propriedades mecânicas.

Capítulo III

Materiais e Métodos

3. Materiais e Métodos

3.1. Processamento de pastas

- “Pasta neutra” (NR) e “pasta light” (LR)

A pasta denominada “pasta neutra” (NR) é uma pasta de referência da Revigrés utilizada para a fabricação do grés porcelânico. E a “pasta light” (LR) é a pasta utilizada para a fabricação do grés porcelânico de baixa espessura.

As matérias-primas utilizadas para sua produção e as respectivas proporções, não serão divulgadas por razões de confidencialidade, no entanto na **Tabela 6 e Figura 8** encontram-se informações genéricas.

Tabela 6 - Percentagem em peso das matérias-primas utilizadas na “pasta neutra” (NR) e na “pasta light” (LR).

Matérias – primas	NR (% em peso)	LR (% em peso)
Argilas (A, B e C)	36	36
Caulino	6	6
Areia	7	7
Feldspatos (A,B,C)	51	51
“Aditivo light”	0	1,25



Figura 8 - Matérias-primas utilizadas na preparação das pastas. Onde (a), (b) e (c) representam as argilas A, B e C, respectivamente; (d) o caulino; (e), (f) e (g), os feldspatos A, B e C, respectivamente; e (h) a areia.

- “Pasta light com adição de dióxido de titânio” (L-T)

À pasta light foi adicionado dióxido de titânio nas seguintes proporções: 2, 5, 10, 15 e 30 % em peso, dando origem às composições denominadas L-T, como mostra a **Tabela 7**.

Utilizou-se dióxidos de titânio de duas marcas diferentes, um da Sigma – Aldrich, como um mínimo de 99% de pureza, e outro da Quimialmel, com um mínimo de 98,5% de pureza, dando origem às composições denominadas L-T (99%) e L-T (98,5%), respectivamente.

Tabela 7 - Percentagem em peso das matérias-primas utilizadas nas “pastas light com adição de dióxido de titânio” (L-T).

Matérias- Primas	LR (0% TiO ₂)	L-2T (2% TiO ₂)	L-5T (5% TiO ₂)	L-10T (10% TiO ₂)	L-15T (15% TiO ₂)	L-30T (30% TiO ₂)
Argilas (A, B, C)	36	35,28	34,2	32,4	30,6	25,2
Caulino A	6	5,88	5,7	5,4	5,1	4,2
Areia A	7	6,86	6,65	6,3	5,95	4,9
Feldspatos (A,B, C)	51	49,98	48,45	45,9	43,35	35,7
Dióxido de titânio	0	2	5	10	15	30
“Aditivo light”	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25

Prepararam-se as pastas NR, LR e L-T de acordo com os procedimentos utilizados pela Revigrés, com ilustra a **Figura 9**.



Figura 9 - Procedimentos utilizados para a preparação de pastas.

Misturaram-se todas as matérias-primas nas proporções anteriormente indicadas (Tabelas 6 e 7). Para cada 500 g de matéria-prima, utilizaram-se 3 ml de desfloculante e 48% em peso de água. Estas matérias-primas foram moídas por 18 min em jarros de um litro. Mediu-se a densidade com um picnômetro e o resíduo ao peneiro (inferior a 5%) a partir de um peneiro de 45 μm .

Secaram-se as suspensões por cerca de 24 h numa estufa a 150 °C. O pó seco foi desagregado e “micronizado” com água, adquirindo uma humidade de cerca de 5%. Este pó foi peneirado com um peneiro de 1 mm. Com o passante, prensaram-se 5 provetes retangulares (110 x 10 cm) para cada composição e temperatura de sinterização. Utilizou-se uma pressão de 150 bar.

Os provetes LR e NR foram sinterizadas a 1150, 1210 e 1250 °C, como uma taxa de aquecimento de cerca de 50 °C/min e tempo de permanência no patamar de 8 min. E os provetes L-T foram sinterizados a 1210, 1190, 1170 e 1150 °C, nas mesmas condições de cozedura. Todos os provetes estudados, após sinterização apresentavam uma espessura de cerca de 5,5 mm.

3.2. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica que permite identificar precisamente os compostos, fases e minerais numa dada amostra. É normalmente uma técnica qualitativa, mas por utilização de padrões poderá dar informação quantitativa. É uma técnica de análise não destrutiva, rápida e versátil [14].

Cada mineral tem uma estrutura cristalina própria, com um arranjo atómico e de planos atómicos, único e bem definido, que permite a sua fácil identificação por DRX. Assim, é possível identificar um mineral, mesmo quando este faz parte de uma mistura, mais ou menos complexa, com outros minerais [14]. Os difratogramas podem ser interpretados com o auxílio de ficheiros e fichas de informação suplementares.

As fases cristalinas, tanto das matérias-primas, quanto dos provetes sinterizados, foram determinadas por difração de raio x, no aparelho Rigaku Geingerflex D/Max – Series, com radiação $K\alpha\text{Cu}$ ($\lambda = 1,5418$) e monocromatizada com filtro de níquel. Todas as amostras foram ensaiadas com um ângulos de varrimento entre 4 e 80° (2 θ). Os difratogramas foram identificados de acordo com a base de dados JCPDS (“*Joint Committee for Diffraction Standards*”).

3.3. Análises térmicas

3.3.1. Análise térmica diferencial (ATD) e análise térmica gravimétrica (ATG)

A partir da análise térmica diferencial (ATD) são obtidas curvas que correspondem a variações de energia de um material durante seu aquecimento ou arrefecimento. O perfil destas curvas depende da estrutura cristalina, da composição química do material em análise e principalmente das transformações físico-químicas que acontecem no seio do material aquando do seu aquecimento. As transformações passíveis de serem identificadas por ATD são: transição de fases, decomposições no estado sólido, reações de formação de novas fases, reações com um gás ativo (ex. oxigênio, geralmente superficiais) e transições de segunda ordem (mudanças de entropia, sem que ocorra mudanças de entalpia). Assim cada substância apresenta uma curva de ATD específica [14].

No caso da análise térmogravimétrica (ATG), esta revela apenas alterações de peso, que ocorrem durante o aquecimento de um material, devido a sua decomposição ou oxidação, sendo portanto um método analítico mais restrito que a ATD. Porém, o início e o fim dos picos revelados por esta curva correspondem melhor ao começo e ao fim de certa reação e constituem uma informação de grande complementaridade relativamente à informação fornecida por ATD [14].

Assim, é fundamental comparar as curvas de ATD e ATG para o mesmo material, já que esta comparação permite classificar as reações, relacionando-as com processos de decomposição ou oxidação [14].

Realizaram-se as análises térmicas (ATD/TG) nas matérias-primas e no pó das pastas no equipamento SETARAM LabsysTM. Antes dos ensaios as amostras foram secas em estufa a 100 °C. Foram submetidas ao ensaio com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar, da temperatura ambiente até cerca de 1210 °C.

3.3.2. Análise dilatométrica (DIL)

Esta análise tem por base a variação dimensional sofrida por um corpo de prova durante um aquecimento progressivo até uma temperatura definida. As curvas dilatométricas representam as variações dimensionais das amostras ao longo do ensaio. Estas variações estão relacionadas com o coeficiente de dilatação ou com alguns fenómenos como [14]:

- Eliminação de alguns constituintes que podem dar origem a produtos gasosos;
- Reações e transformações cristaloquímicas;
- Sinterização;
- Formação de fase vítrea ou líquida.

É uma técnica muito apropriada para o estudo de materiais cerâmicos. Permite determinar qual deve ser o tamanho inicial do corpo cerâmico, a fim de proporcionar as dimensões desejáveis ao produto final. Permite também determinar a probabilidade da ocorrência de fissuras, deformação ou tensões residuais, para além de possibilitar o estudo cinético de certas transformações. E ainda é fundamental no estudo do acordo pasta – vidrado, permitindo ajustar a composição das pastas e ou vidrados de forma a garantir que a sinterização conjunta do vidrado e do corpo cerâmico não originam tensões e rutura do vidrado [14].

As curvas dilatométricas são influenciadas[14]:

- pelas velocidades de aquecimento, pois esta variável influencia o equilíbrio térmico entre a amostra e o padrão de aferição, e modifica as amplitudes das dilatações e das retrações.
- humidade inicial da amostra, pois influencia a parte inicial da curva até cerca de 200 °C, portanto convém que esta seja seca em estufa.
- preparação do corpo de prova, pois a textura da amostra é muito influente; de modo que a preparação deste pode levar a uma orientação preferencial das partículas argilosas.

O dilatómetro permite observar as variações dimensionais do provete com a temperatura, como mostra a **Equação 9**. Com esta técnica é possível determinar o coeficiente de expansão térmica (CET) linear (α) do corpo em análise, determinado a partir da **Equação 10**.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (9)$$

Onde ε é o alongamento, L é o comprimento do provete a uma determinada temperatura, L_0 é comprimento inicial do provete.

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} \quad (10)$$

Onde α é o coeficiente de expansão térmica linear, L_0 o comprimento inicial do provete, ΔL a variação do comprimento do provete entre duas temperaturas, ΔT a variação da temperatura.

Realizou-se a análise dilatométrica das matérias-primas e do pó das pastas no dilatômetro Bahr DIL 801L. Antes dos ensaios as amostras foram secas em estufa a 100 °C. As amostras foram submetidas ao ensaio, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar, da temperatura ambiente até cerca dos 1210 °C.

3.4. Análise granulométrica

A distribuição granulométrica das matérias-primas e dos pós das pastas foi determinada por dispersão laser. O princípio desta técnica parte do pressuposto de que ao fazer incidir um feixe de energia luminosa sobre uma partícula, a quantidade total de energia luminosa difratada é proporcional à área projetada, desta forma o diâmetro equivalente será o de uma esfera com uma área igual a projetada, permitindo determinar deste modo o tamanho da partícula.

A análise granulométrica, tanto das matérias-primas quanto do pó das pastas, foi realizada no aparelho Beckman Coulter LS 230. Este permite uma leitura de tamanho de partículas no intervalo de 1×10^{-8} a 2×10^{-3} m, bem como obter a distribuição volumétrica cumulativas e de frequência e os tamanhos médios das partículas.

3.5. Perda ao rubro

A perda ao rubro representa a variação de massa que um corpo cerâmico sofre durante a cozedura, decorrentes das reações de decomposição. Determinou-se a perda ao rubro a partir da **Equação 11**.

$$P.R. (\%) = \frac{m_c - m_f}{m_c} \times 100 \quad (11)$$

Onde $P.R$ (%) é a percentagem de perda ao rubro, m_c a massa (g) dos provetes em cru e secos na estufa e m_f a massa (g) dos provetes sinterizados.

3.6. Retração linear de cozedura

A retração linear representa a variação das dimensões devido à densificação do corpo durante a cozedura. Mediu-se a retração linear dos provetes sinterizados a partir da **Equação 12** [65].

$$R.L (\%) = \frac{l_i - l_f}{l_i} \times 100 \quad (12)$$

Onde $R.L$ (%) é a retração linear de cozedura, l_i o comprimento inicial (mm) dos provetes em cru (secos na estufa a 150 °C), l_f o comprimento final (mm) dos provetes sinterizados.

3.7. Absorção de água, densidade e porosidade aparente

Determinou-se a absorção de água a partir da norma NP EN ISO 10545-3 (2001), utilizando a impregnação em água pelo método de ebulição.

Antes de submeter as amostras ao ensaio, pesaram-se os provetes em seco. Depois aqueceu-se a água, até que esta atingisse o ponto de ebulição, e as amostras foram deixadas submersa nesta por duas horas. Após estas duas horas, retiradas e deixadas imersas em água fria por mais 4 horas, até que se atingissem a temperatura ambiente.

Após este tempo as peças foram retiradas da água e secas superficialmente com o auxílio de um pano, e pesadas imediatamente.

A percentagem de absorção da água é então determinada pela **Equação 13** [65]:

$$A.A. (\%) = \frac{m_h - m_1}{m_1} \times 100 \quad (13)$$

Onde A.A. (%) é o coeficiente de absorção de água, m_1 a massa da amostra seca, m_h a massa da amostra impregnada pelo líquido (húmida).

Utilizou-se o método de Arquimedes para determinar a densidade e a porosidade aparente. Para tal, pesaram-se as amostras em seco. Depois sobre uma balança colocou-se um suporte retangular com gancho, para suportar a amostra imersa num gobelé com água, de maneira a medir a massa aparente da amostra imersa em água (m_i).

A densidade determinada inclui os poros (fechados e abertos) e foi determinada de acordo com a **Equação 14** [65].

$$\rho = \frac{m_1}{m_h - m_i} \rho_l \quad (14)$$

Onde ρ é a densidade, m_1 a massa da amostra seca, m_h a massa da amostra impregnada pelo líquido (húmida), m_i a massa da amostra imersa, ρ_l a densidade do líquido (neste caso a água (1 g/cm³)).

A porosidade determinada foi a porosidade aparente, ou seja, o percentual volúmico de porosidade aberta, como mostra a **Equação 15** [65].

$$P (\%) = \frac{m_h - m_1}{m_h - m_i} \times 100 = \frac{V_{PA}}{V} \times 100 \quad (15)$$

Onde P é percentagem volúmica de porosidade aberta (%), m_1 a massa da amostra seca, m_h a massa da amostra impregnada pelo líquido (húmida), m_i a massa da amostra imersa no líquido, V_{PA} o volume de porosidade aberta e V o volume exterior.

3.8. Resistência mecânica

O ensaio de resistência mecânica mais utilizado na caracterização de materiais cerâmicos é o ensaio de flexão, sendo vantajoso devido à simplicidade geométrica exigidas para os corpos de prova [66]. No caso do pavimento e revestimento cerâmico, é um ensaio que também reflete os possíveis esforços a que este material está sujeito ao longo de sua utilização.

No ensaio de flexão, o corpo de prova é submetido a uma carga até que este sofra rutura, sendo este realizado em três ou em quatro pontos. A tensão máxima é comumente conhecida por módulo de rutura. Esta é determinada de acordo com a **Equação 16**, no caso de ensaio em três pontos e em corpos de prova retangulares. Enquanto a carga de rutura é determinada pela **Equação 17** [66, 67].

$$MOR = \frac{3F \times L}{2b \times e^2} \quad (16)$$

$$CR = \frac{F \times L}{b} \quad (17)$$

Onde MOR é o módulo de rutura (N/mm^2 ou MPa), CR a carga de rutura (N), F a força de rutura (N), L a distância entre as barras de apoio (mm), b a largura do corpo de prova e e a espessura do corpo de prova (mm).

No presente estudo, realizou-se o ensaio de resistência à flexão nos provetes (em cru e sinterizados) no equipamento de ensaios universal Shimadzu Autograph AG-25TA, com uma velocidade de 0,5 mm/min e uma distância entre as barras de apoio de 60 mm.

3.9. Microdureza

A dureza é uma característica do material que expressa sua resistência à penetração de um indentador, sendo que este ao penetrar no material lhe pode conferir uma deformação plástica permanente [68].

Existem diversos métodos para determinar a dureza, sendo os ensaios por penetração os mais utilizados, dos quais se destacam o Brinell, Vickers e Rockwell. O que os diferencia é a carga utilizada na indentação, bem como a forma do indentador (cone, pirâmide ou esfera) [68].

Utilizou-se no presente trabalho o método de dureza Vickers, onde se utiliza um indentador de diamante cuja forma é piramidal de base quadrada e um ângulo entre as faces triangulares de 136°.

A determinação da dureza (H_v em kgf/mm^2) é expressa pelo quociente entre a carga aplicada (F em kgf) e a área de indentação (A em mm^2) deixada pelo indentador no material, como mostra a **Equação 18** [68].

$$H_v = \frac{F}{A} \quad (18)$$

Onde a área da pirâmide de base quadrada (A) é calculada a partir das diagonais (d), como mostra a **Equação 19**, o que permite determinar a **Equação 20**.

$$A = \frac{d^2}{2 \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad (19)$$

$$H_v = 1854,4 \frac{F}{d^2} \quad (20)$$

A microdureza foi realizada no equipamento da Shimadzy, modelo HMV-2000, com uma carga de 1Kgf durante 15 segundos (**Figura 10**).

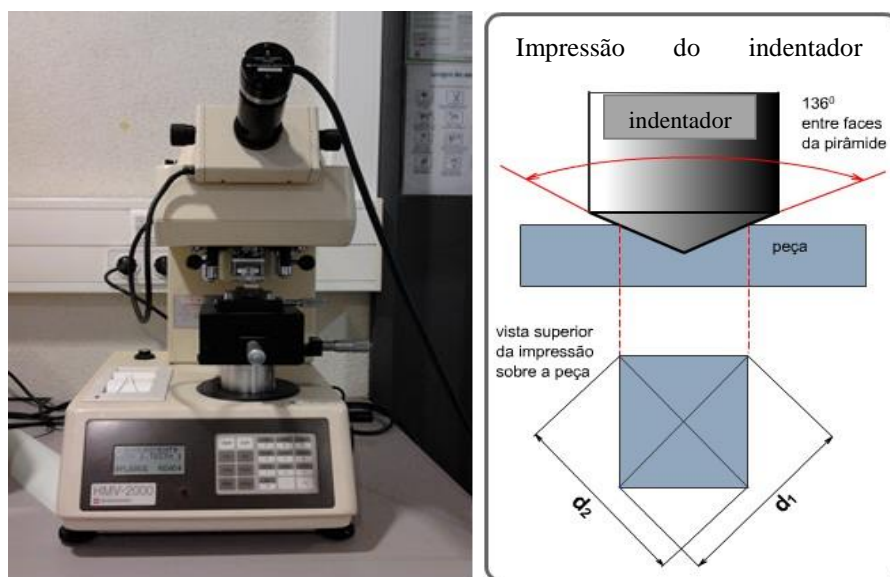


Figura 10 - Microdurometro Shimadzy e impressão do indentador Vickers.

3.10. Colorimetria

A colorimetria procura quantificar e descrever fisicamente a percepção humana relativamente à cor. Utiliza-se normalmente o colorímetro para realizar esta quantificação. O colorímetro é um aparelho que utiliza alguns comprimentos de onda do espectro visível total e fornece informações sobre a cor. As cores podem ser definidas utilizando-se três coordenadas: L^* , a^* e b^* . Onde L^* (luminosidade) fornece indicações relativamente ao branco e preto (cor claras e escuras), a^* fornece informação relativamente a cromaticidade na direção do verde (-) ao vermelho (+) e b^* fornece informação relativamente a cromaticidade na direção do azul (-) ao amarelo (+). Estas coordenadas estão orientadas no espaço a 90° entre si, como mostra a **Figura 11** [69].

Utilizou-se um colorímetro da marca X-rite e realizou-se a medição em 3 provetes de cada composição (**Figura 12**).

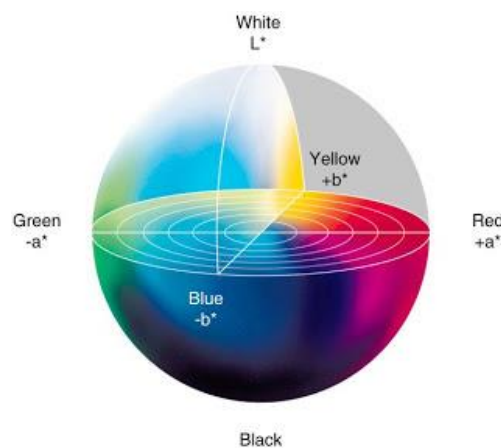


Figura 11 - Espaço de cor CieLab, onde as coordenadas L^* , a^* e b^* estão orientadas no espaço a 90° entre si.



Figura 12 - Colorímetro X-rite.

3.11. Microscopia eletrônica de varrimento (MEV ou “SEM”)

A microscopia eletrônica é uma técnica de caracterização que se baseia na utilização de um feixe de elétrons com a finalidade de formar uma imagem da amostra à escala microscópica. Relativamente à microscopia ótica, o uso dos elétrons trás diversas vantagens, uma vez que as partículas sendo carregadas negativamente possibilitam que a energia seja controlada através de potenciais elétricos reguláveis, bem como a utilização de lentes magnéticas não tão limitativas como as óticas, permitindo melhor resolução e profundidade de campo.

O microscópio eletrônico de varrimento (SEM – Scanning Electron Microscope) é um dos tipos de microscópio eletrônico, capaz de gerar uma imagem de aspeto tridimensional e de alta resolução da superfície de uma amostra, permitindo uma análise do relevo de sua superfície. Neste a imagem é formada por um processo de varrimento da superfície da amostra (ponto-a-ponto) por feixes de elétrons.

Nesta técnica os feixes de elétrons são acelerados a partir de um potencial elétrico elevado (0,5 a 30 kV), que incidem na superfície da amostra (que é depositada com uma camada de carbono para que se torne condutora) permitindo ampliações de até 400.000 vezes.

As amostras em estudo foram observadas no microscópio eletrônico de varrimento S4100 Hitachi e analisadas quimicamente pelo EDS (*“Energy-dispersive X-ray spectroscopy”*) acoplado, já os mapas de EDS foram realizado no SEM, SU-70 Hitachi.

Algumas amostras foram polidas com lixas de carboneto de silício com as seguintes granulometrias: 400, 800, 1000, 1200 e pasta de diamante de 6, 3 e 1 μm . Outras foram analisadas na superfície de fratura e outras, depois de polidas, foram atacadas quimicamente por 2 min em HF (5% em volume).

Capítulo IV

Resultados e Discussão

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização das matérias-primas

4.1.1. Matérias-primas utilizadas para a preparação das pastas da Revigrés.

4.1.1.1. Caracterização composicional (DRX)

Encontram-se representados na **Figura 13 e 14** os difratogramas de raios X das matérias-primas utilizadas para a preparação da “pastas neutra” (NR) e da “pasta light” (LR). Estas matérias-primas também foram utilizadas para a formulação das novas pastas (L-T), como já referido anteriormente.

Como é possível verificar na **Figura 13**, as fases cristalinas presentes nas matérias-primas plástica são: o quartzo (SiO_2), a caulinite ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$) e a moscovite ($\text{KA}_2(\text{SiAl}_3)\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), pertencente ao grupo das micas também conhecida como mica potássica.

Na **Figura 14** encontram-se as fases cristalinas presentes nas matérias-primas não plásticas, no caso da areia, apenas o quartzo, e no caso dos feldspatos, o quartzo, a albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), a moscovite e a microclina (KAlSi_3O_8), mineral quimicamente igual a ortóclase.

As argilas utilizadas, assim como o caulino, são fontes de quartzo e alumina. O caulino é a fonte mais efetiva de alumina (37% em peso) dentro de todas as matérias-primas, para além de apresentar a maior perda ao rubro (12,3%). A argila B é a matéria-prima que apresenta a maior percentagem de MgO (1,15%) e de CaO (0,64%). Estes óxidos alcalinos terrosos também agem como fundentes na pasta porcelânica.

Os feldspatos utilizados, para além de serem também fonte de quartzo e alumina, contribuem sobretudo com os óxidos alcalinos (sódio e potássio), os principais fundentes da composição. No caso do feldspato A, este é sobretudo fonte de K_2O_3 , sendo portanto um feldspato potássico. O feldspato B é um feldspato sódico-potássico, apesar da percentagem de Na_2O (5,5%) ainda ser superior a de K_2O_3 (3%). E o feldspato C fonte de Na_2O (9,75%), tratando-se portanto de um feldspato sódico.

A fase cristalina presente no “aditivo light” (o aditivo utilizado na formulação da “pasta light”, como já referido anteriormente) não pode ser revelada por motivos de confidencialidade exigida pela empresa Revigrés.

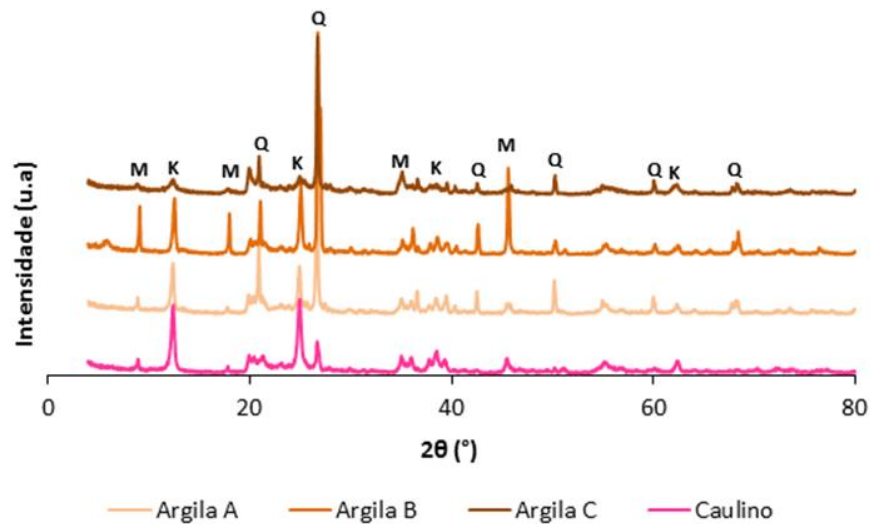


Figura 13 - Difratoograma de raios X das matérias-primas plásticas. Onde Q = quartzo, K = caulinite e M = moscovite.

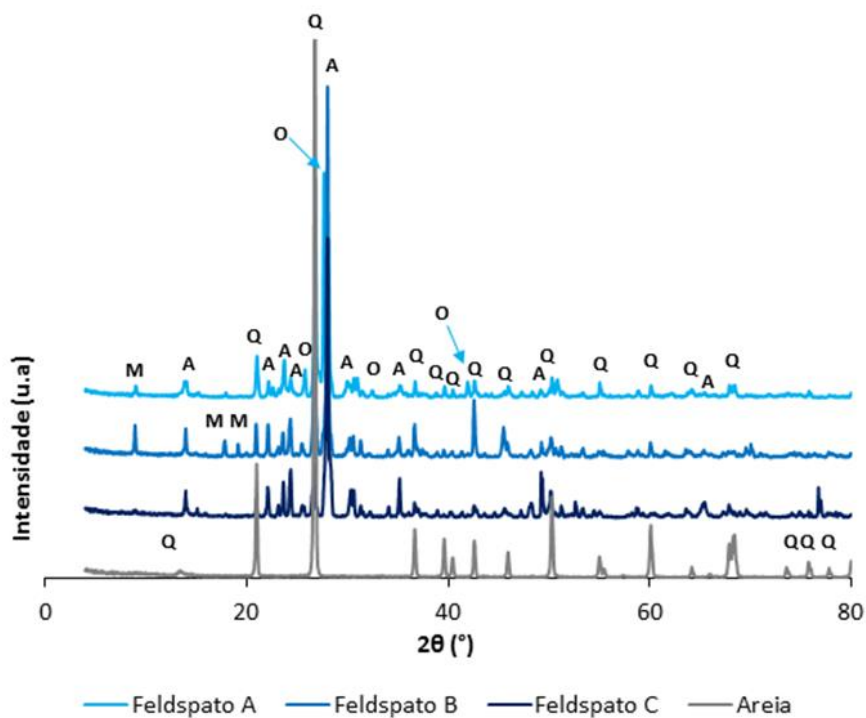


Figura 14 - Difratoograma de raios X das matérias-primas não plásticas. Onde Q = quartzo, A = albite, M = moscovite e O = microclina.

4.1.1.2. Distribuição granulométrica (Coulter)

É possível verificar na **Figura 15** a distribuição granulometria das matérias-primas plástica **(a)** e não plásticas **(b)** antes de serem moídas. E na **Tabela 8** seus tamanhos médios.

As matérias-primas plásticas, como era de se esperar, apresentam granulometrias inferiores (valores médios de 3 a 54 μm) as das matérias-primas não plásticas (valores médios de 490 a 1153 μm). Todas as matérias-primas plásticas apresentam partículas com diâmetros $\leq 50 \mu\text{m}$, com exceção da argila B, que possui a granulometria mais grosseira, com 100% das partículas com diâmetro $\leq 300 \mu\text{m}$ e tamanho médio de 54 μm , sendo portanto a que possui menor plasticidade. No que diz respeito às matérias-primas não plásticas, os feldspatos apresentam granulometrias mais grosseiras que a areia (100% das partículas com diâmetro $\leq 1350 \mu\text{m}$ e tamanho médio de 490 μm).

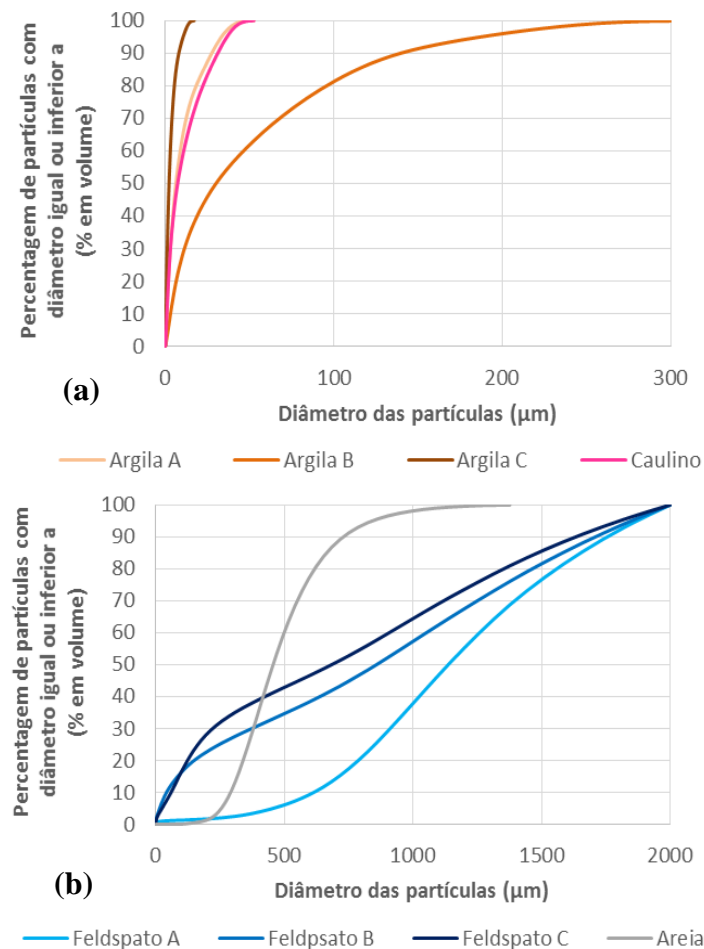


Figura 15 - Distribuição granulométrica cumulativa inferior das matérias-primas (a) plásticas e (b) não plásticas antes da moagem.

Tabela 8 - Granulometria média das matérias-primas plásticas e não plásticas antes da moagem.

Matérias-primas	Granulometria média (μm)
Argila A	10
Argila B	54
Argila C	3
Caulino A	12
Feldspato A	1153
Feldspato B	851
Feldspato C	749
Areia A	490

4.1.1.3. Análises térmicas (ATD, TG e DIL)

Nas **Figuras 16 e 18** encontram-se as análises térmicas diferenciais e termogravimétricas das matérias-primas plásticas e não plásticas, respetivamente. E na **Figura 17** encontra-se a análise dilatométrica das matérias-primas plásticas.

Ao analisar a **Figura 16** observa-se que o primeiro pico registado pela ATD é endotérmico e ocorre entre 100 e 200 °C. Este é acompanhado pela perda de massa registada na TG. Estes picos, de amplitudes variáveis, correspondem à perda de água livre destas matérias-primas. Dos 200 aos 400 °C a perda de massa é devido a oxidação e volatilização da matéria orgânica presente nos materiais argilosos [65].

Entre os 450 e 650 °C observa-se na curva da ATD mais um pico endotérmico, porém de maior intensidade, também acompanhado por uma perda de massa na TG. Neste caso, este corresponde a saída de água estrutural (desidroxilação dos minerais argilosos) e formação da metacaulinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) a partir da caulinite ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$). Após a perda de água estrutural os minerais presentes nas matérias-primas adquirem uma estrutura mais amorfa [36, 70, 71].

Acima dos 900 °C ocorre o primeiro pico exotérmico, representando a formação de novas fases cristalinas, como por exemplo a formação da espinela ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) entre 950 e 1000 °C e a posterior nucleação da mulite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) abaixo dos 1075 °C, ambas com segregação de sílica amorfa. Estas reações não são acompanhadas por variação de peso [36, 70, 71]. A temperatura a que ocorre estas reações pode variar ligeiramente, dependendo sobretudo da cristalinidade da caulinite. No caso de uma caulinite bem cristalizada, estas ocorrem a temperaturas ligeiramente mais elevadas [39].

Relativamente às dilatométricas, representadas na **Figura 17**, observam-se reações comuns a argilas que contém caulinite na sua composição, sendo estas mais evidentes no caulino devido ao seu elevado teor em caulinite. Observa-se então, uma pequena dilatação inicial, que cresce uniformemente até cerca dos 500 °C. Entre os 500 e os 650 °C ocorre uma retração (mais acentuada no caso da argila A e do caulino) que correspondente à eliminação de água estrutural com formação da metacaulinite. No caso da argila B e C, observa-se também uma leve dilatação que está associada à presença de sílica livre e sua inversão polimórfica aos 573 °C. Entre 900 e 1000 °C ocorre uma retração rápida, correspondente ao início da sinterização com presença de fase líquida (líquido eutético) destas matérias-primas. No caso das argilas A, B e do caulino A, a cerca dos 1000 °C ocorre uma nova retração, esta está associada a recristalização (ex. nucleação da mulite) a partir da matriz em que começa a desenvolver-se uma fase vítrea [14].

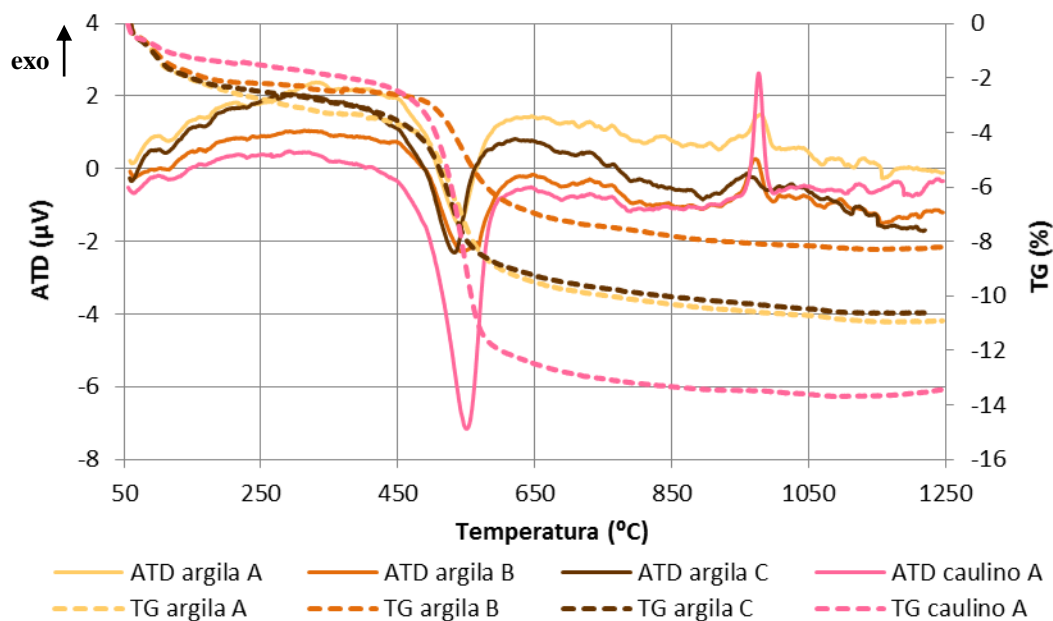


Figura 16 - Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG) das matérias-primas plásticas.

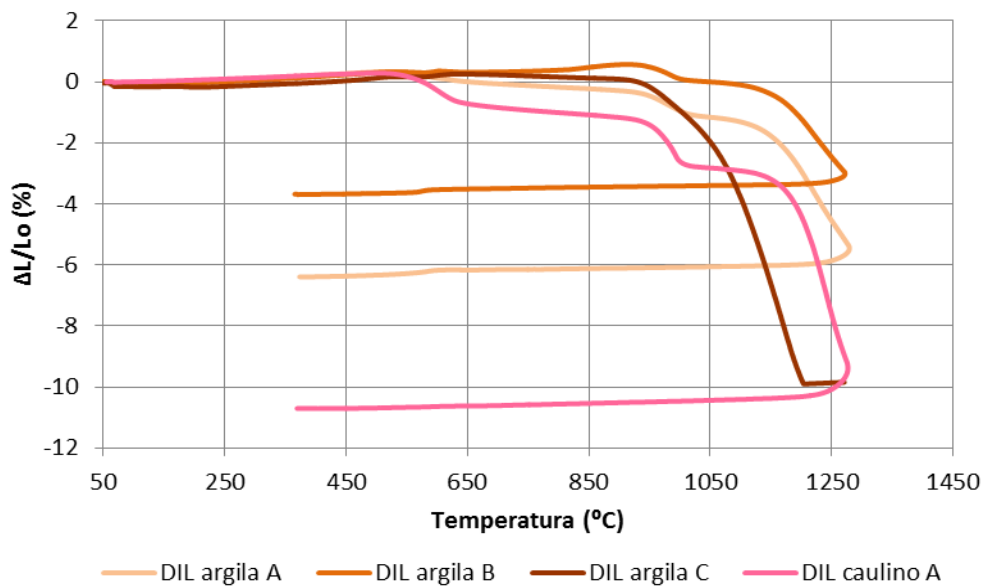


Figura 17 - Análise dilatométrica (DIL) das matérias-primas plásticas.

No que se refere às matérias-primas não plásticas (Figura 18), por apresentarem elevadas quantidades de quartzo em sua composição, é possível verificar por volta dos 570-580 °C os picos endotérmicos na ATD associados à transformação alotrópica do quartzo (α em β).

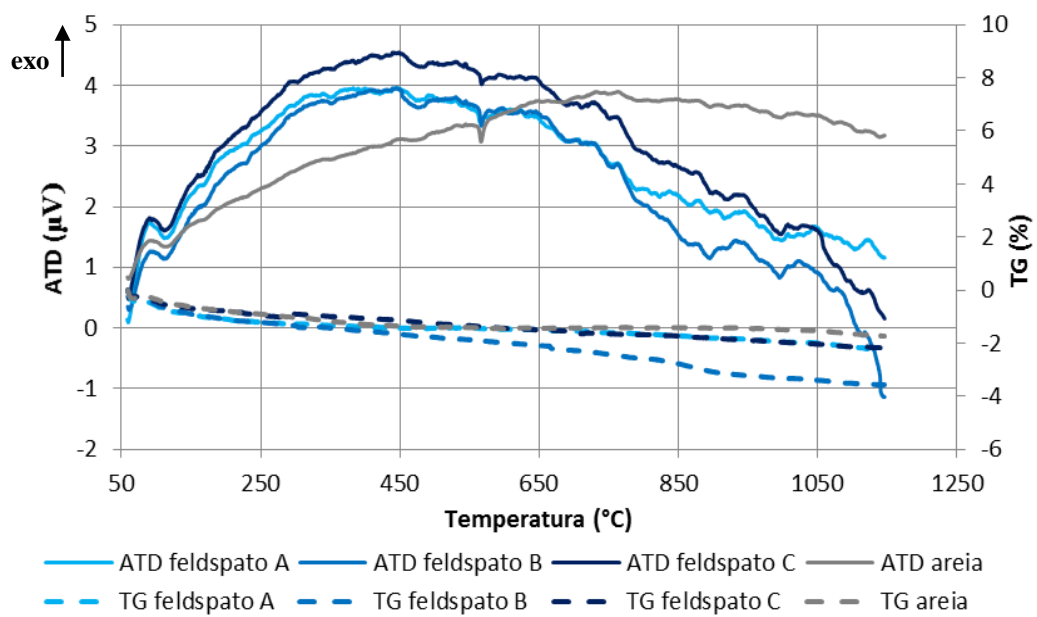


Figura 18 - Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG) das matérias-primas não plásticas.

4.1.2. Dióxido de titânio (TiO₂)

Como já referido anteriormente, prepararam-se novas formulações da “pasta light” utilizando dióxidos de titânio de duas marcas e purezas distintas: Sigma-Aldrich, como 99% de pureza, e Quimialmel, com 98,5% de pureza. As fases cristalinas destes óxidos, bem como suas as distribuições granulométricas encontram-se representadas na **Figura 19 e 20**, respetivamente.

Como é possível observar nos difratogramas, ambos os óxidos de titânio possuem a anátase como fase cristalina, no entanto detetou-se picos de rutilo no dióxido de titânio menos puro (98,5%).

No caso das distribuições granulométricas, ambos apresentam uma distribuição bimodal, com 100% das partículas com diâmetro inferior a 5 µm e tamanhos médios de cerca de 1 µm. No entanto, é possível observar a partir da distribuição granulométrica diferencial, que o dióxido de titânio menos puro apresenta o pico máximo com um diâmetro de partícula mais grosseira (2,4 µm) que o dióxido de titânio mais puro (1,7 µm).

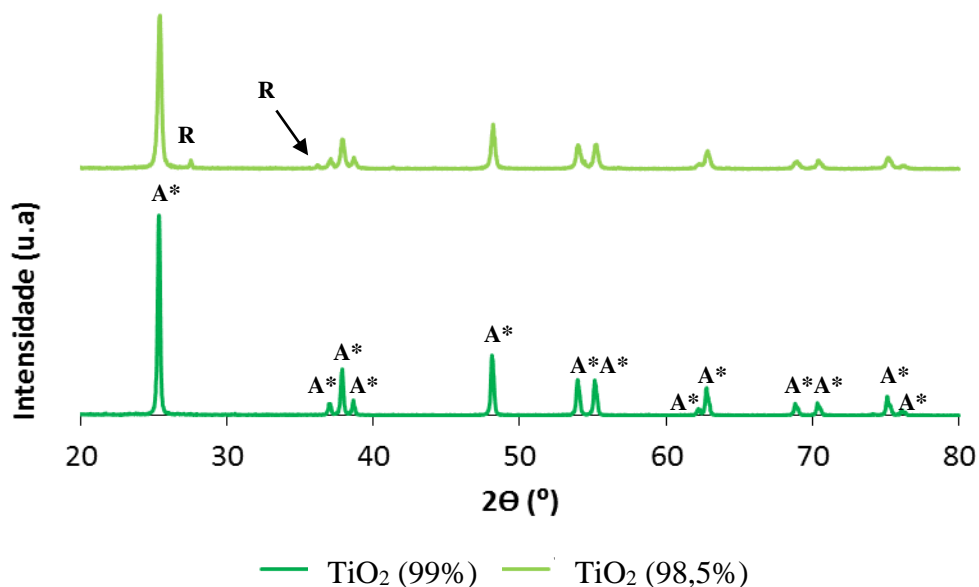


Figura 19 - Difratograma de raios X dos dióxidos de titânio da Sigma Aldrich (99%) e da Quimialmel (98,5%). Onde A* = anatase e R = rutilo.

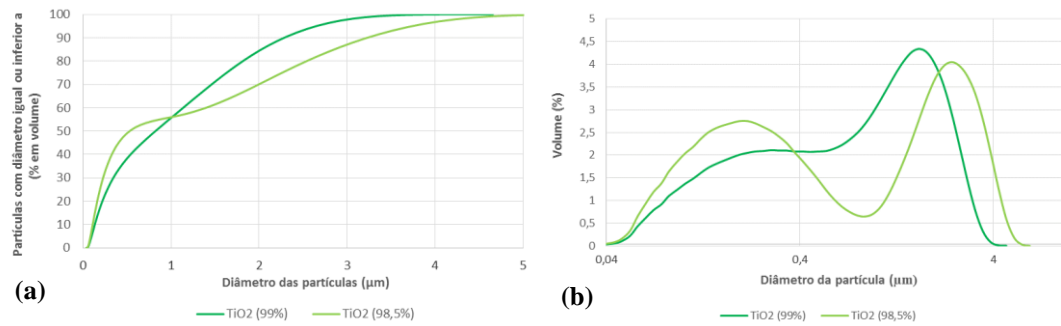


Figura 20 - Distribuição granulométrica dos dióxidos de titânio da Sigma Aldrich (99%) e da Quimialmel (98,5%): (a) curva cumulativa inferior e (b) diferencial.

4.2. Caracterização das pastas em cru

4.2.1. Distribuição granulométrica (Coulter)

- “Pasta neutra” (NR) e “pasta light” (LR)

A distribuição granulométrica cumulativa inferior e diferencial dos pós micronizados das pastas NR (“pasta neutro”) e LR (“pasta light”) encontram-se representadas nas **Figuras 21 e 22**, respetivamente.

Como é possível observar, estas granulometrias não variam muito entre si, apresentam uma distribuição granulometria diferencial quase gaussiana, com tamanhos médios de 16,6 µm para NR e de 17,6 µm para LR e ambas com 100% de suas partículas com diâmetros $\leq 80\mu\text{m}$.

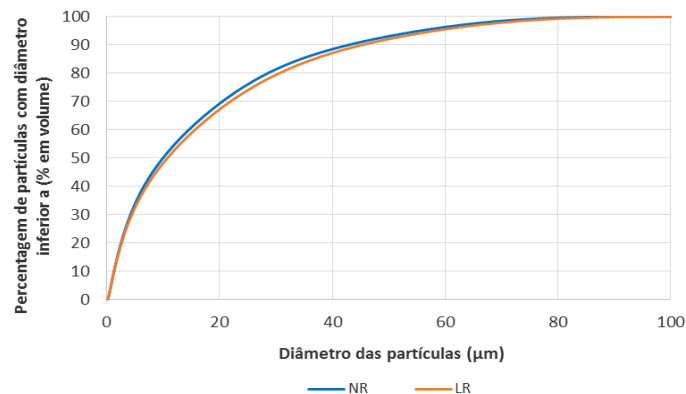


Figura 21 - Distribuição granulométrica cumulativa inferior dos pós micronizados das pastas NR e LR.

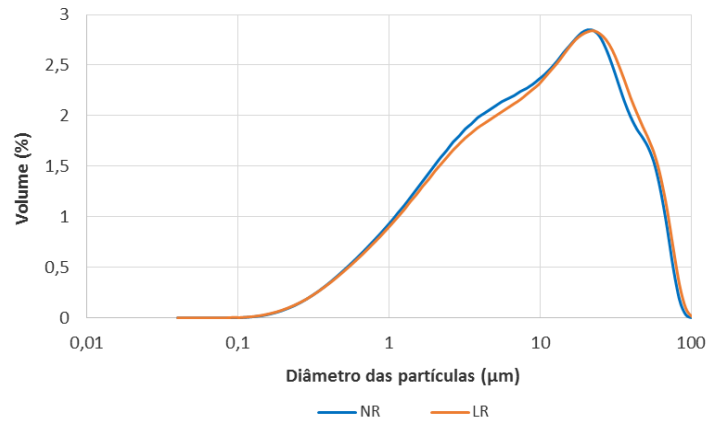


Figura 22 - Distribuição granulométrica diferencial dos pós micronizados das pastas NR e LR.

- **“Pasta light com adição de dióxido de titânio” (L-T)**

A distribuição granulométrica cumulativa inferior e diferencial dos pós micronizados das composições L-T (99%) e L-T (98,5%), ou seja, as produzidas a partir da utilização do dióxido de titânio mais puro (99%) e menos puro (98,5%), encontram-se representadas nas **Figuras 23 e 24**, respetivamente. E as granulometrias médias na **Tabela 9**.

A granulometria dos pós L-T diminuem à medida que se adiciona o TiO_2 na formulação da pasta LR, isto deve-se ao fato da própria titânia apresentar uma granulometria reduzida (valor médio igual $1 \mu\text{m}$). E também ao fato da quantidade de partículas grosseiras (provenientes da areia e dos feldspatos) ir sendo proporcionalmente reduzida com a introdução de TiO_2 .

O caracter quase gaussiano da distribuição granulométrica da composição LR vai se perdendo com a adição progressiva da titânia, tornando-se mais bimodal com máximos em diâmetros cada vez menores.

As composições L-T (99%) possuem granulometrias médias inferiores as das composições L-T (98,5%) para a mesma percentagem de TiO_2 . Os picos máximos com o menor tamanho de partícula são apresentados pela composição L-30T (99%), sendo estes de $0,23$ e $5,11 \mu\text{m}$.

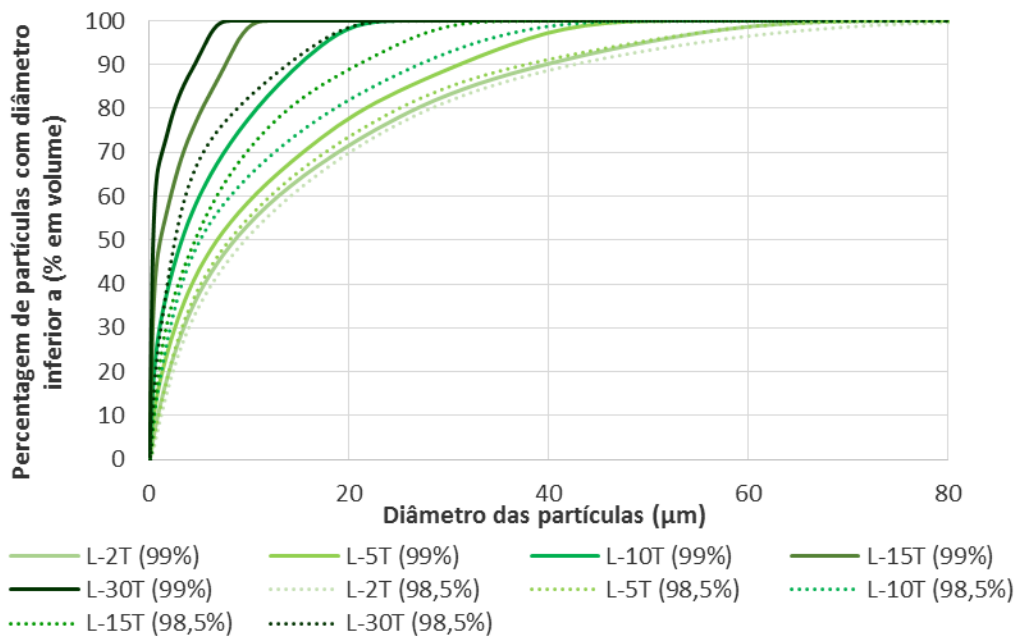


Figura 23 - Distribuição granulométrica cumulativa inferior dos pós micronizados das pastas L-T (98,5%) e L-T (99%).

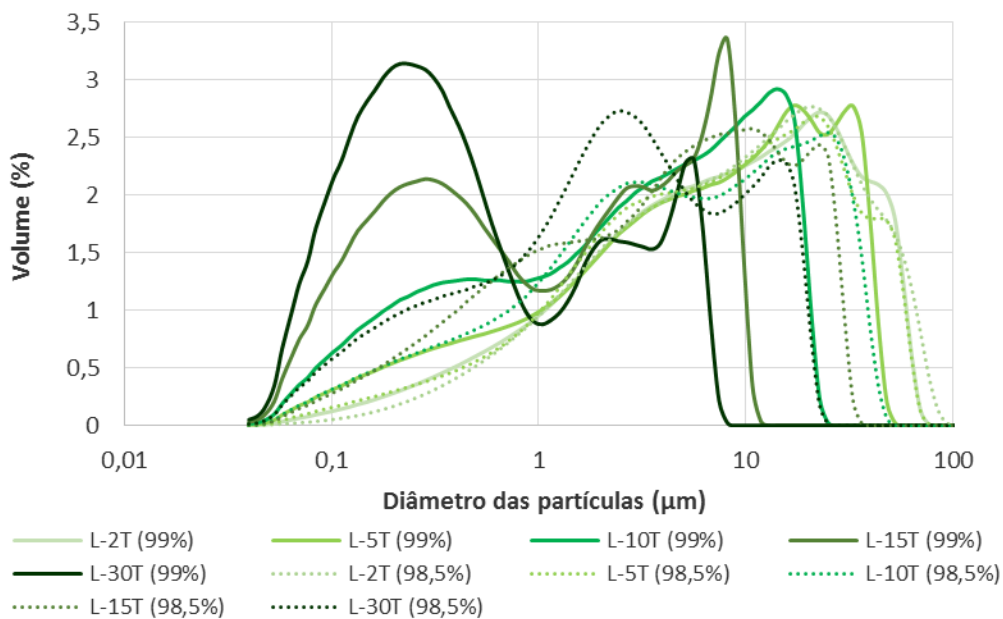


Figura 24 - Distribuição granulométrica diferencial dos pós micronizados das pastas L-T (98,5%) e L-T (99%).

Tabela 9 - Granulometria média dos pós micronizados das pastas L-T (98,5%) e L-T (99%).

L-T	Pó micronizado	L-2T	L-5T	L-10T	L-15T	L-30T
L-T (98,5%)	Granulometria média (μm)	16,17	14,05	9,71	7,59	4,75
L-T (99%)		14,83	11,52	5,55	2,59	1,34

4.2.2. Análises térmicas (ATD, TG e DIL)

- “Pasta neutra” (NR) e “pasta light” (LR)

As análises térmicas dos pós micronizados da “pasta neutra” (NR) e da “pasta light” (LR) encontram-se representadas na **Figura 25** (ATD/TG) e na **Figura 26** (DIL).

Assim como as matérias-primas que lhe deram origem, estas pastas apresentam um pico endotérmico na curva da ATD entre 100 e 200 °C, acompanhado por perda de massa na TG, correspondente a perda de água livre [65].

Outro pico endotérmico mais evidente entre 400 e 600 °C, acompanhado por uma perda de massa mais acentuada, corresponde a desidroxilação dos minerais argilosos (saída de água estrutural), sobretudo da caulinite com formação da matacaulinite dando aos minerais presentes um carácter mais amorfo [36, 70, 71].

Outras reações, porém de carácter exotérmico, ocorrem acima dos 900 °C, representando a formação de novas fases cristalinas como já referido anteriormente (ex. formação da espinela e posterior nucleação da mulite) [36, 70, 71].

Relativamente às dilatométricas observa-se uma dilatação inicial que cresce uniformemente até cerca dos 570 °C, quando ocorre outra dilatação mais acentuada que está associada à presença de sílica livre e sua inversão polimórfica aos 573 °C. Acima dos 900 °C começa a ocorrer uma retração correspondente ao início da sinterização com presença de fase líquida (líquido eutético) destas pastas. No caso da amostra LR, esta retração ocorre ligeiramente antes da amostra NR. A sinterização precoce da amostra LR está associada à presença do “aditivo light” em sua composição.

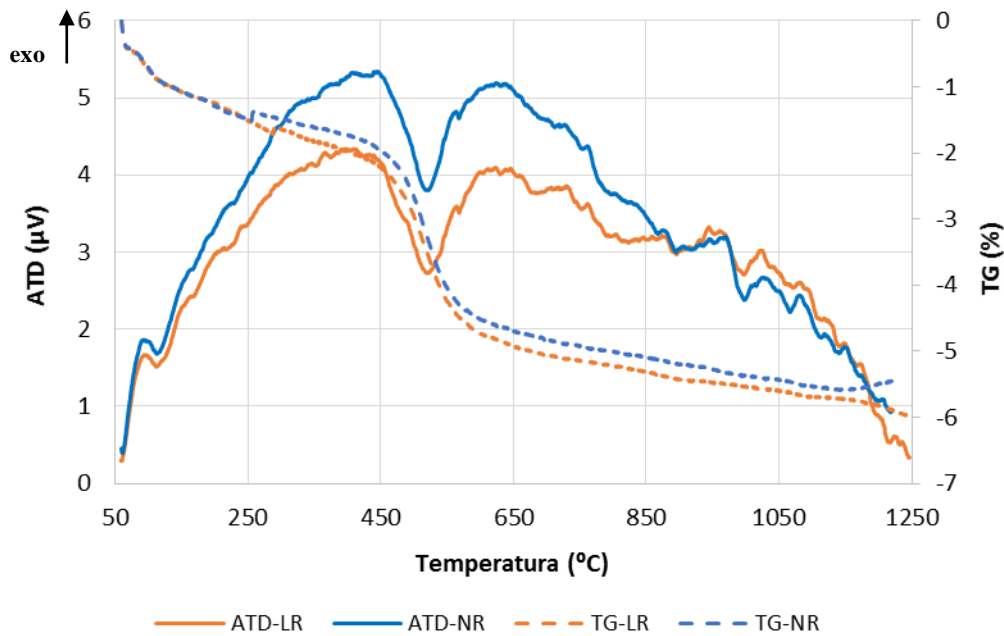


Figura 25 - Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG) das composições NR e LR.

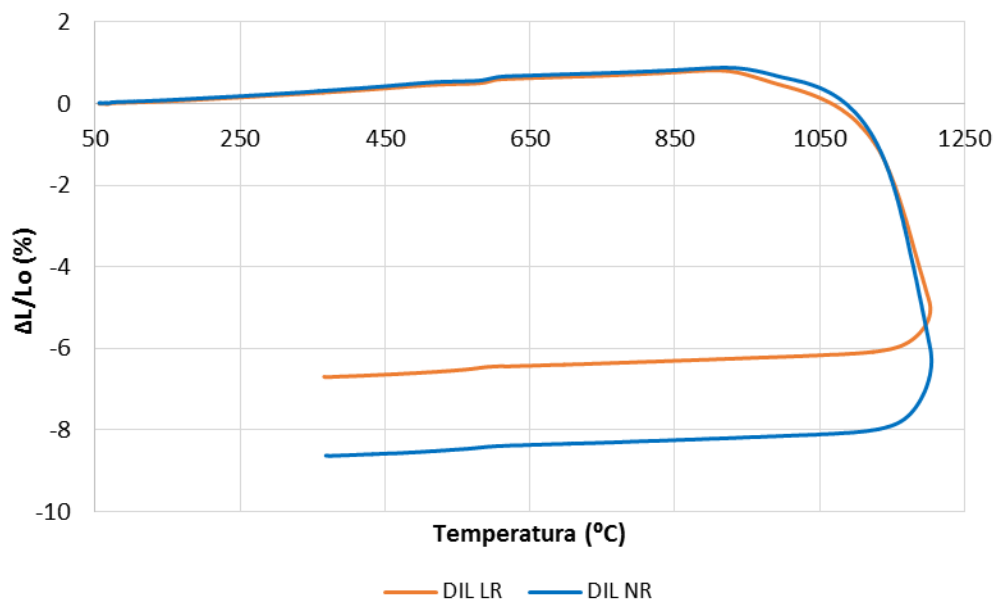


Figura 26 - Análise dilatométrica (DIL) das composições NR e LR. A sinterização precoce da amostra LR está associada à presença do “aditivo light” em sua composição.

- “Pasta light com adição de dióxido de titânio” (L-T)

As análises térmicas dos pós micronizados das composições L-T (99%), ou seja, as produzidas a partir da utilização do dióxido de titânio mais puro (99%), encontram-se representadas nas **Figuras 27 e 28**.

As amostras L-T (99%) apresentam igualmente um pico endotérmico entre 100 e 200 °C na curva da ATD, acompanhado por perda de massa na TG, correspondentes a perda de água livre (de humidade e água adsorvida) (**Figura 27**) [65].

O pico endotérmico entre os 400 e 600 °C, acompanhado por uma perda de massa mais acentuada, corresponde à desidroxilação dos minerais argilosos (saída de água estrutural) [36, 70, 71]. Tais picos tornam-se menos definidos com o aumento da percentagem de dióxido de titânio, sobretudo na composição com maior percentagem deste, L-30T (99%). Isto pode ser devido ao fato de que à medida que se introduz o dióxido de titânio diminui-se proporcionalmente a quantidade de minerais argilosos na composição.

Outras reações, porém de carácter exotérmico, ocorrem acima dos 900 °C, representando a formação de novas fases cristalinas (ex. formação da espinela e posterior nucleação da mulite) [36, 70, 71].

Na dilatometria das amostras L-T (99%), representadas na **Figura 28**, observa-se também a leve dilatação que esta associada a presença de sílica livre e sua inversão polimórfica aos 573 °C. Contudo, com a introdução do dióxido de titânio na composição da “pasta light”, a retração correspondente ao início da sinterização em presença de fase líquida ocorre a temperaturas mais baixas. Este resultado constitui a primeira indicação de que a adição do dióxido de titânio contribui para uma redução na temperatura em que o líquido eutético se forma e por conseguinte deverá corresponder a uma densificação do corpo cerâmico a mais baixas temperaturas. Este resultado está em acordo com os resultados referidos na literatura, onde a adição de titânia em corpos porcelânicos leva a um aumento da densidade destes a mais baixas temperaturas [61].

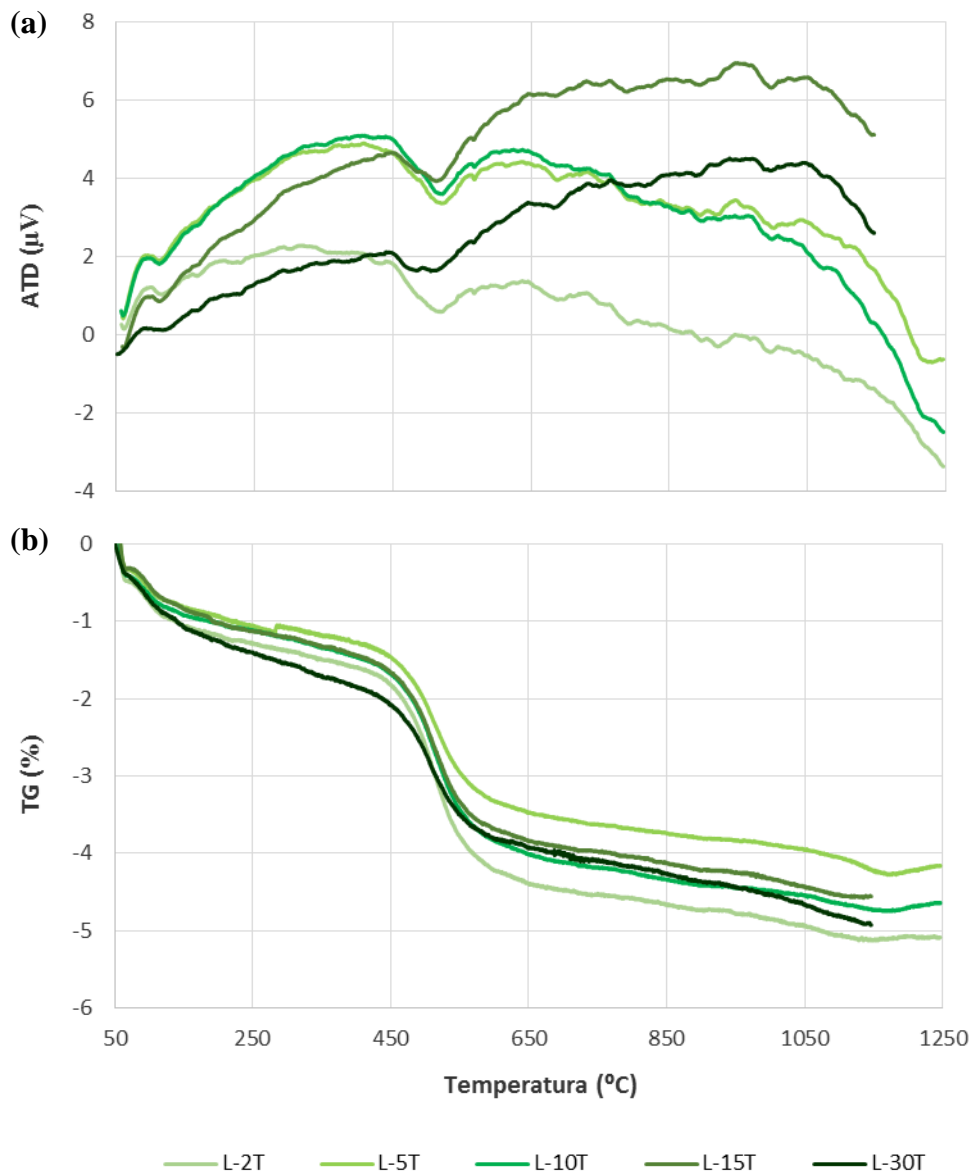


Figura 27 - Análise térmica (a) diferencial (ATD) e (b) termogravimetria (TG) das composições L-T (99%), produzidas a partir da utilização do dióxido de titânio mais puro (99%).

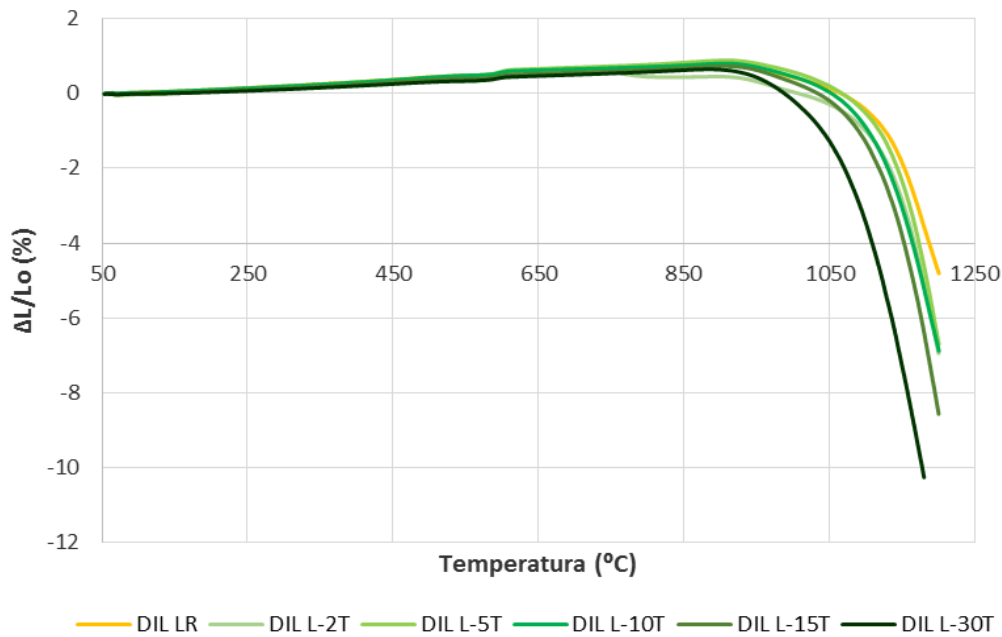


Figura 28 - Análise dilatométrica (DIL) das composições L-T (99%), produzidas a partir da utilização do dióxido de titânio mais puro (99%), e da composição LR.

4.2.3. Resistência mecânica dos provetes em cru

Realizou-se a resistência à flexão dos provetes em cru a fim de analisar a influência do “aditivo light” na resistência mecânica em cru destes. O gráfico do módulo de rutura em cru em função da percentagem de dióxido de titânio mais puro (99%), para composições produzidas com e sem o “aditivo light”, encontra-se representado na **Figura 29**, assim como os respetivos erros estatísticos na **Tabela 10**.

Como é possível observar, a composição NR (0% de TiO_2 , sem aditivo) apresenta um módulo de rutura em cru de $2,71 N/mm^2$, enquanto a composição LR (0% de TiO_2 , com aditivo) de $4,05 N/mm^2$, ou seja, o “aditivo light” é responsável por um aumento de 49,45% na resistência mecânica em cru. Isto porque, este tipo de aditivo permite a formação de pontes orgânicas entre as partículas, que após a evaporação da água propicia uma adesão forte, também atua como lubrificante e decompõe-se a baixas temperaturas[72]. Por este motivo, já é utilizado pela Revigrés na produção dos pavimentos de baixa espessura, assegurando o adequado transporte por todas as etapas de processamento.

No que se refere as novas composições L-T (99%), a adição do “aditivo light” mostra-se também eficiente, sendo necessária sua utilização nestas novas formulações.

No entanto acima dos 15% de TiO_2 ocorre uma elevada redução na resistência mecânica em cru. Isto pode dever-se à redução excessiva na granulometria do pó destas composições para as correntes condições de prensagem, acabando por afetar a sua resistência mecânica em cru [27].

Logo, no que se refere a resistência mecânica em cru, as composições mais interessantes para a produção do pavimento de baixa espessura, usando as atuais condições de prensagem, seriam a L-2T, 5T e 10T (99%). Sendo que a composição L-2T é a que apresenta maior resistência mecânica em cru ($4,24 \text{ N/mm}^2$), seguida da L-5T ($3,53 \text{ N/mm}^2$) e da L-10T ($3,24 \text{ N/mm}^2$).

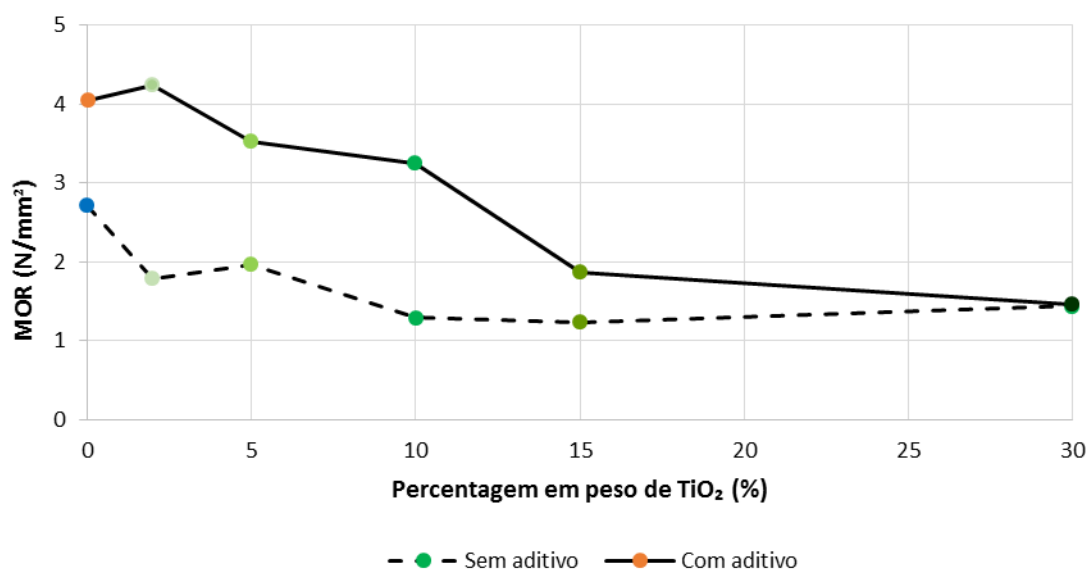


Figura 29 - Módulo de rutura (em cru) em função da percentagem de dióxido de titânio mais puro (99%), para composições produzidas com e sem o “aditivo light”.

Tabela 10 - Valores médios do módulo de rutura (em cru) em função da percentagem de dióxido de titânio mais puro (99%), para composições produzidas com e sem o “aditivo light”. E os respetivos erros estatísticos.

Amostra	Módulo de rutura (N/mm^2)	
	sem “aditivo light”	com “aditivo light”
0% TiO_2	$2,71 \pm 0,21$	$4,05 \pm 0,40$
2 % TiO_2	$1,78 \pm 0,17$	$4,24 \pm 0,13$
5 % TiO_2	$1,96 \pm 0,03$	$3,53 \pm 0,24$
10% TiO_2	$1,29 \pm 0,05$	$3,24 \pm 0,19$
15% TiO_2	$1,24 \pm 0,03$	$1,87 \pm 0,04$
30% TiO_2	$1,44 \pm 0,15$	$1,46 \pm 0,08$

4.3. Caracterização das pastas sinterizadas

4.3.1. Resistência mecânica e curvas de gresificação

- “Pasta neutra” (NR) e “pasta light” (LR)

Também a fim de entender a influência do “aditivo light” na resistência mecânica dos provetes sinterizados, cozeram-se a três diferentes temperaturas (1150, 1210 e 1250 °C) e avaliaram-se as respectivas resistências à flexão.

Na **Figura 30** encontram-se representados o módulo de rutura (MOR) e a carga de rutura (CR) dos provetes NR (“pasta neutra”) e LR (“pasta light”) em função da temperatura. Na **Figura 31** encontram-se representadas as curvas de gresificação (percentagem de absorção de água e de retração linear em função da temperatura). Por fim, na **Tabela 11** é feita a compilação destes resultados, bem como indicada a perda ao rubro, a densidade e a porosidade aparente.

Aos 1150 °C é possível verificar que os provetes de ambas as pastas não encontram-se devidamente sinterizados, pois apresentam absorções de água ainda elevadas (6,13% para NR e 3,88% para LR), e retrações lineares (4,52% para NR e 4,58 para LR) e resistências à flexão ainda baixa (26,95 N/mm² para NR e 32,51 N/mm²). No entanto, os provetes LR apresentam uma absorção de água menor, e uma retração linear e resistência à flexão superiores aos da composição NR, isto porque o “aditivo light” (como já verificado anteriormente nas análises térmicas) é responsável por antecipar o processo de sinterização, proporcionando desta forma uma maior resistência mecânica a temperaturas mais baixas. No entanto, a temperaturas mais elevadas este mostra-se prejudicial, reduzindo a resistência à flexão e carga de rutura do material, como ocorre aos 1210 e 1250 °C.

Dentro das três temperaturas estudadas, 1210 °C é a temperatura mais adequada para sinterizar os provetes produzidos tanto com NR, como com LR, uma vez que é a temperatura onde se verifica o maior módulo de rutura (52,46 N/mm² para NR e 42,36 N/mm² para LR), a maior carga de rutura (1199,91 N para NR e 953,22 N para LR e), a menor absorção de água (0,07 % para NR e 0,11 para LR), a maior retração linear (6,49% para NR 5,88% para LR) e a maior densidade (2,39 para NR e 2,28 para LR), para estas composições. Sendo portanto, esta a temperatura mais adequada para que haja

o ideal desenvolvimento de fase vítrea e o transporte mássico necessário para a densificação correta destas composições [12].

A 1210 °C os provetes NR e LR encontram-se de acordo com a norma EN 14411/ISO 13006 para esta classe de material (grupo BIa), ou seja, apresentam uma absorção de água <0,5%, um módulo de rutura ≥ 35 N/mm² e uma carga de rutura ≥ 700 N (para uma espessura $\leq 7,5$ mm) [6].

No entanto, apesar de 1210 °C ser a temperatura mais adequada, a composição LR apresenta uma resistência à flexão inferior o da composição NR, isto deve-se a alguns fatores, tais como: sua menor densidade aparente e retração linear, maior absorção de água e porosidade aparente e menor perda ao rubro. Uma vez que, como já discutido anteriormente, o aditivo antecipa o processo de densificação, a formação de fase líquida inicia-se a uma temperatura mais baixa. Esta fase líquida pode ser responsável por “vedar” a superfície do material a uma temperatura relativamente baixa no processo de maturação do corpo cerâmico, não permitindo a libertação de gases (provenientes da decomposição das matérias-primas), levando desta forma à fragilização da microestrutura do material.

É de realçar também, que o valor médio dos módulos de ruturas obtidos neste estudo (sinterizados na mufla laboratorial a 1210 °C), não estão longe dos obtidos no ensaio de resistência à flexão dos pavimentos sinterizados no forno industrial (patamar máximo de cozedura a cerca de 1210 °C). Estes valores foram de 54,07 e de 42,66 N/mm², para o pavimento de espessura normal e de baixa espessura, respetivamente.

A resistência à flexão das composições NR e LR volta a diminuir quando sinterizadas a 1250 °C, levando a sobrecozedura destas, responsável pela diminuição da retração linear, devido a expansão gerada pelos gases aprisionados no corpo vitrificado, bem como ao aumento ligeiro da porosidade e da absorção de água, e diminuição da densidade. O excesso de fase vítrea desenvolvido a esta temperatura é responsável também pela deformação dos provetes sinterizados.

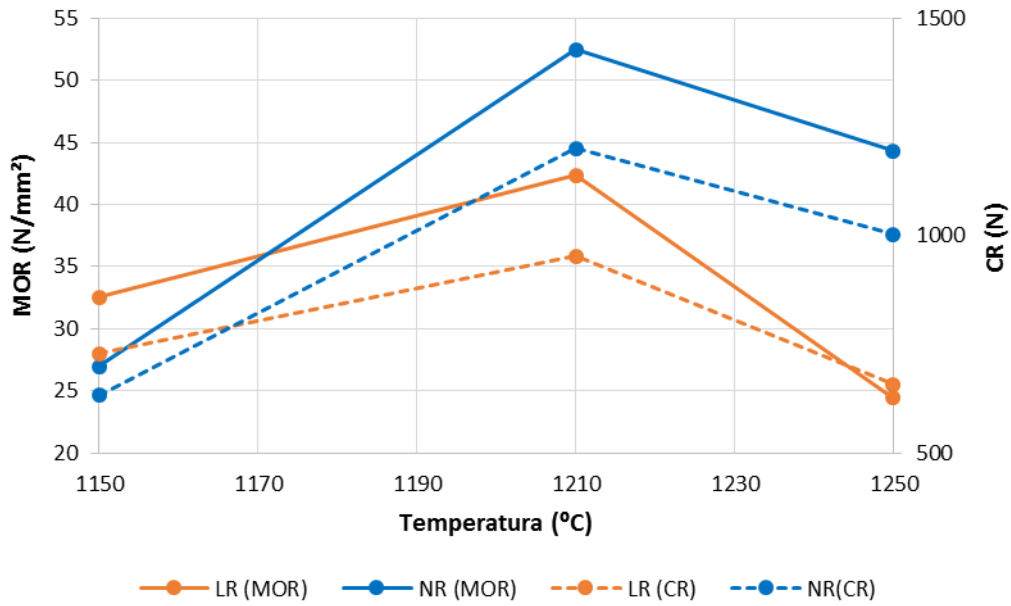


Figura 30 - Módulo de rutura (MOR) e carga de rutura (CR) das composições NR e LR em função da temperatura.

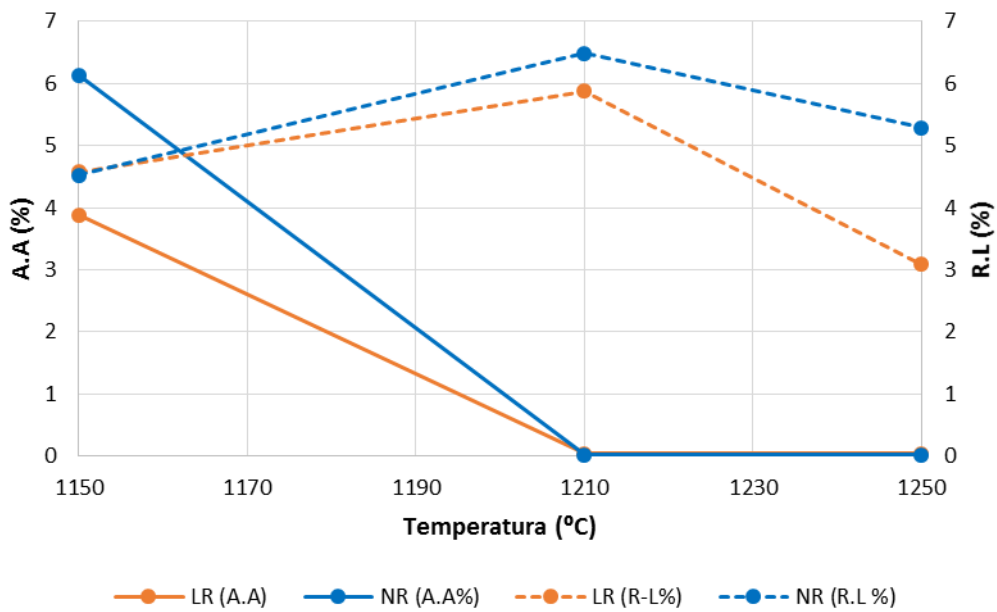


Figura 31 - Curva de gresificação das composições NR e LR.

Tabela 11 - Parâmetros médios das composições NR e LR sinterizadas a 1150, 1210 e 1250 °C.

T (°C)	Amostras	P (%)	ρ	A.A%	R.L (%)	P.R (%)	CR (N)	MOR (N/mm ²)
1150	LR	8,69	2,24	3,88	4,58	3,73	728,89	32,51 ± 1,05
	NR	13,25	2,16	6,13	4,52	3,99	631,99	26,95 ± 1,48
1210	LR	0,11	2,28	0,04	5,88	3,79	953,22	42,36 ± 1,87
	NR	0,07	2,39	0,02	6,49	4,04	1199,91	52,46 ± 1,93
1250	LR	0,06	2,03	0,05	3,09	3,86	657,76	24,41 ± 3,62
	NR	0,04	2,21	0,02	5,29	3,97	1003,08	44,30 ± 1,54

- **“Pasta light com adição de dióxido de titânio” (L-T)**

A resistência à flexão das novas composições, L-T (99%) e L-T (98,5%), ou seja, as produzidas a partir do dióxido de titânio mais puro (99%) e menos puro (98,5%), também foram determinadas. A fim de serem comparadas aos valores obtidos pela atual composição LR (utilizada na empresa Revigrés para produzir os porcelanatos técnicos de baixa espessura). Estes valores encontram-se representados na **Figura 32 e 34**, respetivamente. As curvas de gresificação destas composições estão representadas nas **Figuras 33 e 35**, respetivamente. Na **Tabela 12** é feita a compilação destes resultados, bem como as perdas ao rubro, as densidades e as porosidades aparente.

Para o caso do TiO₂ de elevada pureza (99%), como mostrou claramente as análises dilatométrica (**Figura 28**), a adição de dióxido de titânio torna as composições L-T (99%) menos refratárias do que a composição LR, sendo assim necessário reduzir a temperatura de sinterização. Deste modo, a temperatura de 1210 °C utilizada para sinterizar as pastas da Revigrés, mostrou-se demasiadamente elevada para as novas composições L-T (99%), optando-se então por se estudarem temperaturas mais baixas como 1190, 1170 e 1150 °C, a fim de se alcançarem os melhores valores de resistência mecânica.

Os maiores módulos de rutura e as maiores cargas de rutura, para todas as composições L-T (99%), foram atingidos aos 1170 °C (**Figura 32 e Tabela 12**). Todas estas, inclusive a pasta com menor percentagem de titânia (2%), apresentaram nesta temperatura valores médios de resistência à flexão superiores ao valor médio obtido com a composição LR aos 1210 °C (42,36 ± 1,87 N/mm² e 953,22 N).

Estas também apresentaram densidades superiores a LR (2,23), para além de sofrerem maiores retrações lineares, como mostra a **Tabela 12**. O aumento da percentagem de TiO₂ na composição destas pastas leva a um aumento nas retrações

lineares, tal fator pode estar relacionado, tanto a um aumento na taxa de reatividade, bem como a formação de uma fase vítrea menos viscosa [61].

Como já discutido anteriormente, as composições que apresentaram melhores resistências mecânicas em cru foram a L-2T, 5T e 10T (99%), para o dióxido de titânio mais puro. Estas mesmas revelaram-se mais vantajosas relativamente a composição LR, pois para além de uma redução de 40 °C na temperatura de cozedura, também levaram ao aumento da resistência mecânica em cozido; com um aumento de 15%, 29% e 40% no módulo de rutura e de 19%, 30% e 40% na carga; como mostra a **Figura 32**.

No que diz respeito à absorção de água, todas estas se encontra dentro da norma ISO 13006, com valores inferiores a 0,5%, sendo que a composição L-10T é a que apresenta a menor absorção de água (0,08%) e a maior retração linear (8,65%), como mostra a curva de gresificação na **Figura 33**.

A composição L-30T foi a que apresentou o maior valor médio de resistência à flexão aos 1170 °C (MOR = 63,48 N/mm² e CR = 1342,37 N), contribuindo para um aumento de 50% no módulo de rutura e de 41% na carga de rutura, como mostra a **Tabela 12**, o que é um aumento substancial. Esta também possui uma baixa absorção (0,01%) estando conforme com a norma. No entanto sofre elevada retração linear (12,3%), e como já visto anteriormente, possui a menor resistência mecânica em cru. Tais fatores são explicados por sua granulometria reduzida, tornando-se portanto menos viável sua aplicação na produção do porcelanato de baixa espessura. Assim, se esta composição for selecionada para posterior industrialização necessita provavelmente de ajustes em termos de granulometria da pasta.

Logo, no que se refere a resistência mecânica em cozido, a nova composição L-T (99%) permitiu que se alcançasse o objetivo, aumentando o módulo de rutura para valores iguais ou superiores aos 55 N/mm², sobretudo com a composição L-10T (59,51 N/mm²).

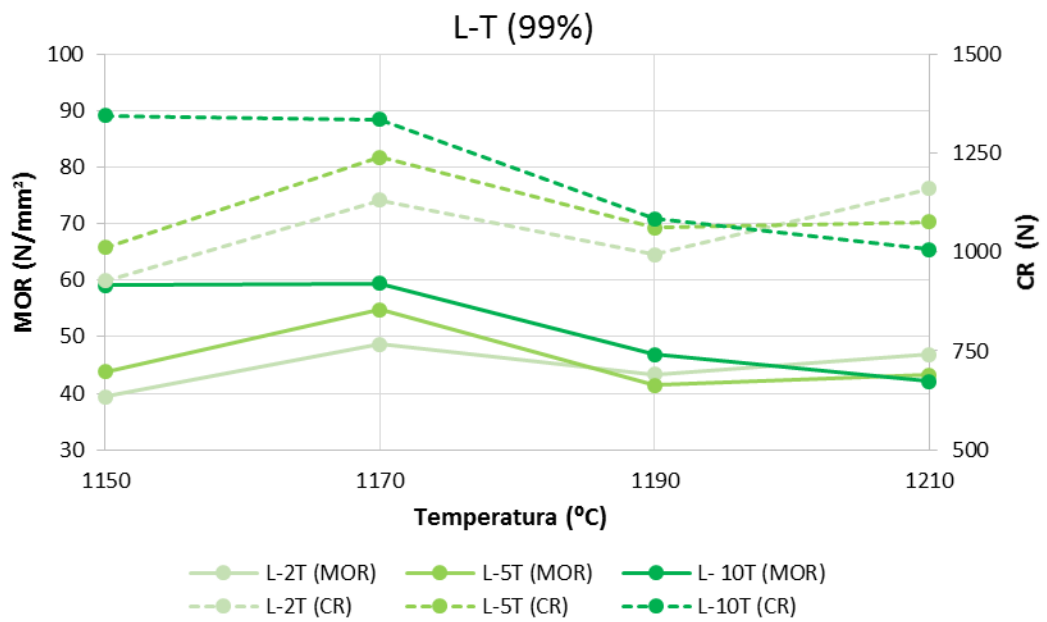


Figura 32 - Módulo de ruptura (MOR) e carga de ruptura (CR) das composições L-T (99%) em função da temperatura.

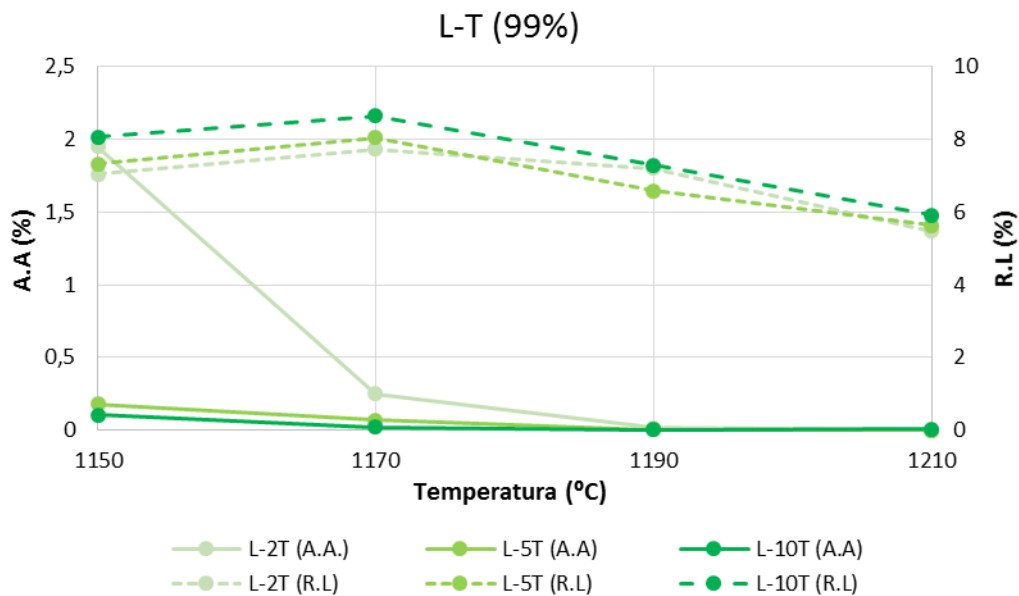


Figura 33 - Curva de gresificação das composições L-T (99%).

Em paralelo ao estudo com o dióxido de titânio de maior pureza (99%), realizou-se um estudo com um dióxido de titânio de outra marca e menos puro (98,5%). Assim como nas composições L-T (99%), as maiores resistências à flexão para todas as composições L-T (98,5%) foram atingidas aos 1170 °C (**Figura 34 e Tabela 12**).

As composições L-2T, 5T e 10T produzidas com o TiO₂ (98,5%) menos puro, não apresentam valores de resistência à flexão tão elevados como os observados com o TiO₂ (99%) mais puro. Mesmo a composição L-10T (98,5%), sendo destas a que apresentou o maior valor médio de resistência à flexão, contribui apenas para um aumento de 6% e de 2%, no módulo de rutura e na carga de rutura, respetivamente (**Figura 34**). No que se refere a curva de gresificação, **Figura 35**, a composição L-2T (98,5%) já apresenta uma absorção de água superior a aceite pela norma, enquanto a L-5T e 10T encontram-se conforme.

Os valores de resistência à flexão das pastas com o TiO₂ (98,5%) menos puro só atingem valores mais elevados para 15 e 30%, como mostra a **Tabela 12**. Estas contribuíram para um aumento no módulo de rutura de 31% e 47%, e na carga de rutura de 34 e 41%, respetivamente. Apesar de estarem também conforme a norma, no que se refere a absorção de água, tais composições também sofreram elevadas retrações lineares, 10% e 12,4%, respetivamente.

As diferenças observadas entre o comportamento de pastas com TiO₂ mais puro e menos puro pensa-se estarem relacionadas com as diferenças morfológicas e de composição química entre estes dois precursores.

Com este estudo, torna-se evidente a importância da pureza e morfologia de um material, como é o caso do dióxido de titânio. E como apenas uma diferença de 0,05% na pureza pode afetar sua contribuição na melhoria das propriedades mecânicas, necessitando desta forma de quantidades mais elevadas de TiO₂ menos puro, para que se atinjam valores equivalentes de resistência mecânica ao dos sinterizado com o TiO₂ mais puro.

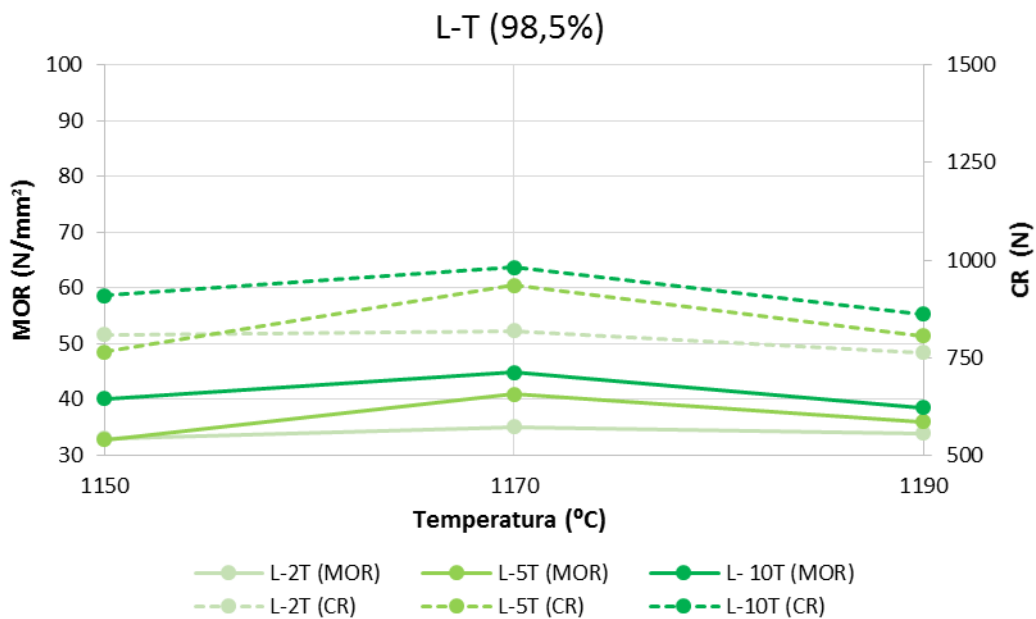


Figura 34 - Módulo de ruptura (MOR) e carga de ruptura (CR) das composições L-T (98,5%) em função da temperatura.

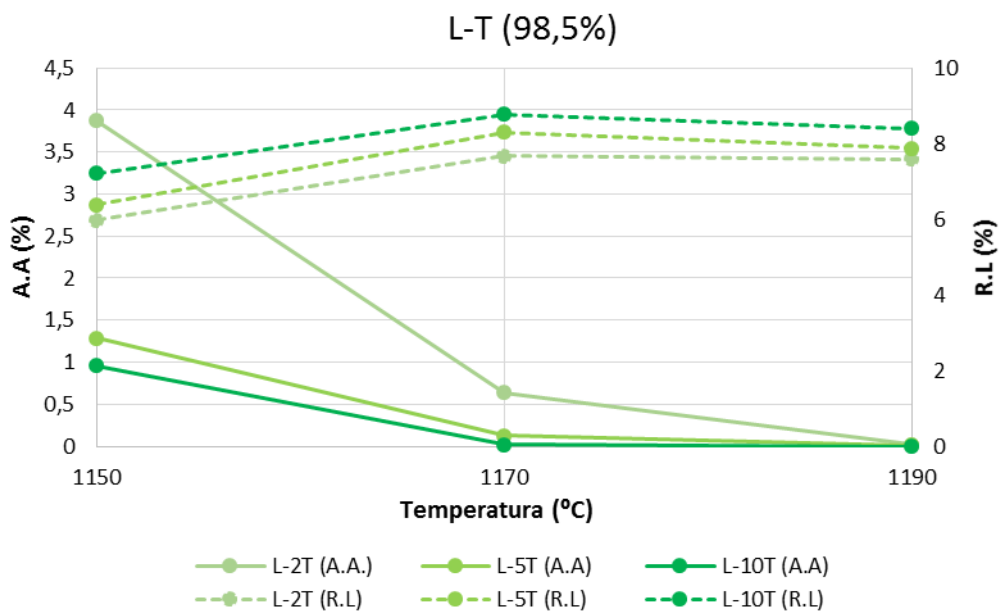


Figura 35 - Curva de gresificação das composições L-T (98,5%).

Tabela 12 - Parâmetros médios das composições L-T (99%) e L-T (98,5%) sinterizadas a 1150, 1170, 1190 e 1210 °C.

		TiO ₂ (99%)						
T (°C)	Amostras	P(%)	ρ	A.A%	R.L(%)	P.R (%)	CR (N)	MOR (N/mm ²)
1150	L-2T	4,50	2,33	1,95	7,04	3,53	926,80	39,37 ± 0,58
	L-5T	2,50	2,39	0,72	7,32	3,40	1011,19	43,82 ± 1,36
	L-10T	1,03	2,47	0,42	8,06	3,31	1345,42	59,07 ± 0,40
	L-15T	3,50	2,31	1,51	8,30	3,17	991,48	44,26 ± 0,98
	L-30T	1,18	2,69	0,44	11,26	2,70	1368,01	61,59 ± 3,18
1170	L-2T	0,96	2,39	0,25	7,73	3,55	1130,76	48,72 ± 2,41
	L-5T	0,56	2,42	0,28	8,04	3,39	1239,94	54,85 ± 1,14
	L-10T	0,19	2,48	0,08	8,65	3,25	1335,51	59,51 ± 1,12
	L-15T	0,03	3,06	0,01	9,19	3,16	1027,86	47,78 ± 0,63
	L-30T	0,02	2,44	0,01	12,30	2,99	1342,37	63,48 ± 1,99
1190	L-2T	0,04	2,39	0,02	7,20	3,67	994,34	43,35 ± 0,96
	L-5T	0,04	2,16	0,02	6,58	3,33	1061,70	41,461 ± 0,74
	L-10T	0,02	2,44	0,01	7,28	3,47	1084,50	46,87 ± 0,53
1210	L-2T	0,00	2,29	0,00	5,48	3,66	1160,68	46,89 ± 1,68
	L-5T	0,00	2,16	0,00	5,64	3,18	1075,49	43,19 ± 0,03
	L-10T	0,07	2,32	0,03	5,91	3,71	1006,33	42,10 ± 1,33
		TiO ₂ (98,5%)						
T (°C)	Amostras	P(%)	ρ	A.A%	R.L(%)	P.R (%)	CR (N)	MOR (N/mm ²)
1150	L-2T	8,60	2,25	3,88	5,99	3,54	809,54	33,01 ± 2,13
	L-5T	6,60	2,31	2,86	6,39	3,44	764,60	32,73 ± 2,95
	L-10T	5,04	2,38	2,12	7,21	3,29	909,45	40,16 ± 3,38
	L-15T	4,88	2,43	2,02	8,64	3,21	1098,04	46,66 ± 2,21
	L-30T	4,23	2,61	1,63	10,65	2,81	1047,16	46,39 ± 1,68
1170	L-2T	1,49	2,37	0,64	7,68	3,57	818,65	35,10 ± 4,33
	L-5T	0,67	2,42	0,28	8,31	3,47	934,46	40,91 ± 3,01
	L-10T	0,11	2,50	0,04	8,78	3,34	981,73	44,80 ± 3,33
	L-15T	0,07	2,55	0,03	10,01	3,23	1281,84	55,31 ± 2,78
	L-30T	0,12	2,64	0,04	12,37	2,66	1347,76	62,11 ± 2,05
1190	L-2T	0,05	2,40	0,02	7,60	3,59	763,58	33,93 ± 1,42
	L-5T	0,07	2,16	0,03	7,88	3,42	806,29	35,96 ± 3,29
	L-10T	0,00	0,00	0,00	8,41	3,35	861,01	38,57 ± 2,30

4.3.2. Colorimetria

No que diz respeito à cor, é possível verificar na **Tabela 13** as coordenadas Lab dos provetes NR (“pasta neutra”) e LR (“pasta light”) sinterizados a 1210 °C. E na **Tabela 14** dos provetes L-T (98,5%) e L-T (99%) sinterizados a 1170 °C.

Este parâmetro é importante no que se refere a pigmentação das pastas, sendo que pastas mais brancas tornam-se mais interessantes e de maior valor acrescentado, uma vez que permitem um maior rendimento da cor proporcionada pelo pigmento, reduzindo desta forma os custos associados à cor.

Os provetes da pasta NR e os da LR sinterizados a 1210 °C apresentam cores semelhantes, visto que as coordenadas Lab são muito próximas. Ambas apresentam uma coloração clara, uma vez que o L* aproxima-se mais do branco (100), e cromaticidade na direção do vermelho (com a* positivo) e do amarelo (com b* positivo), como mostra a **Tabela 13**. A cor destes provetes encontra-se de acordo com os valores obtidos pelos porcelanatos produzidos na empresa Revigrés.

A introdução do dióxido de titânio à pasta LR permitiu um aumento significativo na coordenada L*, aumentando desta forma a brancura dos provetes sinterizados a 1170 °C com estas pastas, como indica a **Tabela 14**. Esta coordenada apresenta um aumento gradual à medida que se aumenta a percentagem de TiO₂ na composição, explicado pelo poder branqueador do dióxido de titânio; o que justifica claramente que seja muito utilizado na indústria de pigmentos brancos; apresenta elevado índice de refração (2,6), com comprimento de onda de absorção de 365 nm [52-54].

Sem dúvida, o responsável pelos provetes com os maiores valores da coordenada L* é o dióxido de titânio mais puro (99%), bem como pelos menores valores da coordenada a* e b*. Por ser mais puro, a quantidade de impurezas em sua composição é menor, sobretudo no que se refere ao óxido de ferro, reduzindo assim probabilidade de oxidação deste elemento responsável por colorações castanho/ avermelhadas.

Para além das favoráveis resistências mecânicas, as composições L-5T (99%) e L-10T (99%) são as que apresentam melhores coordenadas Lab, pois possuem uma brancura mais elevada que a observada na composição LR, e ainda menor cromaticidade na direção do vermelho (com a* positivo) e do amarelo (com b* positivo) que as restantes L-T.

Tabela 13 - Lab das composições NR e LR sinterizadas a 1210 °C.

T (°C)	Coordenadas	NR	LR
		1210	L*
	a*	+2,32	+2,11
	b*	+12,15	+12,56

Tabela 14 - Lab das composições L-T (98,5%) e L-T (99%) sinterizadas a 1170 °C.

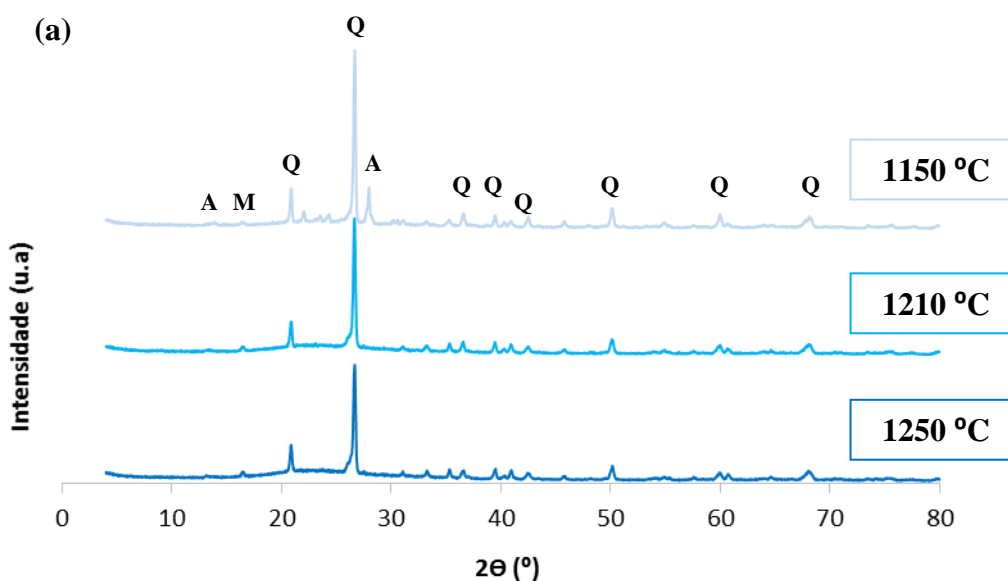
T (°C)	Coordenadas	TiO ₂ (98,5%)					TiO ₂ (99%)				
		L-2T	L-5T	L-10T	L-15T	L-30T	L-2T	L-5T	L-10T	L-15T	L-30T
1170	L*	77,76	79,92	83,06	82,92	83,18	80,24	84,04	86,33	87,28	86,22
	a*	+2	+1,55	+1,50	+2,62	+4,45	+1,10	+0,68	+0,52	+1,78	+3,31
	b*	+16,23	+17,40	+16,75	+18,17	+19,73	+14,08	+12,23	+11,68	+13,34	+16,09

4.3.3. Difração de raios X (DRX)

- “Pasta neutra” (NR) e “pasta light” (LR)

Nas **Figuras 36 (a) e (b)** encontram-se as fases cristalinas presentes nos difratogramas das composições NR (“pasta neutra”) e LR (“pasta light”) sinterizadas a 1150, 1210 e 1250 °C, respetivamente.

Verifica-se que ambas as composições sinterizadas a 1150 °C possuem como fases cristalinas a albite (feldspato sódico), a mulite e o quartzo. Com o aumento da temperatura de cozedura, estas passam a possuir apenas quartzo e mulite, isto porque o aumento de temperatura permite que o restante do feldspato sódico que não fundiu, funda e comece a fazer parte da matriz vítrea, ajudando desta forma no processo de densificação e no crescimento dos cristais de mulite [12].



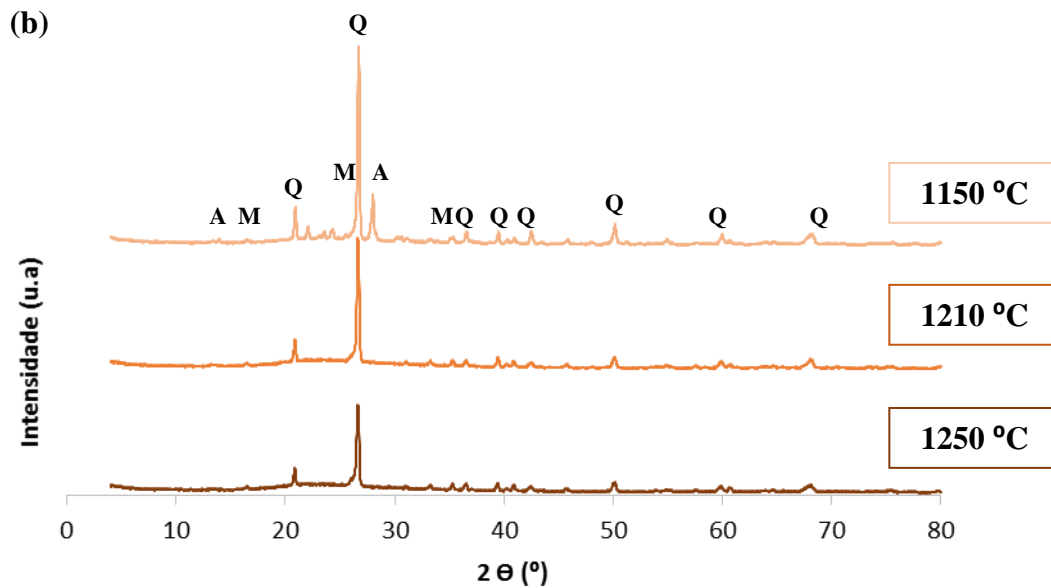


Figura 36 - Difratoograma de raios X das composições NR (a) e LR (b) sinterizadas a 1150, 1210 e 1250 ° C. Onde A = albite, M = mulite e Q = quartzo.

- “Pasta light com adição de dióxido de titânio” (L-T)

Uma vez que a 1170 °C se atingiram melhores resistências mecânicas com as composições L-T (99%), as produzidas partir da utilização do dióxido de titânio mais puro (99%), optou-se por analisar as fases cristalinas desenvolvidas nestas, como mostra o difratograma da **Figura 37**.

A partir do difratograma é possível verificar que o quartzo, a mulite e a albite estão presentes em todas as composições L-T (99%). O feldspato sódico, que inicia a sua fusão a cerca de 1100 °C [16], ainda está presente nestas composições não sendo capaz de fundir completamente aos 1170 °C, ao contrário do que ocorre com a composição LR sinterizada a 1210 °C.

Como era de se esperar, deteta-se no difratograma a presença de anatase (TiO_2) em todas as composições, a forma metastável deste óxido, que foi introduzida nas formulações iniciais destas pastas. A transformação da anátase em rutilo, sua forma estável, só é detetada para as composições L-15 e 30T (99%).

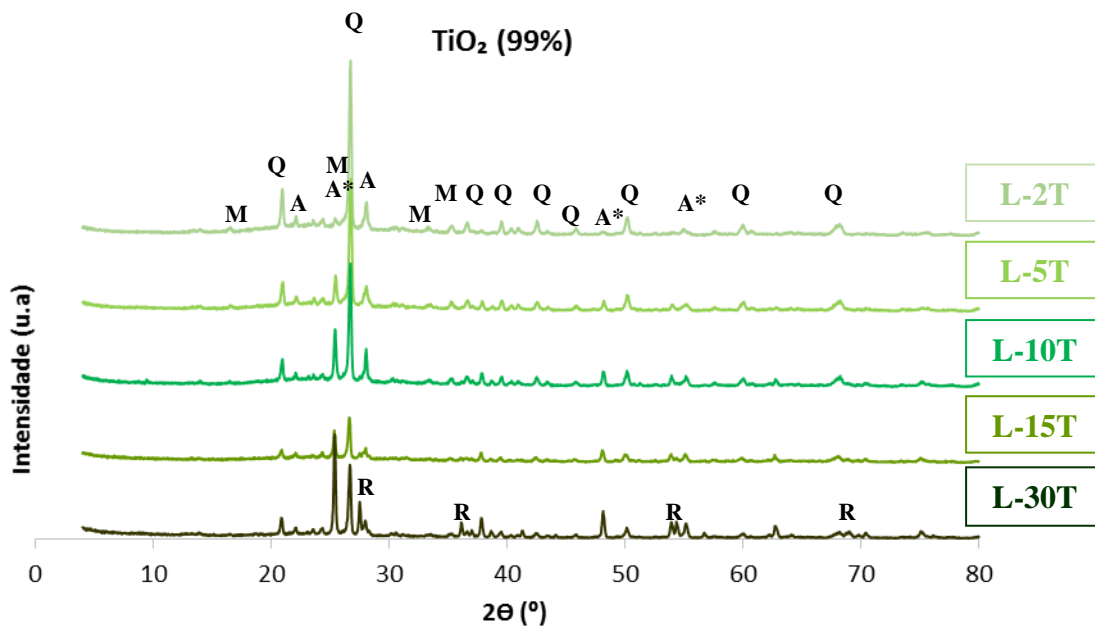


Figura 37 - Difratoograma de raios X das composições L-T (99%) sinterizadas a 1170 °C. Onde A = albite, M = mulite, Q = quartzo, A* = anatase, R = rutilo.

4.3.4. Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

- “Pasta neutra” (NR) e “pasta light” (LR)

É possível verificar nas **Figuras 38 e 39** as micrografias de SEM da superfície polida das amostras NR (“pasta neutra”) e LR (“pasta light”) sinterizadas a 1150 e 1210 °C, respetivamente.

A partir destas imagens confirma-se o que já foi discutido anteriormente, a 1150 °C a composição LR já apresenta uma microestrutura mais densificada que a composição NR, devido a ação do “aditivo light”, porém ambas ainda não se encontram devidamente densificadas.

No entanto, a 1210 °C, a temperatura em que se obtiveram as melhores resistências mecânicas, é possível verificar que estas composições possuem uma microestrutura típica de um grés porcelânico devidamente sinterizado, apresentando certa porosidade aberta e fechada (que durante a etapa de polimento aflora à superfície). [65, 73]. A porosidade aberta é constituída por poros finos e interconectados com forma irregular, enquanto a porosidade fechada é constituída por poros maiores, isolados e esféricos [65].

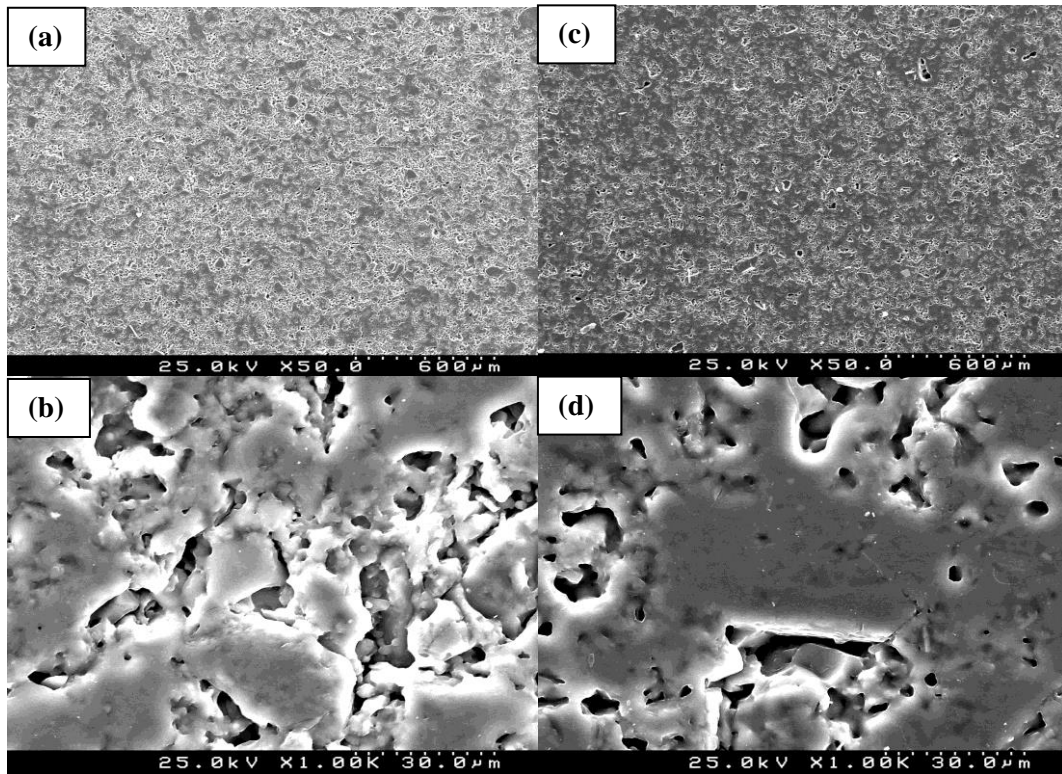


Figura 38 - Micrografias obtidas por SEM (duas ampliações) da superfície polida das amostras NR (a e b) e LR (c e d) sinterizadas a 1150 °C.

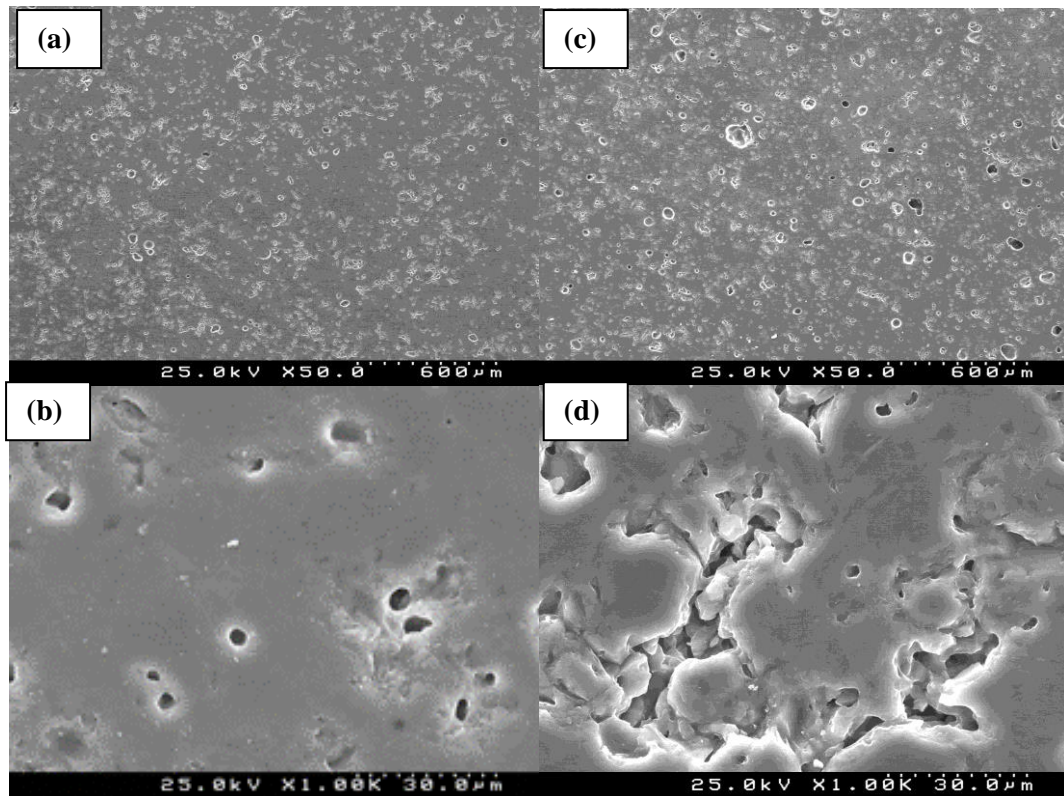


Figura 39 - Micrografias obtidas por SEM (duas ampliações) da superfície polida das amostras NR (a e b) e LR (c e d) sinterizadas a 1210 °C (b).

Na **Figura 40 e 41** é possível observar as imagens de SEM e os mapas de EDS da superfície atacada quimicamente das amostras NR e LR, respectivamente.

Os mapas de EDS revelam que as fases observadas na microestrutura destas amostras são coincidentes com as obtidas por DRX. Ambas possuem uma fase vítrea; rica sobretudo em sódio, proveniente do feldspato sódico (albite), esta encontra-se atacada quimicamente devido à ação do HF; partículas de quartzo que não reagiram e a nova fase cristalizada, a mulite [12].

Utilizando uma ampliação de 2 mil vezes no SEM, foi mais fácil observar zonas com mulite na amostra NR do que na amostra LR, como é possível verificar a partir da comparação entre as **Figuras 40 e 41**. Tal fator, pode estar associado ao fato da amostra NR possuir maior quantidade de mulite em sua microestrutura, e/ou possuir mais cristais de mulite com maior razão de aspecto (mulite secundária) do que a amostra LR. Visto que a única diferença entre estas composições é a adição ou não do “aditivo light”, provavelmente este seja o maior responsável pela inibição do crescimento dos cristais de mulite.

A maior quantidade de mulite, sobretudo de mulite secundária ($> 0,6 \mu\text{m}$), pode estar por trás da maior resistência mecânica apresentada pela amostra NR ($52,46 \text{ N/mm}^2$) em comparação com a amostra LR ($42,36 \text{ N/mm}^2$), bem como os outros fatores já discutidos anteriormente; maior densidade, retração linear, perda ao rubro e menor porosidade e absorção de água.

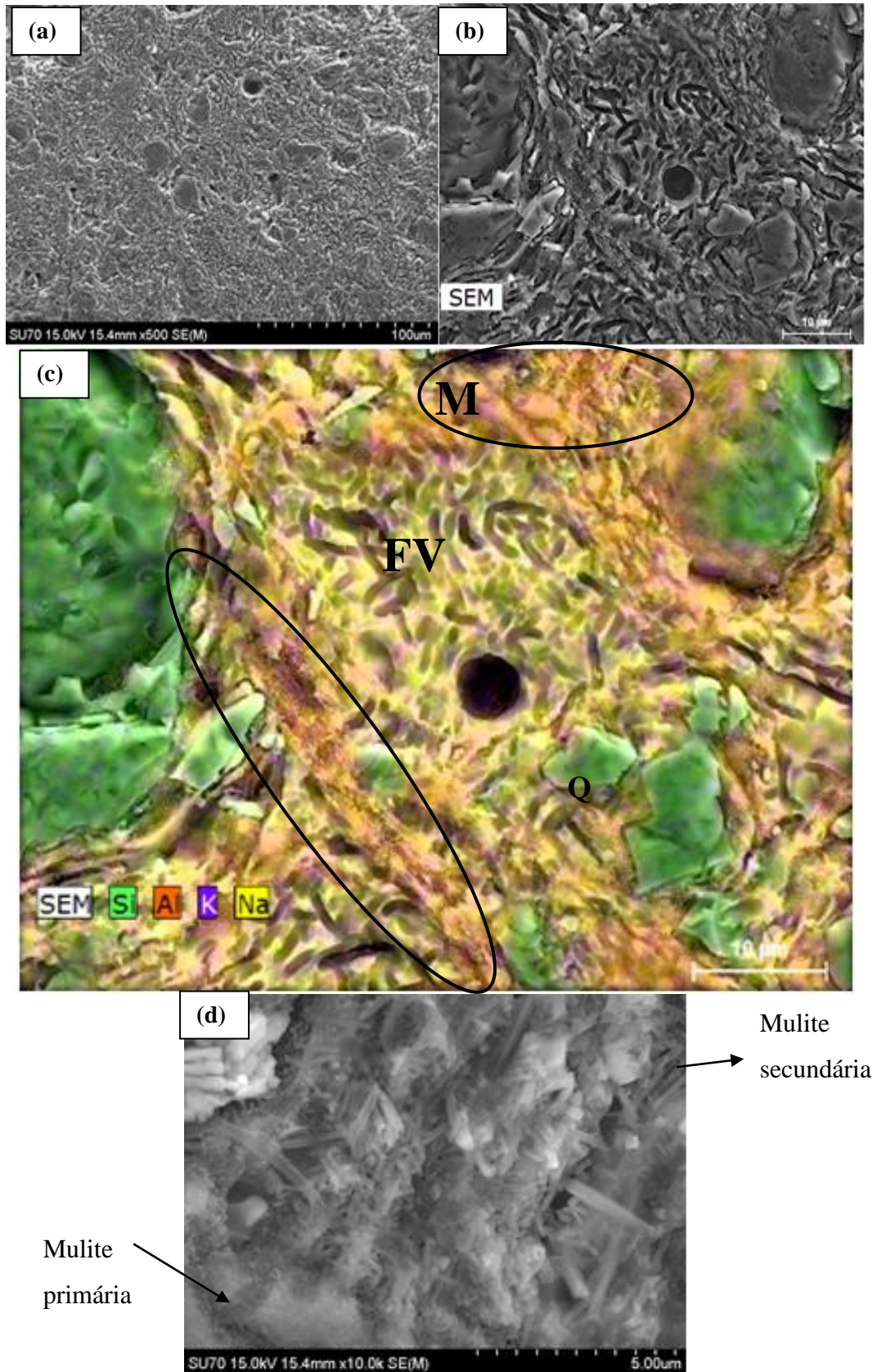


Figura 40 - Micrografias obtidas por SEM da amostra NR atacada quimicamente e sinterizadas a 1210 °C. (a) Ampliação de 500X, (b) ampliação de 2.000X, (c) mapa de EDS e (d) mulite (1ª e 2ª). Onde Q = quartzo, FV = fase vítrea, M = mulite.

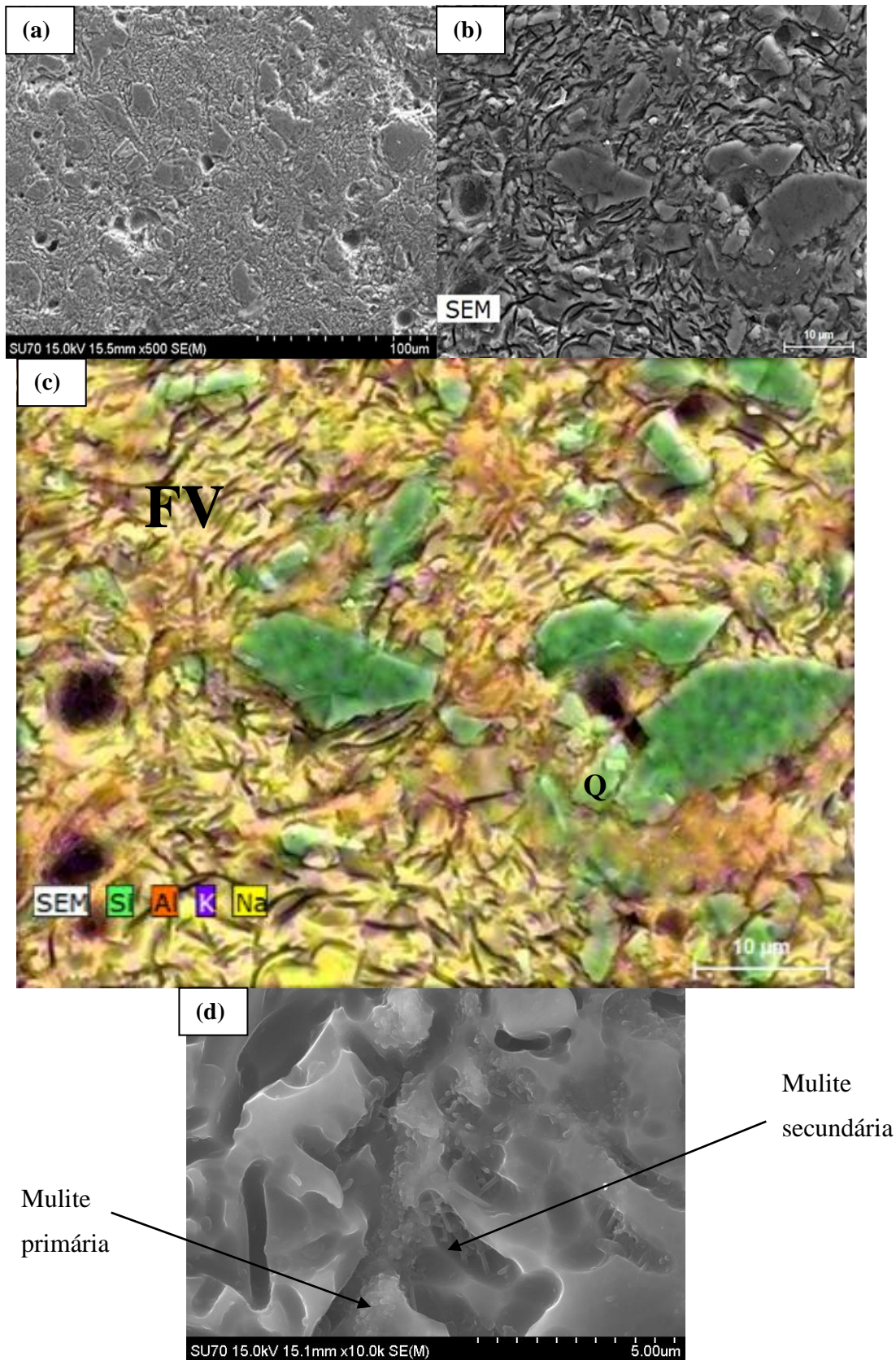


Figura 41 - Micrografias obtidas por SEM da amostra LR atacada quimicamente e sinterizadas a 1210 °C. (a) Ampliação de 500X, (b) ampliação de 2.000X, (c) mapa de EDS e (d) mullite (1ª e 2ª). Onde Q = quartzo, FV = fase vítrea, M = mullite.

- “Pasta light com adição de dióxido de titânio” (L-T)

Como já referido anteriormente, a densidade das composições L-T (99%) é superior à da composição LR, sendo este um dos fatores que pode estar associado aos seus melhores valores de resistência mecânica. Na **Figura 42** é possível comparar a superfície de fratura da amostra LR ($\rho = 2,28$, MOR = 42,36) com a da amostra L-10T (99%) ($\rho = 2,48$, MOR = 59,51). Convém ressaltar, que estas duas imagens são representativas da superfície de fratura como um todo.

É possível verificar que a composição LR (**Figura 42 a e b**) possui em geral poros fechados de maior dimensão e com uma morfologia mais irregular do que os observados na amostra L-10T (99%). A superfície de fratura da amostra L-10T (99%) possui um caráter mais denso; explicando assim sua maior densidade, sendo compatível com os resultados experimentais obtidos. Isto porque, se julga que o TiO_2 é responsável por diminuir a viscosidade do fundido, facilitando assim o processo de densificação, tal como foi observado na dilatométrica (**Figura 28**). Matrizes vítreas mais densas tendem a gerar poros mais esféricos, o que melhora também a resistência mecânica do material [36]. Estes resultados estão em concordância com a literatura [62, 74, 75].

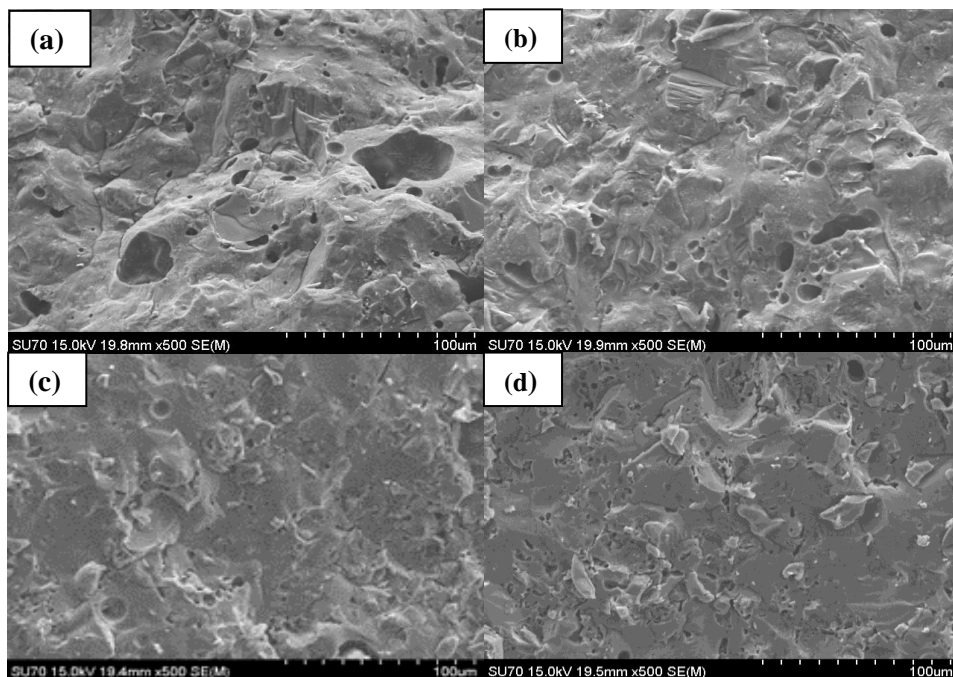


Figura 42 - Micrografias obtidas por SEM da superfície de fratura das amostras: (a e b) LR sinterizada a 1210 °C e (c e d) L-10T (99%) sinterizada a 1170 °C.

As imagens de SEM e o mapa de EDS da superfície polida das amostras L-2T, 10T e 30T (99%), encontram-se representadas na **Figura 43**. O mapa de EDS pontual da composição L-30T (99%) encontra-se na **Figura 44**.

Na **Figura 43** é possível observar que com a introdução do dióxido de titânio mais puro (99%) nas composições, se torna cada vez mais evidente a sua dispersão na fase vítrea, bem como a separação de fases. Existem basicamente três zonas bem definidas: uma rica em silício (verde), uma rica em sódio (amarela), e uma rica em titânio (rosa). Estas zonas correspondem às fases detetadas pelo DRX; a rica em silício corresponde ao quartzo, a rica em sódio ao feldspato sódico (albite) que não fundiu e também a fase vítrea; e a rica em titânio à antase e ao rutilo (no caso particular da composição L-30T (99%)). Estas fases cristalinas estão dispersas na matriz vítrea, onde também se encontra a mulite.

A partir do EDS pontual da composição L-30T (99%) (**Figura 44**) torna-se fácil distinguir estas fases na microestrutura, bem como suas composições químicas. O **eds 1** e o **eds 3** representam a composição química da fase vítrea. O **eds 2** representa a composição química da sílica, onde se verifica uma microfratura típica em seu grão [76], que não se propagam nas zonas ricas em titânia, com a composição química representada no **eds 4**.

Como discutido anteriormente, a mulite foi detetada por DRX em todas as composições L-T (99%). A **Figura 45** mostra a mulite na microestrutura das composições L-5T (99%) e L-10T (99%), as que apresentaram resultados mais interessantes em termos de desempenho mecânico. Ambas possuem na sua microestrutura mulite de diferentes tamanhos e morfologias. É possível observar a presença da mulite secundária nestas amostras, mesmo sendo sinterizadas à temperatura de 1170 °C. Na literatura, este tipo de mulite só é detetada na microestrutura do grés porcelânico a temperaturas acima de 1200 °C [21], o que de certa forma confirma o poder mineralizar do TiO₂ [61, 64, 77, 78], sendo responsável por diminuir a viscosidade do fundido próximo aos resquícios das argilas e do fundido feldspático, [62] favorecendo a nucleação e o crescimento dos cristais de mulite [62, 64], mesmo aos 1170 °C. A presença da mulite acicular na microestrutura destas amostras pode ser uma das explicações para as suas melhores respostas mecânica.

A partida das **Figuras 46 e 47** é possível verificar dois fenómenos que podem também explicar a melhor resistência mecânica das composições L-T (99%).

Na **Figura 46** é possível observar na microestrutura da composição L-10T (99%) a deflexão e até mesmo paragem da fratura perto de zonas ricas em titânia (zona branca, indicada no EDS pelo elemento Ti) enquanto, que a fratura se propaga facilmente na fase vítrea (cor cinza), onde não há vestígio da presença do elemento Ti [79, 80]. Já na **Figura 47** é possível observar o mecanismo de “*fracture bridging*”, gerado pela titânia embebida na matriz vítrea [81].

Estas partículas de dióxido de titânio embebidas na fase vítrea comportam-se como inclusões duras, causando o desvio do caminho da fratura ao longo da interface partículas-matriz, onde a energia de fratura é menor [46]. A presença de partículas residuais de feldspato sódico (albite) dispersos na matriz destas composições, também pode contribuir para o mecanismo de deflexão da fratura, como observado por *De Noni et al* (2010) [76]. Desta forma, acredita-se que mecanismo de “*dispersion-strengthening*” pode exercer um importante papel na melhoria da resistência mecânica destas amostras.

Assim, os resultados acima apresentados permitem afirmar que a adição de TiO_2 à pasta utilizada para produzir o pavimento de baixa espessura (LR) atua como um reforço mecânico, permitindo atingir valores de módulo de rutura de até $63,48 \text{ N/mm}^2$. O TiO_2 , como anteriormente referido na literatura, atua como mineralizador na formação da mulite e em particular da mulite secundária. A presença de TiO_2 atua também como um ajudante de sinterização, permitindo que a densificação ocorra a temperaturas mais baixas. Ainda de relevância, é o facto da presença de TiO_2 branquear estas pastas.

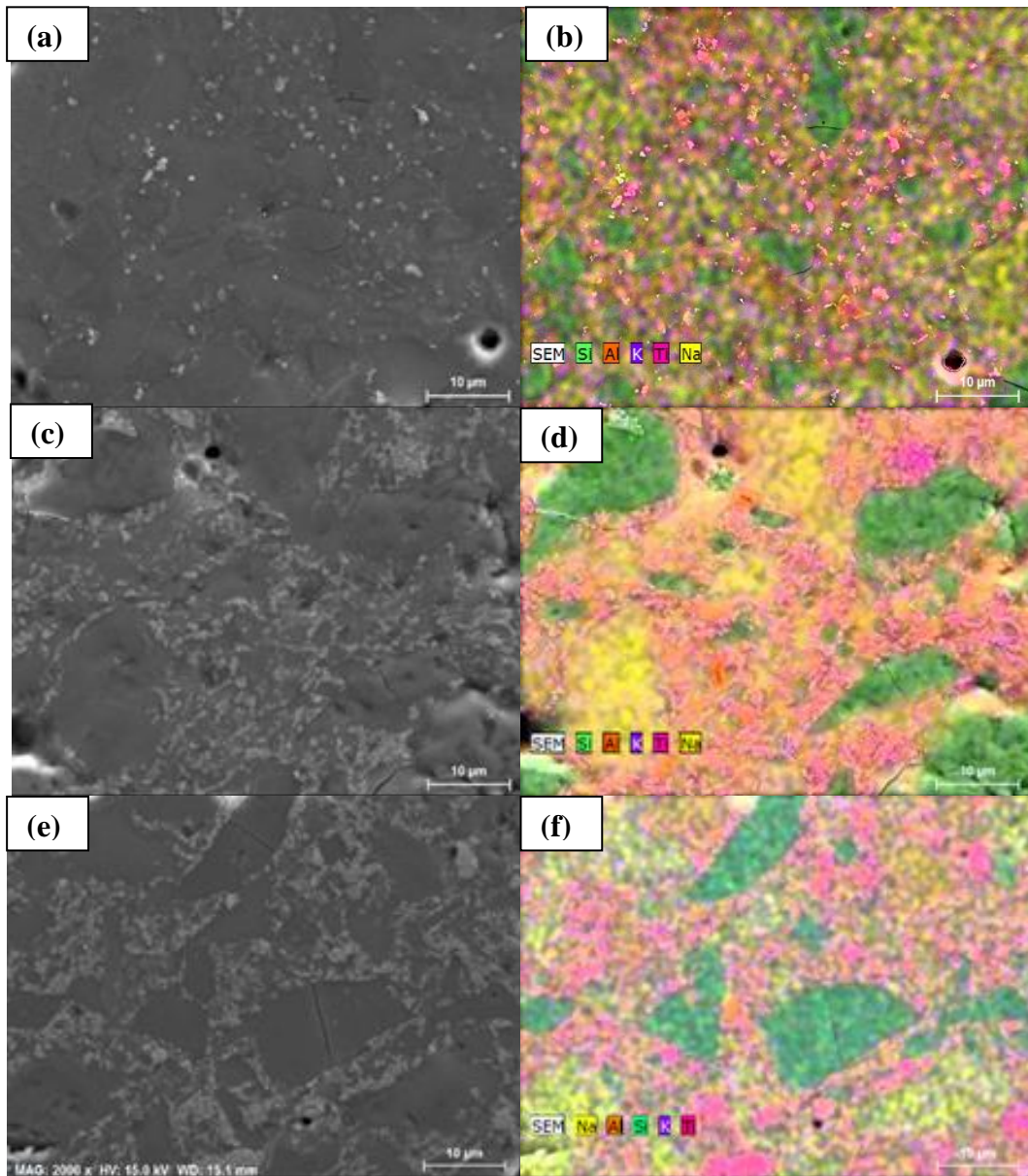


Figura 43 - Micrografias obtidas por SEM e mapa de EDS da superfície polida das amostras: (a,b) L-2T (99%), (c,d) L-10T (99%), (e,f) L-30T (99%) sinterizadas a 1170 °C.

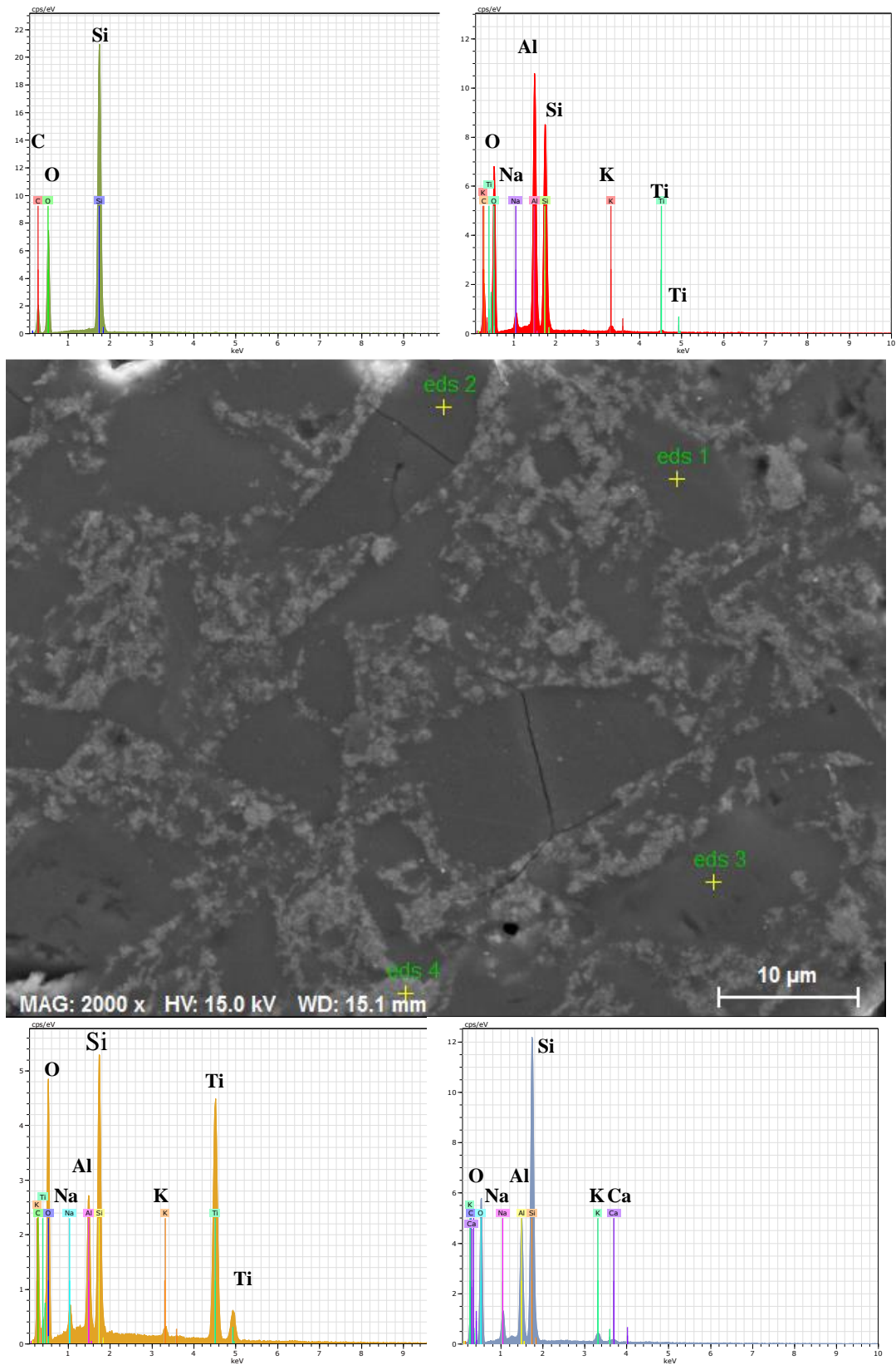


Figura 44 - EDS pontual da amostra L-30T (99%).

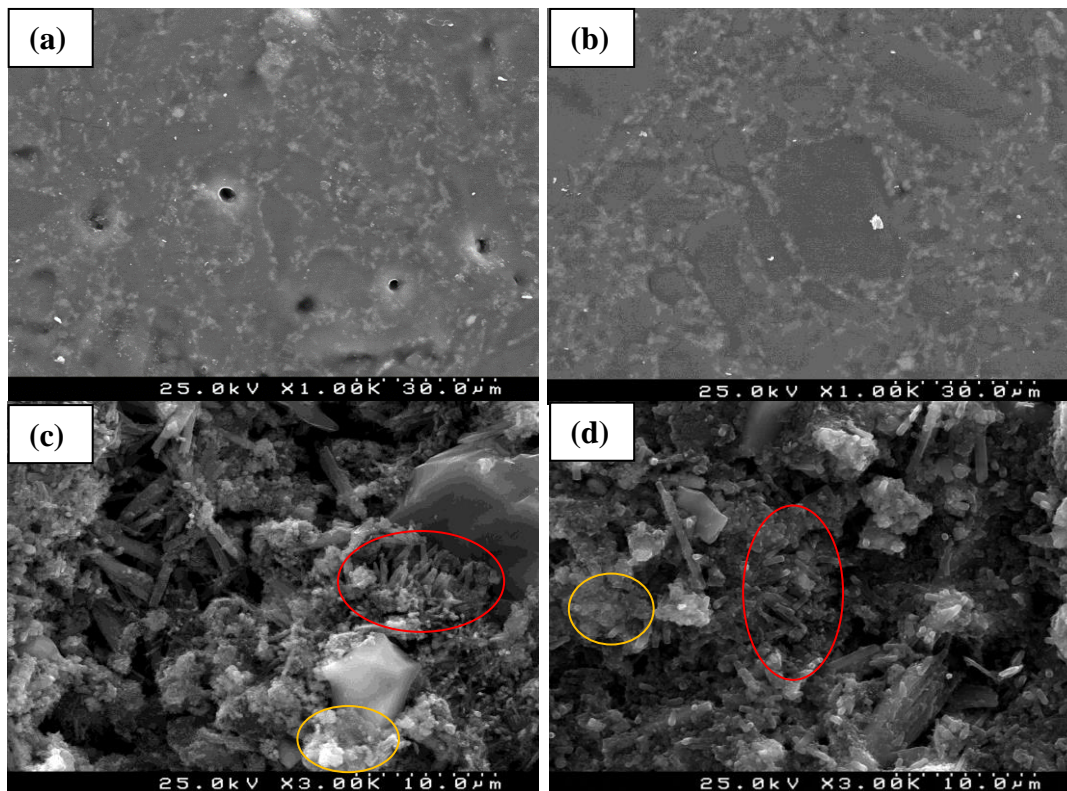


Figura 45 - Micrografias obtidas por SEM da superfície polida (a), (b) e atacada quimicamente (c), (d) das amostras L-5T (99%) e L-10T (99%), respectivamente, sinterizadas a 1170 °C. É possível observar zonas onde existem sobretudo mulite primária (círculo amarelo) e secundária (círculo vermelho).

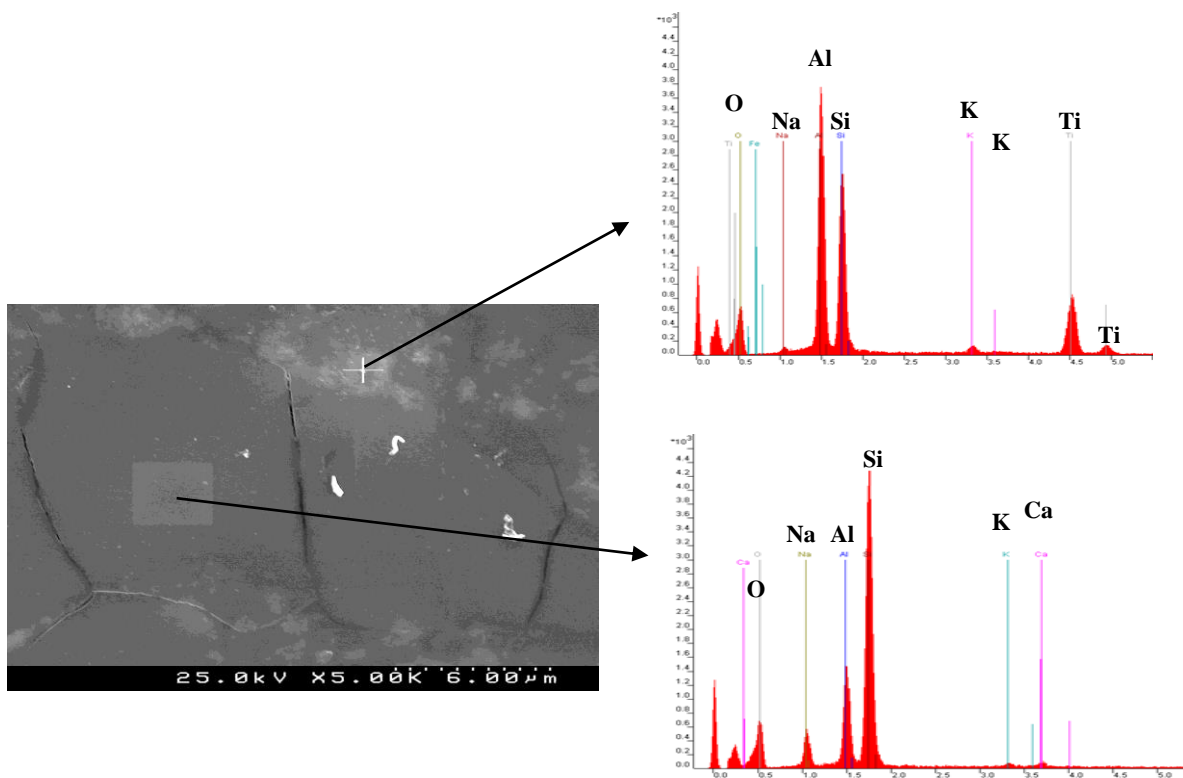


Figura 46 - Imagem obtidas por SEM da propagação da fissura na composição L-10T (99%).

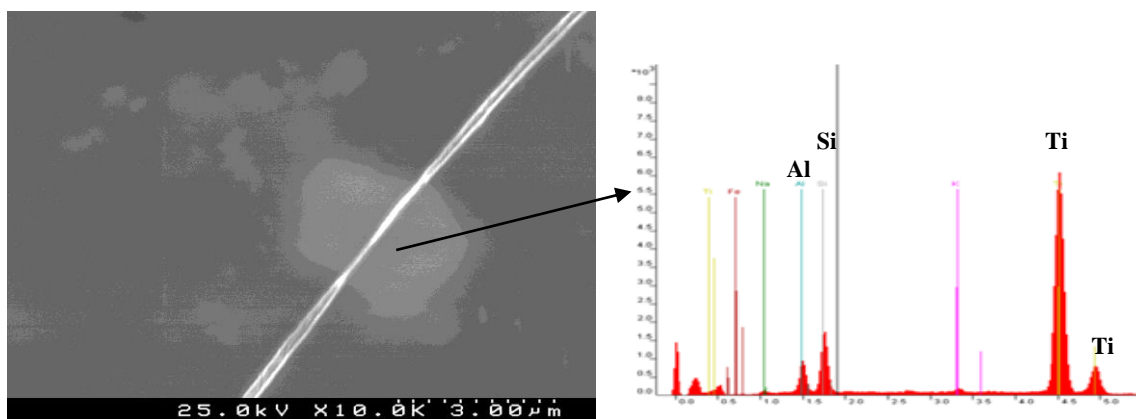


Figura 47 - Imagens obtida por SEM da propagação da fissura na composição L-10T (99%).

Capítulo V

Conclusão

5. Conclusão

Conclui-se que:

- O “aditivo light” é responsável por um aumento de 50% na resistência mecânica em cru da “pasta light” (utilizada para produzir o pavimento de baixa espessura). Sua utilização nas novas composições L-T (que contêm TiO_2) continua a ser importante para garantir maior resistência mecânica em cru.
- O maior módulo de rutura da composição NR ($52,46 \text{ N/mm}^2$) em relação à composição LR ($42,36 \text{ N/mm}^2$) pode estar associado a maior quantidade de mulite, sobretudo secundária, na sua microestrutura.
- Com a introdução de TiO_2 na composição da “pasta light” foi possível obter um módulo de rutura $\geq 55 \text{ N/mm}^2$ para os provetes sinterizados; o objetivo proposto para o presente trabalho foi atingido.
- Estas novas composições produzidas a partir da utilização de TiO_2 caracterizam-se por uma redução de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ na temperatura de sinterização; passando de $1210 \text{ }^\circ\text{C}$ (utilizada para sinterizar a “pasta light”) para $1170 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Com a utilização de menores percentagens (5 e 10%) do TiO_2 mais puro (99%) na formulação da “pasta light” é possível obter provetes sinterizados com maior resistência mecânica e adequada absorção de água, do que o observado com a adição do TiO_2 menos puro (98,5%). Para além disso, o TiO_2 mais puro também deu origem a provetes sinterizados com maior brancura. Mostrando-se desta forma o mais interessante para a produção de pavimentos de baixa espessura, como ilustra a **Tabela 15**.

Tabela 15 - Caracterização das composições LR, L-5T (99%) e L-10T (99%).

Amostra	Pasta light	Pasta light com adição de TiO_2 (99%)		
	LR	L-5T (5% em peso)	L-10T (10% em peso)	
Temperatura de sinterização ($^\circ\text{C}$)	1210	1170	1170	
MOR (N/mm^2)	42,35	54,84	59,51	
CR (N)	953,22	1239,94	1335,51	
A.A. (%)	$\leq 0,5\%$	$\leq 0,5\%$	$\leq 0,5\%$	
Colorimetria	L*	74,76	84,04	87,28
	a*	+ 2,11	+ 0,68	+ 0,52
	b*	+ 12,56	+ 12,23	+ 11,68

- Acredita-se que o aumento da resistência mecânica destas novas composições (L-T (99%)), devido à introdução do dióxido de titânio, se deve ao reforço gerado pela dispersão destas partículas na matriz vítrea, à diminuição da viscosidade da fase vítrea, favorecendo a nucleação e o crescimento dos cristais de mulite, bem como ao aumento da densidade dos corpos sinterizados.

Referências bibliográficas

1. Leonelli, C., et al., *Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**: p. 785-793.
2. Carbajal, L., et al., *Properties related phase evolution in porcelain ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(13-15): p. 4065-4069.
3. Silva, A.L., *Conformação de porcelanatos de baixa espessura por prensagem e tape casting*, 2012, Universidade Federal de Santa Catarina.
4. www.revigres.com, acessado em 10/03/2013.
5. Biffi, G., *Grês porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego*. Faenza Editrice do Brasil, 2002.
6. Heck, C., *Gres Porcelanato*. Cerâmica Industrial, 1996. **1**(4/5).
7. Sánchez, E., *Considerações Técnicas sobre Produtos de Revestimento Porcelânico e seus Processos de Manufatura. Parte I*. Cerâmica Industrial, 2003. **8**(2).
8. Hoppmann, F.S., et al., *Estudo de fundente e argilito com potencial para uso em formulações de porcelanato* Cerâmica, 2012. **58**: p. 174-185.
9. Salem, A., et al., *Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite*. Journal of Materials Processing Technology, 2009. **209**: p. 1240-1246.
10. Hammes, G., et al., *Grês Porcelanato* in Departamento de Engenharia Mecânica 2002, Universidade Federal de Santa Catarina.
11. Albero, J.A., *A operação de prensagem: considerações técnicas e suas aplicação industrial parte I: o preenchimento das cavidades do molde*. Cerâmica Industrial, 2000. **5**(5): p. 23-28.
12. Zanelli, C., et al., *The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. **357**(16-17): p. 3251-3260.
13. Tasic, Z.D., *Improving the microstructural and physical properties of alumina electrical porcelain with Cr₂O₃, MnO₂ e ZnO additives*. Journal of Materials Science, 1993. **28**: p. 5693-5701.
14. Gomes, C.F., *Argilas: o que são e para que servem* 1988, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
15. Coelho, A.C.V., et al., *Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades*. Química Nova, 2007. **30**(1): p. 146-152.
16. Junior, A.D.N., et al., *Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing*. Materials Science and Engineering: A, 2010. **527**(7-8): p. 1730-1735.
17. Salvador, L.Z.F., *Estudo da piroplasticidade em porcelanato*, 2009, Universidade do extremo sul catarinense - UNESC.
18. Meira, J.M.L., *Argilas: o que são, suas propriedades e classificação*. Comunicações técnicas - Visa consultores, 2001.
19. Riella, H.G., et al., *Caracterização e Utilização de Fundentes em Massas Cerâmicas*. Cerâmica Industrial, 2002. **7**(3).
20. Suvaci, E., et al., *The role of viscosity on microstructure development and stain resistance in porcelain stoneware tiles*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(15): p. 3071-3077.

21. Márquez, J.M., et al., *Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(7): p. 1599-1607.
22. McLaws, I.J., *Uses and specifications of silica sand*. Research Council of Laberta Edmonton, 1971(71-4).
23. Ferreira, A.F.S., *Análise de defeitos em vidrados de pavimento*, in *Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro*2011, Universidade de Aveiro: Aveiro.
24. Menegazzo, A.P.M., *Estudo da correlação entre a microestrutura e as propriedades finais de revestimentos cerâmicos do tipo grês porcelanato*, 2001, Autarquia associada à universidade de são paulo(ipen): São Paulo.
25. Sanchez, E., et al., *Efeito da Composição das Matérias-Primas Empregadas na Fabricação de Grês Porcelanato Sobre as Fases Formadas Durante a Queima e as Propriedades do Produto Final*. Cerâmica Industrial, 2001. **6**(5).
26. Ribeiro, M.J.P.M., et al., *Moagem em moinho de bolas: estudo de alguma variáveis e otimização energética do processo*. Cerâmica Industrial, 2001. **6**(2).
27. Rosso, J., et al., *Características Técnicas e Polimento de Porcellanatos*. Cerâmica Industrial, 2005. **10**(4).
28. Ribeiro, M.J., et al., *A atomização como processo de obtenção de pós para a industria cerâmica*. Cerâmica Industrial, 2001. **6**(5).
29. Junior, A.D.N., et al., *Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part III: Effect of the cooling rate of the firing cycle*. Materials Science and Engineering: A, 2011. **528**(9): p. 3330-3336.
30. Iqbal, Y., et al., *Microstructural evolution in triaxial porcelain*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(12): p. 3121-3127.
31. Dodi, M., et al., *The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties*. Interceramics, 1999. **48**(2): p. 75-83.
32. Gualtieri, A., *Thermal Behavior of the Raw Materials Forming Porcelain Stoneware Mixtures by Combined Optical and In Situ X-Ray Dilatometry*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**: p. 1222.
33. Duval, D.J., et al., *Mullite*, in *Ceramic and Glass Materials*, Springer, Editor 2008. p. 27-39.
34. Schneider, H., et al., *Structure and properties of mullite—A review*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(2): p. 329-344.
35. Lee, W.E., et al., *Influence of mixing on mullite formation in porcelain*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**: p. 2583-2586.
36. Carty, W.M., et al., *Porcelain - raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(1): p. 3-20.
37. Zoellner, A., *Some chemical and physical properties of porcelain*. Sprechsal, 1908. **41**: p. 471 - 3.
38. Martín-Márquez, J., et al., *Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(15): p. 3063-3069.
39. Zanotto, E.D., et al., *Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: Uma introdução*. Cerâmica, 1991. **37**(247): p. 7-16.
40. Correia, S.L., et al., *Properties of triaxial porcelain bodies: interpretation of statistical modeling*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(3356-65).

41. Amigó, J.M., et al., *X-ray powder diffraction phase analysis and thermomechanical properties of silica and alumina porcelains*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(1): p. 75-81.
42. Junior, A.D.N., et al., *Effect of quartz particle size on the mechanical behaviour of porcelain tile subjected to different cooling rates*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(6): p. 1039-1046.
43. Mattyasovszky-Zsolnay, L., *Mechanical strength of porcelain*. Journal of the American Ceramic Society, 1957. **40**: p. 299-306.
44. Hamano, K., et al., *Effect of grain size of quartz on mechanical strength of porcelain body*. Journal of the Ceramic Society Japan, 1991. **99**(1146): p. 153-157.
45. Warshaw, S.I., et al., *Comparison of Strength of Triaxial Porcelains Containing Alumina and Silica*. Journal of the American Ceramic Society, 1967. **50**: p. 337-43.
46. Tucci, A., et al., *New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2-3): p. 1875-1881.
47. Dondi, M., et al., *Resistance to deep abrasion of porcelain stoneware tiles: Key factors*. Industrial Ceramic, 2005. **25**: p. 71-78.
48. Bradt, R.C., *The toughness of porcelain: A high -tech approach to a tradicional ceramic*. In: Proc. Arita Fine Ceramics Symposium 1986: p. 15 - 22.
49. Ece, O.I., et al., *Bending strength of porcelains*. Ceramics International 2002. **28**: p. 131-140.
50. Stathis, G., et al., *Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**: p. 2357-2366.
51. Batista, S.A.F., et al., *Fracture toughness of bone china and hard porcelain*. British Ceramic Transactions, 2001(100): p. 256-9.
52. Soleiro, G.T., et al., *Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha*. Cerâmica, 2010. **56**: p. 162-167.
53. Brtittain, H.G., et al., *Titanium dioxide Analytical Profiles of Drug Substances and Excipients*, 1992. **21**: p. 659-691.
54. Diebold, U., *The surface science of titanium dioxide*. Surface science reports, 2003. **48**: p. 53-229.
55. Azevedo, N.A.M., et al., *Argamassas fotocatalíticas: Influência da composição na resistência mecânica e na capacidade de auto-limpeza* 2012: APFAC.
56. Pereira, M.A.C., et al., *Argamassas aditivadas com dióxido de titânio. Uma solução eficaz no combate aos graffitis*. Revista Materiais de Construção, 2009. **146**: p. 42-45.
57. Tasic, Z.D., *Improving the mechanical and physical properties of alumina electrical porcelain with Cr₂O₃, MnO₂ and ZnO additives*. Journal of Materials Science, 1993: p. 5693-5701.
58. Samsonov, G.V., *The oxide handbook* 1982, New York IFI/Plenum Data Company.
59. Jr, R.D.S., *Synthesis Effects on Grain Size and Phase Content in the Anatase-Rutile TiO₂ System*, in Faculty of the Worcester Polytechnic Institute 2001.
60. Bhattacharyya, S., et al., *Titania doped triaxial porcelain: Enhancement of strength by controlled heat treatment*. American Ceramic Society Bulletin, 2007. **30**(3): p. 231-234.

61. Bhattacharyya, S., et al., *Effect of titania on fired characteristics of triaxial porcelain*. American Ceramic Society Bulletin, 2005. **28**(5): p. 445-452.
62. Montoya, N., et al., *Effect of TiO₂ on the mullite formation and mechanical properties of alumina porcelain*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(4): p. 839-846.
63. Sheng, W.J., *Effects of titanium oxide (TiO₂) on the physical, mechanical and microstructure properties of alumina*, 2011, Faculty of Engineering and Science Universiti Tunku Abdul Rahman.
64. Pavlovic, L., et al., *Influence of mineralizers on mullite synthesis: among the examined mineralizers, TiO₂ exhibits the greatest effect on the mullitization process*. American Ceramic Society Bulletin, 2006. **85**(11): p. 9301-9305.
65. Martín-Márquez, J., et al., *Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles*. Ceramics International, 2008. **34**(8): p. 1867-1873.
66. Barsoum, M.W., *Fundamentals of Ceramics*2003: IOP Publishing Ltd.
67. Menegazzo, A.P.M., et al., *Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito*. Cerâmica Industrial, 2002. **7**(1).
68. Callister, W., *Fundamentals of Materials Science and Engineering*2001: J. W. Sons.
69. P. M. Tenorio Cavalcante, et al., *The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware*. Ceramics International, 2004. **30**(6): p. 953-963.
70. Brown, M.E., et al., *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Applications to inorganic and miscellaneous materials*. Vol. 2. 2003.
71. Chen, Y.-F., et al., *Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics*. Journal of European Ceramic Society 2004. **24**: p. 2389-2397.
72. Nandi, V.S., et al., *Redução de Espessura de Porcelanato Esmaltado: Desenvolvimento Laboratorial*. Cerâmica Industrial, 2011. **16**(4).
73. Pérez, J.M., et al., *Effect of moulding pressure on microstructure and technological properties of porcelain stoneware*. Ceramics International, 2012. **38**(1): p. 317-325.
74. Barry, T.I., et al., *Crystallization of glasses based on eutectic composition in the system Li₂O-Al₂O₃-SiO₂*. Journal of Materials Science, 1970. **5**(2): p. 117-126.
75. Mukherjee, D.P., et al., *The influence of TiO₂ content on the properties of glass-ceramics: Crystallization, microstructure and hardness*. Ceramics International, 2013.
76. Junior, A.D.N., et al., *Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part II: Mechanical properties and microscopic residual stress*. Materials Science and Engineering A, 2010: p. 1736-1743.
77. Chaudhuri, S.P., *Influence of mineralizers on the constitution of hard porcelains: II, minerological compositions".*. American Ceramic Society Bulletin. **53**(2): p. 169-171.
78. Lundin, S.T., *Studies on triaxial porcelain bodies* Almgvist and Wiksell, 1959
79. Duan, R.-G., et al., *TiO₂ additives for in situ formation of toughened silicon nitride-based composites*. Materials Letters, 2003. **57**(26-27): p. 4156-4161.
80. Xu, C., *Preparation and performance of an advanced multiphase composite ceramic material*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(5): p. 605-611.

81. Ritchie, R.O., *The conflicts between strenght and toughness*. Natural Materials, 2011: p. 817-822.