



**Cátia Isabel
Marques Ferreira**

**REFORÇO MECÂNICO EM PAVIMENTOS DE GRÉS
PORCELÂNICO DE BAIXA ESPESSURA**



**Cátia Isabel
Marques Ferreira**

**REFORÇO MECÂNICO EM PAVIMENTOS DE GRÉS
PORCELÂNICO 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 Maria Lousada Silveirinha Vilarinho, Professora Associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Maria da Encarnação e Abel, por tornarem sonhos realidade, pelo apoio, paciência e amor incondicional e à minha irmã Ana Rute por ser a melhor irmã do mundo, o meu maior orgulho e por estar sempre do meu lado.

o júri

Presidente

Prof^a Doutora Maria Helena Figueira Vaz Fernandes

Professora associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Orientador

Prof.^a Doutora Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho

Professora associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Arguente

Prof.^o Doutor Joaquim Peixoto Marques Ribeiro

Professor adjunto do Instituto Politécnico de Viana do Castelo

agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha orientadora Prof.^a Dr.^a Paula Vilarinho pela oportunidade que me deu de realizar este projeto em parceria com a empresa *Revigrés* e por todas as sugestões dadas ao longo do mesmo.

Aos funcionários do laboratório da *Revigrés*, *DEMaC* e aos membros do grupo *electroceramics*. Agradeço especialmente à minha querida Dona Fátima, ao simpático Eng^o São Marcos, ao paciente Senhor Zé Carlos e à minha querida Eng^a Ana, pelo inalcançável apoio e por todos os minutos dispendidos a enriquecer o meu conhecimento e trabalho. A ajuda de todos foi fundamental.

A nível pessoal, quero agradecer a todos aqueles que diretamente ou indiretamente me apoiaram ao longo desta jornada. Agradeço especialmente: à Danae, por todas as sugestões e apoio, mesmo com um oceano de distância e à Manuela por me incentivar e aturar todos os dias e ser a minha “SEMwomen” de serviço. Vocês foram essenciais. Ao João, pela amizade, independentemente dos km de distância, à Nathalie, por todos os minutos a aturar o meu estranho humor, por ser a pessoa única que é, por todas as sugestões e pelo apoio, à Alicia e Priscila, por serem aquele apoio fundamental, sempre com as melhores palavras de conforto, ao new/old Mikalai, que, apesar de não ter aprendido português, ajudou mais do que ele próprio tem noção, por ser aquela pessoa extremamente amável, à Beta, por estar sempre presente, por ter uma paciência de anjo e por ser o meu porto de abrigo, à Filipa e Olívia, por todos os mimos e conselhos, Anas, Cátia, Vera, Lénia, Pedro, por terem sempre um abraço e palavra amiga e ao melhor cunhado do mundo (Joelito), Rui e Pedrus pelas ótimas sugestões dadas. Aos amigos: Cátia, Mariana, Daniel, Anaïs, António, Rubem, Dineia e Guh e à minha família, por compreenderem a minha ausência e continuarem aí para mim. Nutro um enorme carinho por todos vocês! “Com algumas pessoas criamos laços eternos, mágicos, insubstituíveis” e felizmente é este o caso.

Aos meus ricos pais. Mil e um obrigadas! Sem vocês nada disto seria possível. Serei eternamente grata por tudo o que abdicaram e fizeram por mim.

Por fim, e a mais importante, admito, à minha adorável manita. A ti, não preciso dedicar palavras. Obrigada por seres insubstituível, por seres irmã e amiga ao mesmo tempo. Obrigada pelo apoio e ajuda.

A todos, o meu eterno e sincero obrigada, do fundo do coração!

palavras-chave

Grés porcelânico, mulite, TiO_2 , reforço mecânico, resistência à flexão.

Resumo

A redução da espessura dos pavimentos e revestimentos tem ganho elevada importância com vista a um futuro mais sustentável e a um menor impacto no ambiente. Esta redução de espessura permite transportar peças de pavimento e revestimento de forma mais eficaz e económica, reduzindo as emissões de dióxido de carbono, além de diminuir a quantidade de matérias-primas utilizadas e facilitar a aplicação final das peças finais. Permite ainda restauro de edifícios e imóveis antigos, a custos mais reduzidos, por fácil aplicação sobre as superfícies usadas. No entanto, esta redução pode fragilizar a peça final, diminuindo a sua resistência mecânica e, conseqüentemente, o número de aplicações onde pode ser utilizada.

Este trabalho surge em parceria com a empresa “Revigrés” (fabricante de revestimentos e pavimentos cerâmicos), e na continuação de um trabalho anterior, com o objetivo de estudar o aumento da resistência mecânica dos pavimentos de baixa espessura (Light Floor®) através da incorporação de aditivos à pasta produzida pela empresa. Estudou-se o efeito da mulite, como reforço mecânico, por incorporação de diferentes teores de mulite e à sua combinação com adições de 5% de dióxido de titânio, tendo em conta os resultados anteriormente obtidos. A escolha da mulite como aditivo para reforço mecânico do corpo cerâmico deve-se ao conhecimento de que a fase cristalina da mulite é uma das fases responsável pela resistência mecânica da peça final.

Efetivamente, verificou-se neste trabalho que com a adição de 10% de mulite se obtêm valores de resistência à flexão de $\sim 55 \text{ N/mm}^2$ e valores de absorção de água abaixo do limite estabelecido pela norma ISO 13006 ($< 0,5\%$), evidenciando claramente o reforço mecânico da pasta Light. Este reforço não é tão evidente na composição com dióxido de titânio (mulite + TiO_2).

O aumento da resistência mecânica pode ser explicado através da hipótese da mulite, que atua como reforço através do entrelaçamento das agulhas de mulite formadas durante o processo de sinterização.

Comparativamente ao dióxido de titânio, sugere-se assim a mulite como um aditivo de reforço mecânico economicamente mais viável, dado o seu preço reduzido em relação ao dióxido de titânio.

Keywords

Porcelain stoneware tiles, mullite, TiO₂, mechanical reinforcement, flexural strength

Abstract

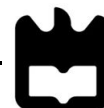
Reducing the thickness of the floor and wall ceramic tiles has gained high importance aiming at a more sustainable future and a lower impact on the environment. This reduction in thickness allows carrying the ceramic tiles and coating floor and walls more efficiently and economically contributing directly and indirectly to the reductions of carbon dioxide emissions, of the amount of raw materials used and to facilitate the final application of the end pieces. It also allows restoration of old buildings and properties, at lower costs, by an easy application on used surfaces. However, this thickness reduction in the final product may weaken the mechanical resistance of the ceramic body by decreasing its mechanical strength and, consequently, the number of applications which can be used.

This work was conducted within a partnership with the company "Revigrés" (ceramic tiles manufacturer), and in continuation of a previous work, aiming to increase the mechanical strength of low thickness floors (manley Revigrés Light Floor®) by incorporation of additives to the original formulation. In the present work the effect of mullite, as mechanical reinforcement was studied, by incorporating different amounts of mullite and by combining with titanium dioxide. The choice of mullite as mechanical reinforcement of the ceramic body was based on the knowledge that the mullite crystalline phase is a responsible phase for the mechanical strength of the final ceramic body.

Indeed, in this work it was found that with the addition of 10% mullite permitted to obtain a flexural strength of ~ 55 N / mm² and water absorption values below the limit set by ISO 13006 (<0.5%) clearly showing the mechanical reinforcement of Light paste. This reinforcement is not as evident in the composition with titanium dioxide (TiO₂ + mullite).

The increased mechanical strength can be explained by the hypothesis of the mullite, which acts as reinforcement through the interlocking of mullite needles formed during the sintering process.

Compared to titanium dioxide, mullite is suggested as a mechanical reinforcement additive economically more feasible, given its low price compared to titanium dioxide.



Índice

Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas.....	vi
Lista de Abreviaturas	xi
Capítulo 1 Introdução	
1.1. Contexto.....	3
1.2. Empresa <i>Revigrés</i>	3
1.2.1. Coleção “ <i>Revigrés Light</i> ”	5
1.3. Objetivo.....	6
1.4. Estrutura da Tese	6
Capítulo 2 Pavimentos e revestimentos de grés porcelânico	
2.1 Grés porcelânico	5
2.2 Grés porcelânico de baixa espessura.....	6
2.3 Processo de fabrico da <i>Revigrés</i>	10
2.3.1 Matérias-primas	10
2.3.2 Etapas do processamento	12
2.4 Evolução estrutural e microestrutural.....	15
2.5 Reforço mecânico	21
2.5.1 Dióxido de titânio	24
2.5.2 Mulite	27
Capítulo 3 Procedimento experimental	
3.1 Composição das pastas.....	35
3.1.1. Pasta light (P).....	35
3.1.2. Pasta light com adição de pó de mulite (PM)	35
3.1.3. Pasta light com adição de dióxido de titânio (PT) e com a adição de dióxido de titânio e pó de mulite (PTM).....	36
3.2 Preparação das pastas, pós e provetes finais.....	37
3.3 Técnicas de caracterização dos pós e provetes sinterizados	38
3.3.1 Difração de raios-X (DRX)	38



3.3.2	Análise granulométrica	39
3.3.3	Análise térmica dilatométrica (DIL).....	39
3.3.4	Análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD)	40
3.3.5	Absorção de água (AA)	40
3.3.6	Densidade (ρ) e porosidade aparente (Pa)	41
3.3.7	Retração linear (RL)	41
3.3.8	Perda ao rubro (PR).....	42
3.3.9	Resistência mecânica	42
3.3.10	Rugosidade	43
3.3.11	Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	45
Capítulo 4 Resultados e discussão		
4.1.	Caracterização das matérias-primas e aditivos	49
4.1.1	Análise estrutural por DRX	49
4.1.2	Análise granulométrica	51
4.1.3	Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG).....	53
4.2.	Desenvolvimento e caracterização de novas pastas: estudo do efeito da adição de pós de mulite	57
4.2.1	Caracterização física das pastas preparadas.....	57
4.2.2	Caracterização física das pastas sinterizadas.....	64
4.2.3	Viabilidade económica dos aditivos de mulite e dióxido de titânio	85
Capítulo 5 Conclusões e trabalho futuro		
5.1.	Conclusões	89
5.2.	Trabalho futuro.....	91
Bibliografia		92



Lista de Figuras

Figura 1: Produção e consumo global de pavimentos e revestimentos de 2006 a 2012 ^{3,4} ...	3
Figura 2: Coleção “Filo” da LANIMAM ¹⁰	7
Figura 3: Coleção lançada pela parceria da <i>Porcela’BoBo</i> e <i>LAMINAM</i> ¹⁰	7
Figura 4: Diagrama da composição do grés porcelânico de baixa espessura.	10
Figura 5: Esquema do processo de manufatura de pavimentos e revestimentos de grés porcelânico na empresa <i>Revigrés</i>	13
Figura 6: Diagrama da evolução de fases durante o processo de sinterização do grés porcelânico ²²	18
Figura 7: Transformações que ocorrem durante o processo de sinterização no grés porcelânico ³¹	19
Figura 8: Micrografia da mulite primária do tipo I e secundária do tipo II e III ²⁹	20
Figura 9: Morfologia da mulite primária do tipo I e secundária do tipo II e III ²⁹	20
Figura 10: Estrutura cristalina e célula unitária: tetragonal do rutilo (a) e anatase (b) e ortorrômbica da bruquite (c) ⁵²	25
Figura 11: Diagrama de fases do sistema alumina-sílica ⁶⁰	27
Figura 12: Estrutura da mulite da direção do eixo c ⁶²	28
Figura 13: Procedimento experimental para a obtenção dos provetes finais e as técnicas empregadas na sua caracterização.	34
Figura 14: Curva de sinterização dos provetes.	37
Figura 15: Esquemática do ensaio de flexão em três pontos.....	43
Figura 16: Determinação da rugosidade da superfície dos provetes: representação da linha média (LM) ⁶⁷	44
Figura 17: Determinação da rugosidade da superfície dos provetes: cálculo do parâmetro Ra ⁶⁷	44
Figura 18: Determinação da rugosidade da superfície dos provetes: cálculo do parâmetro Rz e Rmáx ⁶⁷	45
Figura 19: Difractogramas das matérias-primas: argila (A, B e C), caulino, feldspato (A, B e C) e areia, com as fases cristalinas de quartzo (▲), albite (▲), moscovite (◆), caulinite (●) e microclina (▲) identificadas.	50
Figura 20: Difractogramas dos aditivos de mulite e dióxido de titânio, com as fases cristalinas de mulite (●), corundum (◆) e anatase (▲) identificadas.	50
Figura 21: Distribuição granulométrica cumulativa inferior das matérias-primas plásticas: argilas (A, B e C) e caulino.....	51
Figura 22: Distribuição granulométrica cumulativa inferior das matérias-primas não plásticas: feldspatos (A, B e C) e areia.	52



Figura 23: Distribuição granulométrica dos aditivos: mulite e dióxido de titânio: (a) curva cumulativa diferencial e (b) curva cumulativa inferior.....	53
Figura 24: Análise (a) térmica diferencial (ATD) e (b) termogravimétrica (TG) das matérias-primas plásticas (argila A, B, C e caulino).	55
Figura 25: Análise (a) térmica diferencial (ATD) e (b) termogravimétrica (TG) das matérias-primas não plásticas	56
Figura 26: Distribuição granulométrica dos pós da: pasta light (P) e pasta light com diferentes teores de mulite (PM 2, 5 e 10%).....	58
Figura 27: Análise granulométrica dos pós da: pasta light com dióxido de titânio (PT) e pasta light com dióxido de titânio e diferentes teores de mulite (PTM 2, 5 e 10%).....	59
Figura 28: Análise (a) térmica diferencial (ATD) e (b) termogravimétrica (TG) dos pós resultantes da: pasta light (P) e pasta light com diferentes teores de mulite (PM 2, 5 e 10%).....	60
Figura 29: Análise (a) térmica diferencial (ATD) e (b) termogravimétrica (TG) dos pós resultantes da: pasta light com dióxido de titânio (PT) e pasta light com dióxido de titânio e diferentes teores de mulite (PTM 2, 5 e 10%).	61
Figura 30: Análise dilatométrica (a) dos pós da pasta light (P) e pasta light com a adição de diferentes teores de mulite (PM 2, 5 e 10%) e (b) dos pós resultantes da pasta light com dióxido de titânio (PT) e com a adição de diferentes teores de mulite (PTM 2, 5 e 10%).....	63
Figura 31: Difractogramas (a) da composição PM 10% sinterizada a 1170, 1190, 1200 e 1210 °C e (b) da composição P, sinterizada a 1210 °C e das composições PM 2, 5 e 10% sinterizadas a 1190 °C, durante 8 minutos, com uma taxa de aquecimento de 50 °C/min, com as fases cristalinas de quartzo (●), albite (▲) e mulite (◆) identificadas.....	65
Figura 32: Difractogramas (a) da composições PTM 10% sinterizada a 1150, 1170, 1900 e 1200 °C e (b) das composições PT e PTM 2, 5 e 10% sinterizadas a 1170 °C, durante 8 minutos, com uma taxa de aquecimento de 50 °C/min, com as fases cristalinas de quartzo (●), albite (▲), mulite (◆) e anatase (▲) identificadas.....	66
Figura 33: Módulo de rutura (MOR) e carga de rutura (CR) dos provetes da composição P e PM 2,5 e 10% às temperaturas de sinterização de 1170, 1190, 1200 e 1210 °C.	68
Figura 34: Módulo de rutura (MOR) e carga de rutura (CR) dos provetes da composição PT e PTM 2,5 e 10% às temperaturas de sinterização de 1170, 1190 e 1200 °C.....	68
Figura 35: Curva de absorção de água (AA) e de retração linear (RL) da composição P e PM 2,5 e 10% às temperaturas de sinterização de 1170, 1190, 1200 e 1210 °C.....	71
Figura 36: Curva de absorção de água (AA) e de retração linear (RL) da composição PT e PTM 2,5 e 10% às temperaturas de sinterização de 1170, 1190 e 1200 °C.....	71
Figura 37: Rugosidade superficial média dos provetes da composição P, sinterizados a 1210 °C e PM 2, 5 e 10%, sinterizados entre 1170 e 1210 °C.	76
Figura 38: Rugosidade superficial média dos provetes da composição PT, sinterizados a 1170 °C e PTM 2, 5 e 10%, sinterizados entre 1170 e 1200 °C.....	76
Figura 39: Micrografias obtidas por SEM dos provetes sinterizados da composição (a) P, a 1210 °C e (b) PT, a 1170 °C.....	78



Figura 40: Micrografias obtidas por SEM dos provetes sinterização da composição (a), (b) e (c) PM 10%, a 1210, 1200 e 1190 °C, respetivamente e (d) e (e) PTM 10%, a 1170 e 1150 °C. 79

Figura 41: Micrografias obtidas por SEM dos provetes sinterizados, atacados quimicamente, da composição P, a 1210 °C, em duas ampliações diferentes (a) 2000x e (b) 6000x, M_I à mulite primária, M_{II} à mulite secundária e FV à fase vítrea. 80

Figura 42: Micrografias obtidas por SEM dos provetes sinterizados, polidos e atacados quimicamente, da composição PM 10%, a 1210 °C, em ampliações diferentes (a) 1000x, (b) 4000x e (c) 6000x, onde Q corresponde ao quartzo, M_I à mulite primária, M_{II} à mulite secundária e FV à fase vítrea. 81

Figura 43: Micrografias obtidas por SEM dos provetes sinterizados, polidos e atacados quimicamente, da composição PM 10%, sinterizados a (a) e (c) 1190 e (b) e (d) 1200 °C. 82

Figura 44: Micrografias obtidas por SEM dos provetes sinterizados, polidos e atacados quimicamente, da composição PT, a 1170 °C, onde M_I corresponde à mulite primária, M_{II} à mulite secundária e FV à fase vítrea. 83

Figura 45: Micrografias obtidas por SEM dos provetes sinterizados, polidos e atacados quimicamente, da composição PTM 10%, sinterizados a (a) e (c) 1150 e (b) e (d) 1170 °C. 84



Lista de Tabelas

Tabela 1: Coleções sustentáveis produzidas pela <i>Revigrés</i> ¹	4
Tabela 2: Classificação dos pavimentos e revestimentos cerâmicos.	4
Tabela 3: Características dos pavimentos e revestimentos de espessura reduzida de várias empresas.....	8
Tabela 4: Valores normalizados EN 14411/ISO 13006 para grés porcelânico de baixa espessura ^{1,8}	9
Tabela 5: Propriedades físicas das fases cristalinas do TiO ₂ ^{51,54,55}	26
Tabela 6: Propriedades físicas da mulite ^{59,63}	28
Tabela 7: Pastas preparadas.	33
Tabela 8: Composição da pasta light.	35
Tabela 9: Composições da pasta light com adição de diferentes percentagens de pó de mulite.	36
Tabela 10: Composição da pasta light com adição de óxido de titânio e diferentes percentagens de pó de mulite.....	36
Tabela 11: Temperaturas de sinterização para cada pasta.	38
Tabela 12: Valores médios do MOR e CR, obtidos para os provetes da composição P, sinterizados a 1210°C, PM 2, 5 e 10%, sinterizados entre 1170 e 1210 °C, PT, sinterizados a 1170°C, PTM 2 e 5%, sinterizados entre 1170 e 1200°C e PTM 10% sinterizados entre 1150 e 1200 °C.	73
Tabela 13: Valores médios da AA, RL, PR, ρ e Pa, obtidos para a composição P sinterizada a 1210°C, PM 2, 5 e 10% sinterizadas entre 1170 e 1210°C, PT sinterizada a 1170°C e PTM 2, 5 e 10% sinterizadas entre 1150 e 1200°C.	74
Tabela 14: Parâmetros de rugosidade, Ra, Rz e Rmáx da composição P sinterizada a 1210°C, PM 2, 5 e 10% sinterizadas entre 1170 e 1210°C, PT sinterizada a 1170°C e PTM 2, 5 e 10% sinterizadas entre 1150 e 1200°C.	77
Tabela 15: Características das composições que apresentam os requisitos necessários para a possível substituição da composição P (PM 10%, PT e PTM 10%).....	86
Tabela 16: Características das composições PM 10% e PT que apresentam os requisitos necessários para a possível substituição da composição P.	90



Lista de Símbolos

AA	Absorção de água (%)
b	Largura do corpo de prova (mm)
CR	Carga de rutura à flexão (N)
e	Espessura do corpo de prova (mm)
E	Módulo de Young (Pa)
F	Força de rutura (N)
L	Distância entre as barras de apoio (mm)
l_f	Comprimento final dos provetes sinterizado (mm)
l_i	Comprimento inicial do provete em cru (mm)
LM	Linha média
m_i	Massa do provete em cru e seco (g)
m_f	Massa do provete sinterizado (g)
MOR	Módulo de rutura à flexão (N/mm^2)
P	Porosidade aparente (%)
P_h	Massa da amostra impregnada pelo líquido (húmida) (g)
P_i	Massa da amostra sinterizada e seca (g)
P_{imer}	Massa da amostra imersa no líquido (g)
PR	Perda ao rubro (%)
Ra	Rugosidade média (μm)
RL	Retração linear de cozedura (%)
$Rmáx$	Profundidade de rugosidade máxima (μm)
Rz	Rugosidade profunda (μm)
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
α	Coefficiente de expansão térmica linear ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)
v	Módulo de Poisson
ρ	Densidade <i>bulk</i> (massa volúmica global) (g/cm^3)



Lista de Abreviaturas

ATD	Análise térmica diferencial
DIL	Análise dilatométrica
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EN	Norma Europeia (Europe Norm)
FV	Fase vítrea
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
M _I	Mulite primária
M _{II}	Mulite secundária
P	“Pasta light”, utilizada para produzir os pavimentos de grés porcelânico de baixa espessura na empresa Revigrés
PM	“Pasta light” com adição de mulite
PT	“Pasta light” com adição de 5% dióxido de titânio com 99% de pureza
PTM	“Pasta light” com adição de 5% dióxido de titânio e mulite
PEI	<i>Porcelain Enamel Institute</i>
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
TG	Análise termogravimétrica
TiO ₂	Dióxido de titânio

Capítulo 1

Introdução



Este capítulo apresenta o contexto, objetivo e organização da dissertação.

1.1. Contexto

A necessidade acrescida de transportar peças de pavimento e revestimento de forma eficaz, económica e ecológica (reduzindo as emissões de dióxido de carbono), de diminuir a quantidade de matérias-primas utilizadas, de facilitar a aplicação das peças finais e de recuperar edifícios antigos, por colagem de peças ultra leves por cima do que é antigo, sem recurso à destruição demorada e dispendiosa (necessidade das cidades atualmente), tem ganho elevada importância, quer para as empresas, quer para os clientes, tendo em vista um futuro sustentável com menor impacto ambiental. Desta forma, foi necessário encontrar alternativas viáveis que satisfizessem todos os interessados, sem reduzir a qualidade da peça final. Como resposta a este problema, a empresa *Revigrés* criou a coleção “Revigrés Light”, caracterizada por uma espessura reduzida (aproximadamente 6 mm) que é cerca de metade da espessura e do peso dos pavimentos e revestimentos convencionais. Esta coleção encontra-se subdividida em “Light”, quando se trata de revestimentos, e “Light Floor”, quando se refere a pavimentos.

1.2. Empresa Revigrés

Fundada no Barrô-Águeda pelo Eng.º Adolfo Roque em 1977, a *Revigrés* surgiu com o intuito de produzir revestimentos e pavimentos cerâmicos, tendo iniciado a sua produção um ano depois¹.

Nos primeiros 30 anos foi administrada pelo Eng.º Adolfo Roque e, presentemente, a empresa é gerida pela Dra. Paula Roque, Comendador Augusto Gonçalves e Eng.º Paulo Conceição¹.

Atualmente possui três tipos de produtos: grés porcelânico técnico, grés porcelânico esmaltado (vidrado) e monoporosa¹.



A *Revigrés* tornou-se uma referência no mundo cerâmico onde “o design, inovação, qualidade e serviço, aliados a uma forte política ambiental, são as linhas” fundamentais na orientação da empresa. Os projetos que desenvolve baseiam-se na investigação, eco inovação e na criação de produtos multifuncionais e energeticamente eficientes, descritos na Tabela 1¹.

Tabela 1: Coleções sustentáveis produzidas pela *Revigrés*¹.

Coleção	Características
Health Care tiles	Revestimento antibacteriano
Solartiles	Tecnologia fotovoltaica
Self cleaning tiles	Revestimento autolimpante
Sense tiles	Cerâmica sensível
Revigrés Light	Metade da espessura e peso do produto convencional
Projeto EcoTECH	Produto que integra 90% de materiais reciclados

A pensar num futuro sustentável e na possibilidade de reduzir o impacto ambiental, a *Revigrés* implementou várias medidas, como a utilização de matérias-primas inertes (redução da percentagem de resíduos perigosos) e reincorporação da maioria dos resíduos que produz.

Possuidora de um número elevado de prémios, como o “Prémio Melhor Marca de Azulejos e Moaisicos”, “Prémio Inovação” em várias coleções que produz e menção honrosa no “Prémio Europeu de Gestão de Design”, destaca-se o “Prémio Alfa de Ouro”, que tem como objetivo reconhecer e incentivar a criatividade técnica, científica e artística das empresas, atribuído à coleção “Revigrés Light” para revestimento em 2009¹.

Foi a primeira empresa a que foi atribuído o Certificado de Qualidade, segundo as normas NP (Norma Portuguesa) EN (European Norm) ISO (International Organization for Standardization) 9002, correspondendo atualmente a NP EN ISO 9001:2008. Foi também a primeira e única empresa do sector cerâmico certificada pelo Sistema de Gestão da Investigação, Desenvolvimento e Inovação, segundo a norma NP 4457:2007 e



Sistema de Gestão da Responsabilidade Social, segundo a norma NP 4469-1:2008. Esta empresa é ainda certificada pelo Sistema de Gestão Ambiental da APCER, segundo a norma NP EN ISO 14001:2004¹.

1.2.1. Coleção “Revigrés Light”

Inicialmente concebida para revestimentos, esta coleção foi mais longe e criou a “Revigrés Light Floor” para pavimentos.

Como já foi referido, esta coleção, produzida em grés porcelânico, é caracterizada pela sua espessura reduzida (6 mm), o que a torna mais leve, facilitando o seu transporte e aplicação, e por manter os efeitos estéticos dos pavimentos e revestimentos convencionais. Estas vantagens contribuem para o aumento da flexibilidade e resistência ao impacto, da coleção. É uma coleção totalmente sustentável, pois tem como intuito reduzir o consumo energético, as matérias-primas, os custos de transporte, as emissões de dióxido de carbono e, conseqüentemente, os custos da peça final ¹.

A “Revigrés Light Floor” permite reabilitar e renovar construções existentes, sem haver necessidade de remover os revestimentos e pavimentos antigos, evitando a produção de resíduos de construção e recuperação de edifícios a mais baixo custo¹.

Estes produtos estão disponíveis em três formatos: 450x900 mm, 600x600 mm e 600x1200 mm. No entanto, a redução drástica da espessura deste produto exige um cuidado no controlo das propriedades mecânicas.



1.3. Objetivo

O principal objetivo deste trabalho é o aumento da resistência mecânica (resistência à flexão) para $\approx 55 \text{ N/mm}^2$, dos pavimentos de grés porcelânico de baixa espessura da coleção “Revigrés Light Floor”, atualmente com o valor de 45 N/mm^2 . Sabendo que a mulite é um dos constituintes do grés porcelânico responsável pela resistência mecânica deste produto e que o seu teor final depende do teor e natureza da fase líquida formada durante o processo de sinterização², adicionaram-se diferentes proporções de mulite comercial à pasta produzida na empresa (pasta light) e à pasta light com adições de dióxido de titânio e estudou-se a sua influência no desenvolvimento microestrutural e na resistência mecânica final. Além disto, a mulite sugere um enorme potencial de ser economicamente mais viável, quando comparada com o dióxido de titânio, aditivo utilizado no estudo anterior.

1.4. Estrutura da Tese

Este trabalho está dividido em 5 capítulos. Inicialmente apresenta-se o material e os reforços mecânicos em estudo relacionando com os objetivos deste trabalho, o que constitui o Capítulo 2: Pavimentos e revestimentos de grés porcelânico. O Capítulo 3 descreve detalhadamente o procedimento experimental utilizado para a obtenção das pastas formuladas e da peça final, como também os ensaios realizados para a caracterização da mesma. Da junção dos resultados e da discussão destes, resulta o Capítulo 4. O trabalho termina com o Capítulo 5: Conclusões e trabalho futuro, que apresenta as conclusões do trabalho realizado e sugestões para trabalho futuro.

Capítulo 2

**Pavimentos e revestimentos
de grés porcelânico**



A produção e o consumo global de pavimentos e revestimentos cerâmicos têm vindo a crescer gradualmente, como é possível observar na Figura 1. No entanto, não foram encontrados dados mais recentes que 2012.

Em 2006, a produção global foi de 7,760 milhões de m², aumentando em 2012 para 11,166 milhões de m². De 2011 para 2012, verifica-se um aumento de 5,4%, onde 15,3% da produção global de 2012 pertence à Europa (1,700 milhões de m²).

O consumo global em 2006 foi de 8,060 milhões de m² atingindo o valor de 10,912 milhões de m² em 2012, aumentando 4,6% em relação ao ano de 2011^{3,4}.

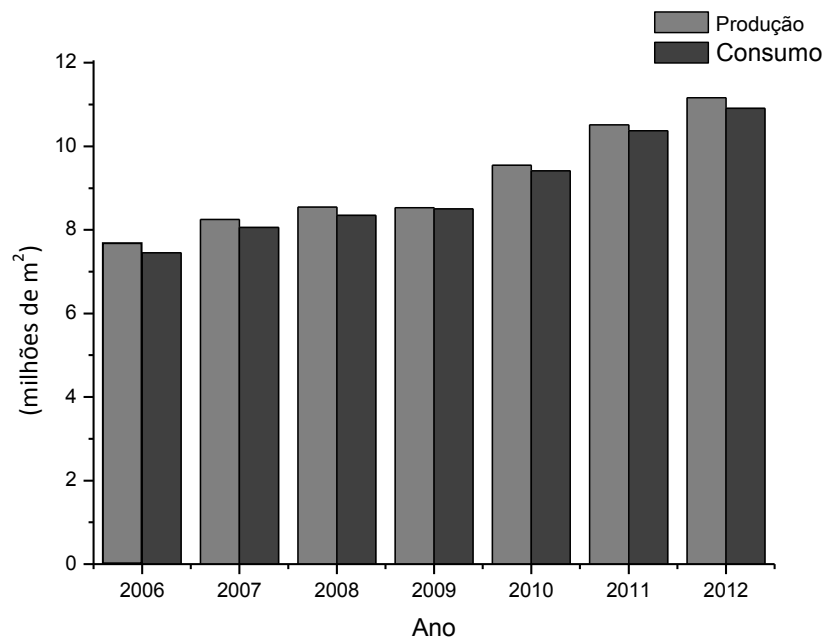


Figura 1: Produção e consumo global de pavimentos e revestimentos de 2006 a 2012^{3,4}.

Esta evolução só foi possível com o constante desenvolvimento dos pavimentos e revestimentos que atendam ou superem os requisitos dos clientes e também pelo desenvolvimento de produtos com funcionalidades avançadas (auto limpeza de superfícies, comportamento fotovoltaico, entre outros) que acresce valor e especificações técnicas ao produto permitindo a utilização avançada da cerâmica tradicional.



Reforço mecânico em pavimentos de grés porcelânico de baixa espessura

Os pavimentos e revestimentos cerâmicos podem ser classificados de acordo com: a superfície, o processo de conformação, a absorção de água, a resistência à abrasão superficial, a resistência à mancha e a resistência ao ataque químico (Tabela 2).

Tabela 2: Classificação dos pavimentos e revestimentos cerâmicos.

Superfície	Classificação	
	Vidrada	GLAZED ou GL
	Não Vidrada	UNGLAZED ou UGL
Processo de conformação	Classificação	
	Extrudidos	A
	Prensados	B
	Outros	C
Absorção de água	Grupo	
	Ia (0 a 0,5 %)	
	Ib (0,5 a 3 %)	
	IIa (3 a 6 %)	
	IIb (6 a 10 %)	
	III (> 10 %)	
Resistência à abrasão superficial (PEI- Porcelain Enamel Institute)	Classe	Local de uso
	PEI 0	Paredes
	PEI 1	Baixíssimo tráfego
	PEI 2	Baixo tráfego
	PEI 3	Tráfego médio
	PEI 4	Tráfego alto
	PEI 5	Tráfego intenso



Classe		
Resistência à mancha	5	Máxima facilidade de remoção de mancha
	4	Mancha removível com produto de limpeza fraco
	3	Mancha removível com produto de limpeza forte
	2	Mancha removível com ácido clorídrico, hidróxido de potássio e tricloroetileno
	1	Impossibilidade de remoção da mancha
Classificação		
Resistência química	Alta (A)	Resistência a produtos químicos
	Média (B)	Alteração de aspecto visível
	Baixa (C)	Alteração de aspeto bem definida

De acordo com a absorção de água, existem cinco tipos de pavimentos e revestimentos cerâmicos prensados: grés porcelânico (BIa), grés (BIb), semi-grés (BIIa), semi-poroso (BIIb) e poroso (BIII). Sendo o grés porcelânico o produto que apresenta características mais atractivas, como baixa porosidade e elevada resistência à flexão e à abrasão, é um dos grandes impulsionadores no crescimento global⁵.

2.1 Grés porcelânico

Responsável pela segunda grande revolução no sector cerâmico, o grés porcelânico foi concebido no final dos anos 70 em Sassuolo (Itália).



Grés porcelânico, tem origem na palavra “gres”, que remete para um material cerâmico com uma estrutura compacta, caracterizado por uma fase cristalina imersa numa fase vítrea predominante, e “porcellanato”, que se refere às características técnicas do produto, semelhantes às da porcelana⁶. Pode ser denominado ainda de grés porcelanato ou somente por porcelanato.

Este material revolucionou o sector cerâmico pelas características que apresenta, como a absorção de água quase nula ($< 0,5\%$), a elevada resistência à abrasão ($< 175 \text{ mm}^3$) e à flexão ($> 35 \text{ N/mm}^2$) e pela sua estética, pois pode ser utilizado como alternativa às pedras naturais. O grés porcelânico, quando comparado com as pedras naturais, apresenta maior resistência química, impermeabilidade, maior resistência à abrasão, maior resistência à flexão e maior leveza^{7,8}. Todas estas características determinam a aplicação do grés porcelânico, seja residencial, comercial ou industrial⁵.

Acompanhando a evolução industrial, o grés porcelânico sofreu alterações nas suas características de acordo com as exigências, tornando-se um material moderno e bastante versátil, através do processo de polimento e das técnicas decorativas⁶.

Atualmente, possui uma espessura superior a 7,5 mm e pode ser encontrado em vários formatos, de grandes (600 x 1200 mm) e pequenas (300 x 300 mm) dimensões⁵.

De forma a inovar, surpreender e tendo em atenção considerações ambientais, começaram a ser desenvolvidos os pavimentos e revestimento de grés porcelânico de baixa espessura.

2.2 Grés porcelânico de baixa espessura

Concebidos e comercializados no ano 2000, os primeiros pavimentos e revestimentos de grés porcelânico caracterizados pela sua baixa espessura (3 mm) e com formatos de 300 x 100 cm, pertencem à empresa italiana *LAMINAM*, do grupo *System*⁹. No entanto, alguns destes pavimentos e revestimentos necessitam da junção de uma esteira de fibra de vidro para melhorar a sua resistência mecânica. A Figura 2 apresenta a coleção “Filo” da *LAMINAM*¹⁰.



Figura 2: Coleção “Filo” da LANIMAM¹⁰.

Esta tecnologia inovadora ganhou tal importância que, em 2005, o grupo *Kalebodur*, na Turquia, decide implementá-la, seguindo-se do grupo espanhol *Levantina*, em 2006⁹.

A China, ao ver o potencial deste produto de baixa espessura, lançou uma coleção, pertencente à *MonaLisa Tiles*, cuja espessura das placas é de 5 mm. Sendo este o país mais populoso do mundo e avaliando muito positivamente a saída da coleção no mercado, em 2009 a *LAMINAM* criou uma parceria com a empresa *Porcela’BoBo* da China, com o intuito de promover os seus produtos em mais de 70 pontos de venda, onde se pode encontrar uma coleção com vários formatos, cores e padrões, entre eles, desenhos florais (Figura 3)¹⁰.



Figura 3: Coleção lançada pela parceria da *Porcela’BoBo* e *LAMINAM*¹⁰.



Em Portugal as empresas também já começaram a apostar neste mercado, como é o caso da *Margrés* com a coleção “Linea”¹¹ e da *Revigrés*, com a coleção “Light”¹.

A Tabela 3 apresenta as várias características dos pavimentos e revestimentos de espessura reduzida das várias empresas acima mencionadas^{1,12-17}.

Esta tecnologia tornou-se bastante atrativa pelas características e vantagens que apresenta como: a redução dos tempos de sinterização, do consumo energético, das emissões de dióxido de carbono, da quantidade de matérias-primas utilizadas, do espaço de armazenamento, dos custos de transporte e a facilidade de manipulação das peças finais devido ao seu menor peso¹⁸. Este produto é considerado o produto cerâmico mais inovador dos últimos anos¹⁰. No entanto, para obter um produto com espessuras reduzidas, é necessário encontrar formas de aumentar a resistência mecânica, através da incorporação de aditivos ao grés porcelânico (subcapítulo 2.5.).

Tabela 3: Características dos pavimentos e revestimentos de espessura reduzida de várias empresas.

Empresa	Coleção	Espessura	Formato (mm)	Referências
<i>LAMINAM</i>	“Filo”	Laminam 3 3 mm	3000 x 1000	12
		Laminam 3+ ^(*) 3,5 mm		
		Laminam 3+3 ^(**) 7 mm		
		Laminam 5 5,6 mm		
<i>Kalebodur</i>	“Kalesinterflex Legno”	3 mm	3000 x 1000	13
<i>Levantina</i>	“TECHLAM”	3 mm	3000 x 1000	14
<i>Mona Lisa</i>	“Laminated tiles”	5 mm	1800 x 900	15
<i>BoBo,</i> <i>LAMINAM</i>	“Ultra-Thin”	4,8 mm	1200 x 600 1200 x 300 600 x 600 600 x 300 300 x 300	16
<i>Revigrés</i> <i>Ceramic Tiles</i>	“Light” “Light Floor”	5,5 mm 6 mm	1200 x 600 600 x 600 600 x 300	1
<i>Margrés</i> <i>Ceramic Tiles</i>	“Linea”	3 mm	3000 x 1000	17

^(*)Placa com esteira em fibra de vidro aplicada na parte posterior; ^(**) Sanduíche de duas Laminam 3 com a esteira de fibra de vidro interposta, com as superfícies frontais voltadas no sentido oposto entre si.



Os pavimentos grés porcelânico, por serem conformados por prensagem e possuírem uma absorção de água inferior a 0,5%, pertencem ao grupo BIa segundo a normalização da Comunidade Europeia (EN) 14411:2012 “Pavimentos e revestimentos cerâmicos. Definições, classificação, características e marcação”^{8,19}. Consequentemente, todos os produtos finais têm de estar em conformidade com a EN 14411/ISO 13006 do grupo BIa. As características técnicas, como a absorção de água e a resistência química, à flexão, à abrasão, ao gelo e à mancha, são avaliadas segundo os métodos de ensaio normalizados na ISO 10545. A Tabela 4 apresenta os valores normalizados do grés porcelânico de baixa espessura^{1,8}.

Tabela 4: Valores normalizados EN 14411/ISO 13006 para grés porcelânico de baixa espessura^{1,8}.

Métodos de Ensaio		Norma/Standart
ISO 10 545-3	Absorção de água	< 0,5%
ISO 10 545-4	Módulo de rutura (N/mm ²)	> 35
	Carga de rutura (N)	> 700
ISO 10 545-6	Resistência à abrasão profunda (volume removido/mm ³)	< 175
ISO 10 545-8	Coefficiente de dilatação térmica linear	Máx 8 x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹
ISO 10 545-12	Resistência ao gelo	Exigida
ISO 10 545-13 (excepto ao ácido fluorídrico)	Resistência química	-
ISO 10 545-14	Resistência a manchas	Min. Classe 3



2.3 Processo de fabrico da Revigrés

O grés porcelânico é conhecido por possuir elevada qualidade, proveniente da cuidadosa seleção das matérias-primas e do perfeito controlo do processo de fabrico⁵.

2.3.1 Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas para a produção do grés porcelânico podem ser classificadas em dois tipos: plásticas (materiais argilosos) e não plásticas (fundentes e inertes). Ambas são importantes ao longo do processo, uma vez que as primeiras conferem plasticidade à pasta, o que melhora as propriedades durante a prensagem (compactação) e a resistência mecânica em cru, e as não plásticas são responsáveis pela resistência mecânica do produto final^{5,20}.

A composição da pasta é constituída por 40-50% em peso de plastificantes, 35-45% em peso de fundentes (feldspatos sódico-potássicos) e 10-15 a % em peso de quartzo (Figura 4)^{7,21,22}.

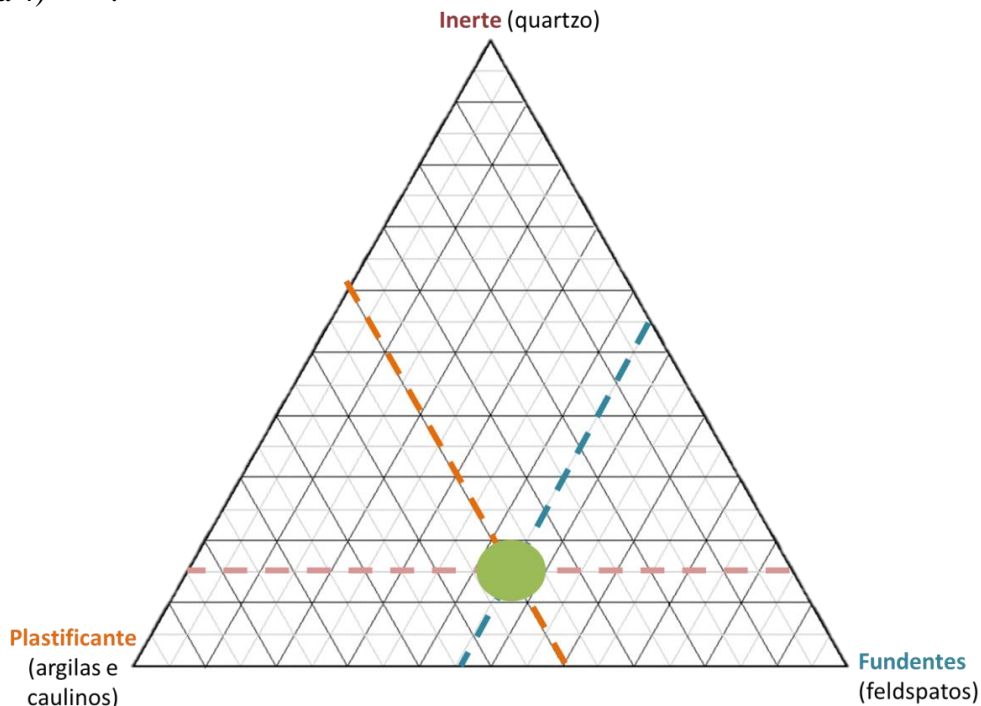


Figura 4: Diagrama da composição do grés porcelânico de baixa espessura.



Pertencem às matérias-primas plásticas, as argilas e o caulino, que são caracterizadas pela pequena granulometria que apresentam⁵.

A **argila** é um material composto por argilominerais (ex. caulinite, ilite) e também pode também conter quartzo, feldspato, micas e matéria orgânica. Esta matéria-prima é responsável por conferir plasticidade e trabalhabilidade à pasta e resistência mecânica em cru^{7,21}. A resistência mecânica e densidade da peça final aumentam com o aumento da percentagem de argilas utilizadas. No entanto, com a tendência de produzir peças de grandes dimensões, a percentagem de argilas utilizadas tem vindo a diminuir, sendo estas substituídas por argilas menos plásticas, pois é necessário valores de pressão elevados na etapa da prensagem, sem prejudicar a resistência em cru⁷.

O **caulino** é composto maioritariamente por minerais de caulinite que são silicatos hidratados de alumínio e é utilizado em adição ou substituição às argilas plásticas. O caulino coze branco e como tal é o grande responsável pela brancura das pastas de porcelana e de grés porcelânico. O caulino apresenta menores teores de matéria orgânica do que as argilas plásticas e é caracterizado por uma menor plasticidade e resistência mecânica em cru do que as argilas^{21,23}. O teor de óxido de alumínio (alumina, Al_2O_3) que contém, regula o equilíbrio das reações durante a vitrificação e promove a formação da fase cristalina mulite, influenciando a resistência mecânica da peça final^{20,24}.

Pertencem às matérias-primas não plásticas os fundentes e os inertes, como os feldspatos e a areia de quartzo respetivamente, e são caracterizadas pela sua granulometria grosseira⁵.

Os **feldspatos** são constituintes de rochas existentes na crosta terrestre²⁴. Os tipos mais utilizados no grés porcelânico são os feldspatos sódicos ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) e potássicos ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) pois os teores de álcalis (óxidos alcalinos (K, Na, Mg...)) que apresentam, promovem o aparecimento de fase vítrea durante a cozedura, contribuindo para a densificação do produto final²⁰. São assim responsáveis pela redução da temperatura e ciclo de cozedura e são considerados fundentes de média alta temperatura.

A **areia de quartzo** é a grande responsável pela quantidade de quartzo necessária na formulação das pastas cerâmicas e complementa a quantidade de areia fornecida pelas restantes matérias-primas, equilibrando as reações entre a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3),



favorecendo a formação de mulite durante a cozedura. Esta fase aumenta a resistência mecânica da peça final, como já foi referido anteriormente. A areia é fundamental na etapa de secagem e no início da cozedura, pois confere uma estrutura mais aberta ao produto, o que facilita a saída da água e dos produtos da decomposição dos minerais argilosos e o acesso do oxigénio para a combustão da matéria orgânica²¹. Reduz as retrações durante a secagem e cozedura^{7,21,24}.

Para que seja possível produzir os revestimentos e pavimentos de baixa espessura com as mesmas matérias-primas e processamento dos revestimentos e pavimentos convencionais, é adicionado à composição o aditivo “light” com o intuito de aumentar a resistência mecânica em cru e após a cozedura¹⁸.

2.3.2 Etapas do processamento

O processo de fabrico de pavimentos e revestimentos de grés porcelânico da empresa *Revigrés* é descrito por uma sequência de etapas, apresentadas na Figura 5, com o intuito de obter o produto final desejado (natural, polido ou vidrado). Trata-se de um processo de monocozedura, realizado em ciclos rápidos (40 a 60 minutos), comum para os três tipos de produto final, diferindo somente na existência, ou não, das etapas de vidragem/decoração e polimento.

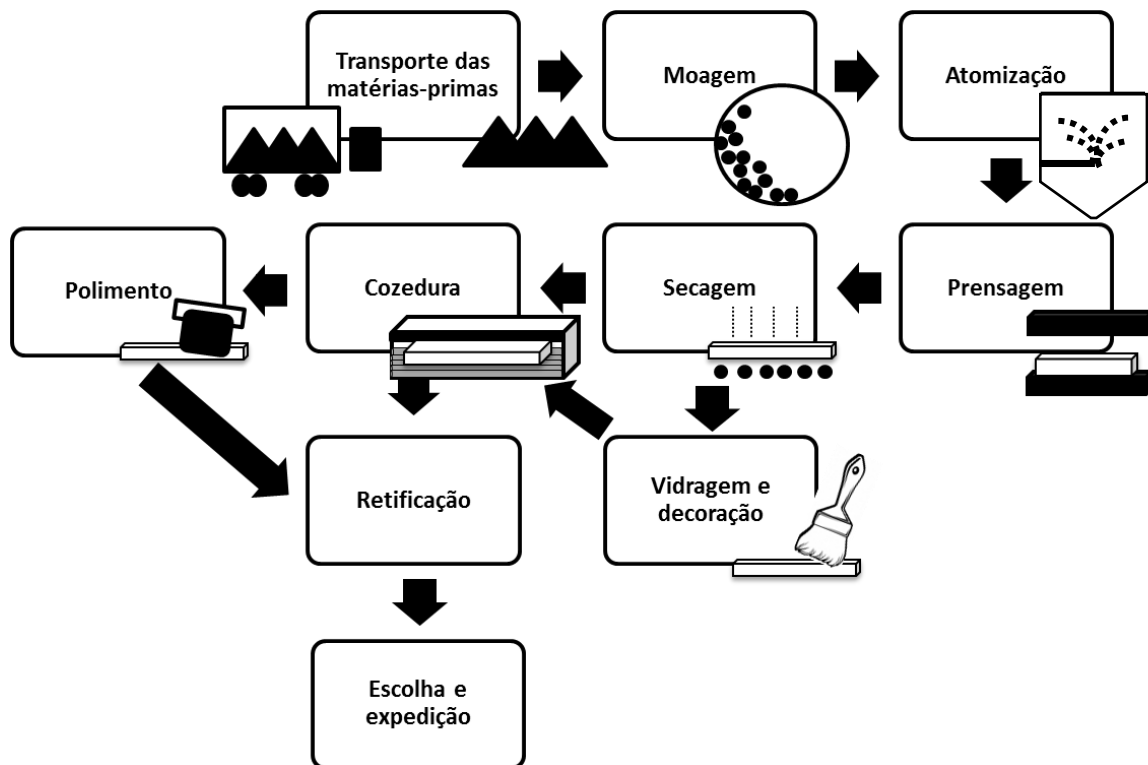


Figura 5: Esquema do processo de manufatura de pavimentos e revestimentos de grés porcelânico na empresa Revigrés.

O processo de fabrico inicia-se com a receção das matérias-primas, que são armazenadas, separadamente, em tulas. De seguida, são transportadas para balanças, onde é feito o seu doseamento e, como apresentam características diferentes, tal como aglomeração de partículas no caso das plásticas e granulometria grosseira nas não plásticas, são diluídas (matérias-primas plásticas) e moídas (matérias-primas não plásticas), garantindo a homogeneização e elevada reatividade destas quando misturadas. A desaglomeração das partículas das matérias-primas plásticas é realizada recorrendo a turbo-diluidores na presença de água e desfloculantes e a moagem é feita recorrendo a moinhos de bolas por via húmida. Esta etapa aumenta a área superficial das partículas e, conseqüentemente, a reatividade das mesmas. Após a obtenção da granulometria pretendida com a moagem (inferior a 5 % de resíduo ao peneiro de 45 μm), todas as matérias-primas são misturadas obtendo-se uma suspensão homogénea e uniforme, denominada de barbotina. Ao mesmo tempo, adicionam-se os corantes, responsáveis pela coloração da pasta. De seguida, a barbotina é crivada e armazenada em tanques com agitação lenta permanente.



Dos tanques de armazenamento, a barbotina é bombeada para o atomizador. A etapa de atomização consiste na eliminação do excesso de água da barbotina para a obtenção de um granulado (partículas secas) com humidade e distribuição do tamanho de grânulos adequado para a prensagem (abaixo de 63 μm). O granulado contém entre 4 a 5% de humidade e é armazenado em silos, onde permanece em repouso durante 24 h antes da etapa de prensagem para garantir arrefecimento adequado e uniformidade da humidade.

A prensagem é utilizada para conformar o granulado atomizado com as dimensões e geometrias requeridas e reduzir a porosidade interna. Através de uma prensa hidráulica uniaxial, o granulado é depositado num molde metálico, sujeito a uma pressão entre 400 e 500 kgf/cm^2 realizada com o auxílio de punção para compactar e conferir resistência mecânica para que o material prensado, ao ser retirado do molde, não se danifique ou deforme.

Após a desmoldagem do material prensado, este é direcionado para um secador vertical com temperaturas entre 100 e 170 $^{\circ}\text{C}$, para eliminar a água residual, reduzindo a sua humidade para 0,5%. A evaporação da água promove o aumento da resistência mecânica no material, atribuída a uma densificação causada pelo empacotamento. Esta resistência mecânica é essencial para que o material possa ser sujeito às etapas de vidragem e decoração. Como foi anteriormente referido, dependendo do tipo de material final, este pode, ou não, sofrer as etapas de vidragem e decoração.

Posteriormente, o material é submetido à etapa de cozedura num processo contínuo, sendo esta considerada uma das etapas mais importantes do processo, pois promove as transformações necessárias para a obtenção das propriedades desejadas. Para que tal seja possível, dois fatores são extremamente importantes: a temperatura e o tempo de sinterização⁷. A sinterização dá-se na presença de fase líquida, devido à elevada quantidade de fundentes que contém, contribuindo para a densificação e baixa porosidade dos produtos finais^{7,25}. O ciclo de cozedura é rápido, variando entre 40 a 60 minutos, e o produto é submetido a uma temperatura máxima de 1210 $^{\circ}\text{C}$, num forno de rolos alimentado a gás natural.

Dependendo do tipo de produto final pretendido, o produto sinterizado é sujeito ou não a uma etapa de polimento. Esta etapa consiste no desgaste da superfície através de cabeças polidoras, com diferentes granulometrias do material abrasivo que as constituem,



em elevada rotação e velocidade controlada. A cabeça com material abrasivo de maior granulometria nivela a superfície dos produtos e as etapas seguintes (com o decréscimo da granulometria) são utilizadas até se obter o brilho desejado. No entanto, o polimento promove a abertura da porosidade fechada e a formação de defeitos superficiais, contribuindo para a redução da resistência à mancha da superfície²⁶.

A retificação é a etapa que garante dimensões exatas dos produtos finais. Esta é realizada em simultâneo com o polimento, nos produtos polidos e vidrados e, no caso dos produtos naturais após a cozedura. Esta etapa aumenta o valor do produto final.

O processo termina com a classificação dos produtos finais de acordo com os defeitos que apresentam. Existem dois tipos de defeitos, os visuais, que são detetados pelos operadores e os dimensionais. Por fim, os produtos finais são embalados em caixas de cartão, que são colocadas em paletes de madeira, armazenadas e, posteriormente, expedidas.

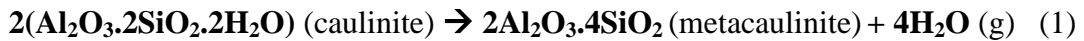
2.4 Evolução estrutural e microestrutural

O processo de densificação do grés porcelânico ocorre através da sinterização em presença de fase líquida, que promove e acelera o processo de densificação e crescimento de grão, devido à solubilização e re-precipitação da fase sólida. A sinterização em presença de fase líquida divide-se em três estágios: o estágio de rearranjo, onde existe o rearranjo das partículas, reduzindo a porosidade e, conseqüentemente, o volume da peça, o estágio de reação, onde a porosidade é eliminada por solução/precipitação das partículas sólidas e o estágio de coalescência, onde as partículas crescem²⁷.

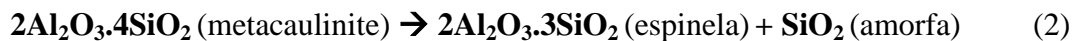
Ao longo da sinterização, ocorrem várias transformações físico-químicas como: a decomposição das argilas, a fusão parcial de composições eutéicas feldspatos-quartzo, a formação da fase mulite e a dissolução progressiva de quartzo na fase líquida, que dependem da temperatura de sinterização (Figura 6)^{2,22,28,29}:



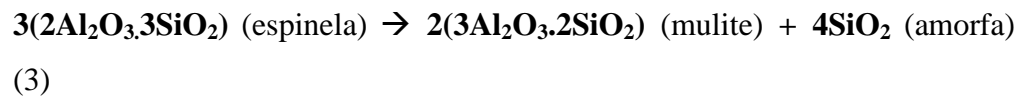
- ≈ 550 °C: transformação da caulinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), através da sua desidratação, em metacaulinite ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), também denominado de metacaulino (1).



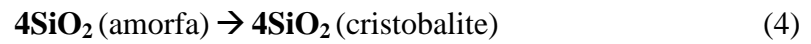
- **573 °C**: transformação do quartzo- α para quartzo- β .
- **700-1000 °C**: a metacaulinite transforma-se numa estrutura do tipo espinela e em sílica amorfa livre (2).



- **990°C (feldspato potássico) e 1050 °C (feldspato sódico)**: início da formação da fase vítrea. A temperatura de formação de fase líquida no feldspato potássico ajuda a reduzir a temperatura de sinterização do grés porcelânico, tal como a presença de albite no feldspato sódico, que pode reduzir até cerca de 60 °C a temperatura final.
- ≈ 1075 °C: início da formação da mulite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3$), processo designado por mulitização. A mulite primária provém (da fase do tipo espinela (3), enquanto que a mulite secundária da fusão dos feldspatos. A formação da mulite ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento e depende do aumento da temperatura, pois é a partir do aumento da temperatura que se inicia a interdifusão dos iões entre as partículas de alumina e sílica. Os iões de alumina difundem-se no interior das partículas de sílica e formam um líquido silico-aluminoso que, com o contínuo aumento da temperatura, enriquece em iões de alumínio, até atingir a estequiometria da fase. Posteriormente, inicia-se a nucleação da mulite, seguindo-se do seu crescimento, por difusão e precipitação³⁰.



- **> 1200 °C:** transformação do quartzo em cristobalite (4). No entanto torna-se mais evidente a temperaturas de 1400°C.



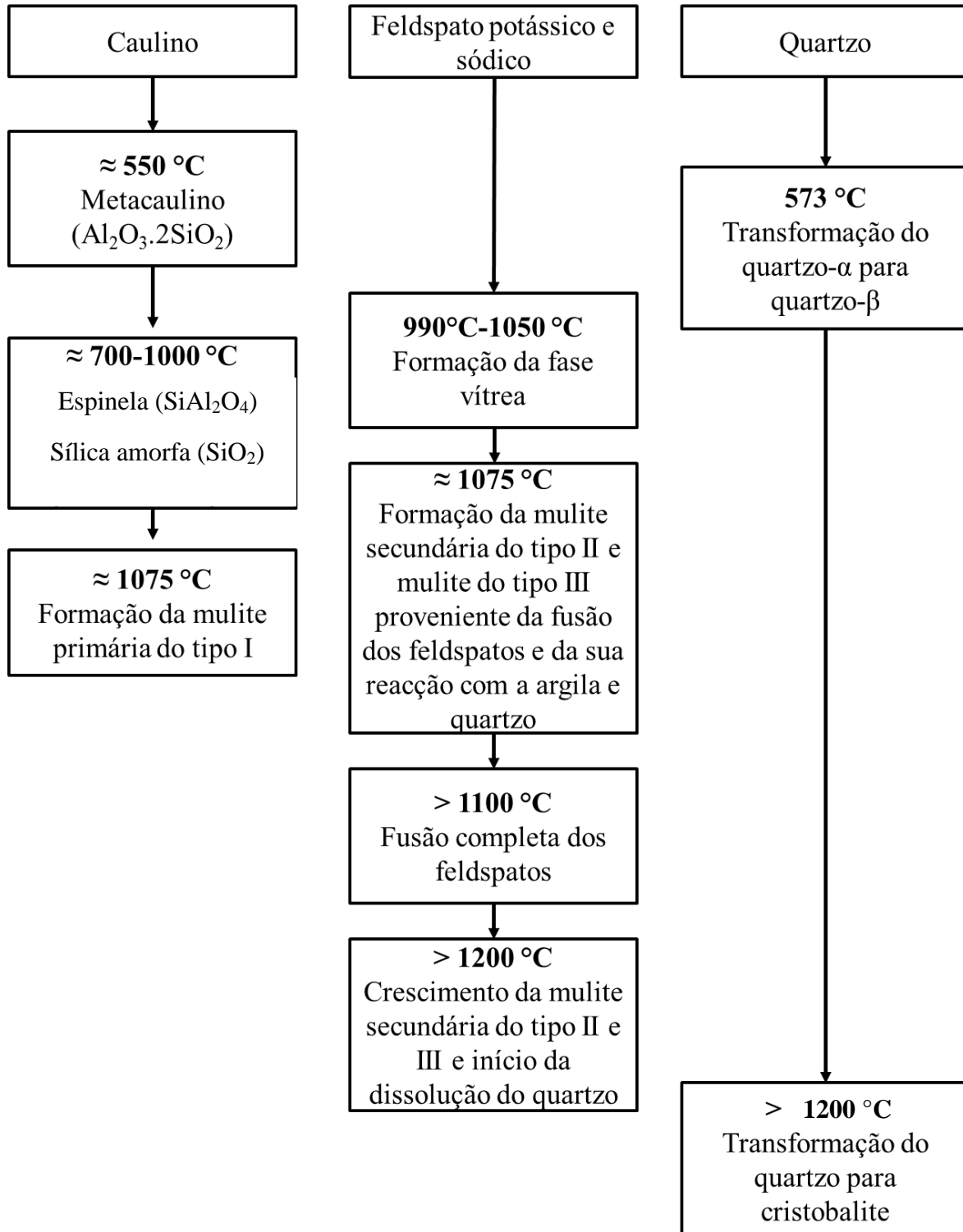


Figura 6: Diagrama da evolução de fases durante o processo de sinterização do grés porcelânico ²².



A estrutura resultante após as transformações descritas anteriormente, consiste em grãos com granulometria grosseira de quartzo (10-30%) incorporados numa matriz densificada, composta por uma fase vítrea (55-75%) com dispersão de cristais de mulite (5-10%) (Figura 7) ^{22,31-35}.

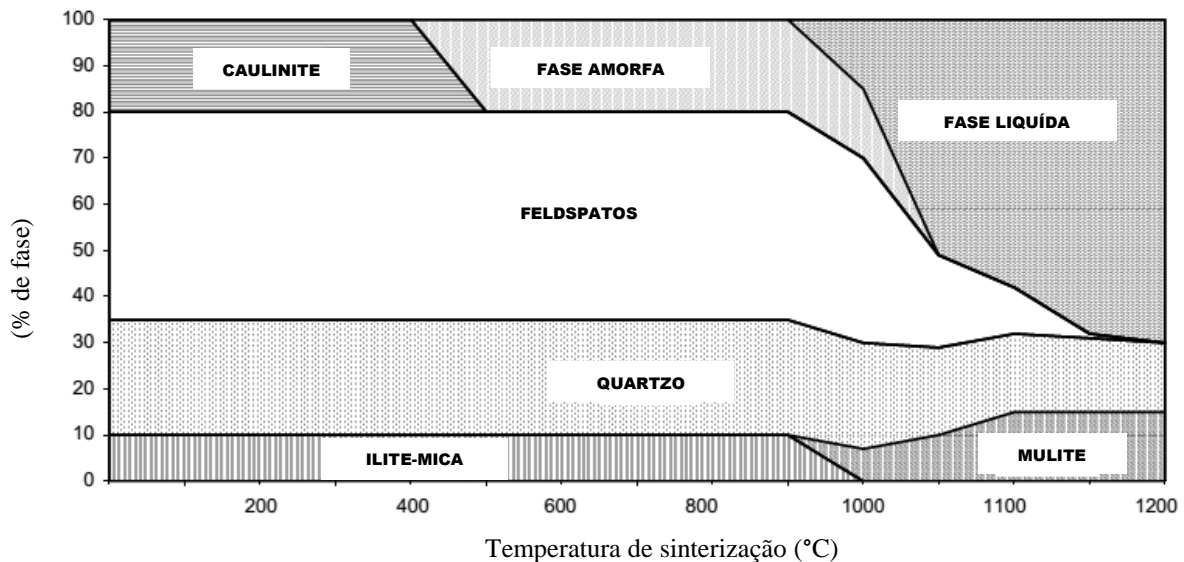


Figura 7: Transformações que ocorrem durante o processo de sinterização no grés porcelânico ³¹.

Os cristais de mulite formados podem ser do tipo I, II ou III ^{2,36} (Figura 8), consoante a sua morfologia (Figura 9), dependente do local de formação:

- **Mulite primária do tipo I:** deriva da decomposição das argilas. É caracterizada por apresentar uma forma de aglomerados de cristais de pequenas dimensões ^{22,29,36};
- **Mulite secundária do tipo II:** forma-se a partir da nucleação e crescimento de cristais na fase vítrea rica em alumínio proveniente da fusão dos feldspatos e da sua reação com argila e quartzo, o que proporciona o crescimento rápido dos cristais de mulite, justificando a formação do tipo I e II da mulite formadas à mesma temperatura. No entanto, alguns estudos indicam que



também pode ser formada a partir da superfície externa da mulite primária. Esta é caracterizada por apresentar uma morfologia acicular^{29,36,37};

- **Mulite secundária do tipo III:** surge com o crescimento da mulite do tipo II com o aumento da temperatura. Apresenta a uma forma acicular alongadas^{29,36,37}.

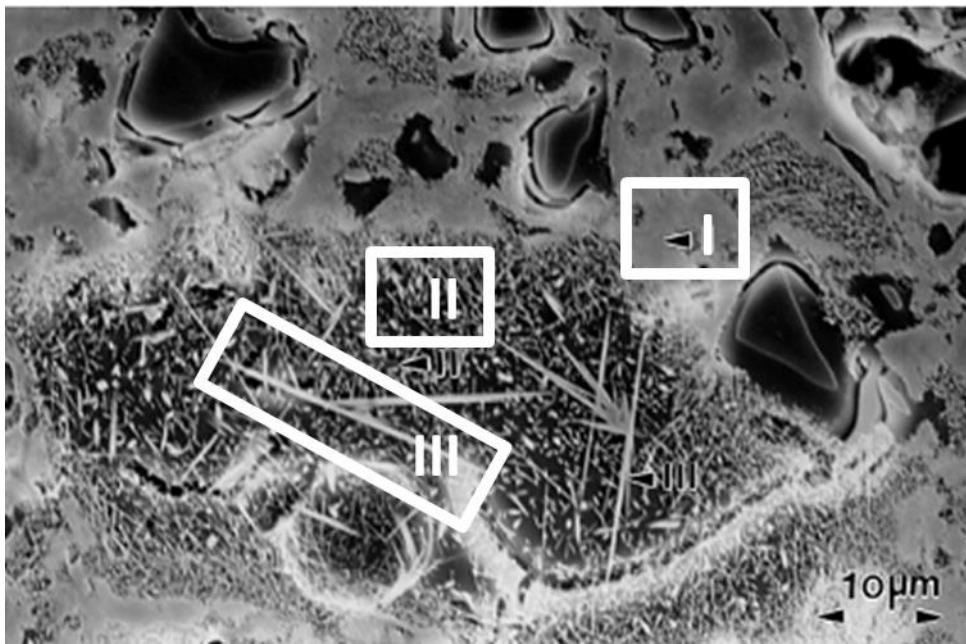


Figura 8: Micrografia da mulite primária do tipo I e secundária do tipo II e III²⁹.

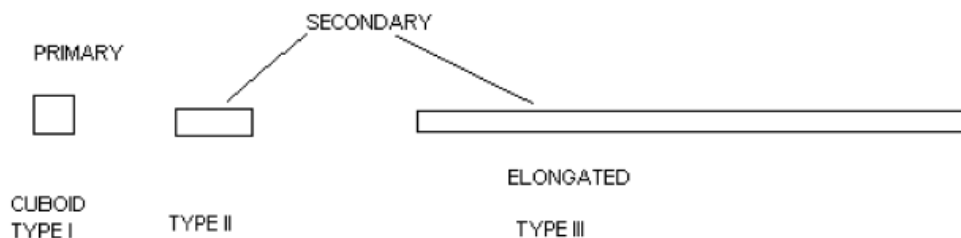


Figura 9: Morfologia da mulite primária do tipo I e secundária do tipo II e III²⁹.



2.5 Reforço mecânico

O grés porcelânico apresenta uma elevada resistência mecânica (produto da *Revigrés*: 45 N/mm^2). A quebra deste material surge por propagação de fissuras quando submetido a uma força superior ao valor da resistência mecânica³⁸. O aumento da resistência mecânica pode ser explicado através de três hipóteses que atuam como reforço da microestrutura: hipótese da mulite, hipótese do reforço da matriz e hipótese dispersão-reforço^{2,39-42}.

- **Hipótese da mulite:** baseia-se na interconexão de cristais aciculares de mulite. Esta hipótese defende que o aumento da resistência mecânica provém do entrelaçamento das agulhas de mulite finas, verificando-se que a força aumenta com o aumento do teor de mulite^{2,42,43}. Ciclos de sinterização mais longa e temperaturas elevadas, promovem o aumentam da espessura das agulhas finas de mulite, aumentando o número de agulhas de maior dimensão (mulite secundária do tipo III). No entanto, estas agulhas têm um menor contributo na resistência, porque não se entrelaçam de forma tão eficiente como as agulhas de menor dimensão^{2,44}.

A teoria de Zoellner define a natureza da mulite como sendo a chave responsável pela resistência mecânica². O controlo da temperatura e um processo de sinterização adequados são essenciais para gerar a quantidade correta de agulhas de mulite para se alcançar a resistência desejada. A mulite secundária do tipo II, devido à morfologia acicular e menor diâmetro da agulha, tem um maior contributo para o aumento da resistência do que a mulite primária^{2,44}.

- **Hipótese do reforço da matriz:** o reforço da matriz dá-se com a diferença entre os coeficientes de expansão térmica da matriz (fase vítrea) e a das fases cristalinas dispersas (mulite e quartzo), produzindo tensões



compressivas na fase vítrea que, conseqüentemente, aumentam a resistência mecânica^{2,45}. A tensão produzida (σ) é calculada a partir da equação (5)²:

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

onde $\Delta\alpha$ corresponde à variação dos coeficientes de expansão térmica (K^{-1}) da matriz (m) e da fase cristalina dispersa (p), ΔT à variação de temperatura da matriz e fase cristalina no arrefecimento, ν ao módulo de Poisson e E ao módulo de Young (Pa).

Os coeficientes de expansão térmica na matriz e nas fases cristalinas influenciam a natureza das fissuras. Obtêm-se coeficientes de expansão térmica negativos quando as fases cristalinas contraem mais que a matriz, causando fissuras esféricas e coeficientes de expansão térmicos positivos quando as fases cristalinas contraem menos que a matriz, originando fissuras radiais².

A resistência mecânica é fortemente influenciada pela granulometria das fases cristalinas (quartzo) e esta, influencia a formação das fissuras. O aumento da resistência surge devido às tensões de compressão criadas na matriz. Estudos indicam que quando se utilizam partículas de quartzo com granulometria^{2,45}:

- superior a 50 μm e inferior a 10 μm , a resistência mecânica diminui;
- entre 50 e 150 μm (α negativo) diminuem a resistência porque originam fissuras esféricas ao redor da partícula;
- inferior a 10 μm , apesar de gerarem um número reduzido de fissuras esféricas, dissolvem-se na fase vítrea, diminuindo a fração volumétrica de partículas e, conseqüentemente, as tensões de compressão na matriz, prejudicando a resistência.



Tendo em conta a influência da granulometria das partículas de quartzo na produção das fissuras e conseqüente impacto na resistência mecânica, apenas se usam partículas na gama de granulometria que contribui para o aumento da resistência mecânica^{2,45}.

Hipótese dispersão-reforço: esta hipótese propõe que as fases cristalinas dispersas na fase vítrea limitam o tamanho do defeito natural (falha de Griffith*), aumentando a resistência mecânica. A fração volumétrica de fase dispersa influencia a dependência da resistência mecânica. Para frações baixas da fase dispersa, a resistência depende apenas da fração volumétrica da fase dispersa. Para frações elevadas, a resistência depende não só da fração volumétrica da fase dispersa, mas também do tamanho de partícula da fase dispersa^{2,46}.

Para além destas três hipóteses, existem outros fatores que influenciam a resistência mecânica, tais como a porosidade (quanto maior porosidade, menor é a resistência mecânica) e a adição de aditivos que se comportam como reforços mecânicos na pasta².

Vários estudos têm sido realizados com diferentes aditivos que se comportam como reforços mecânicos na pasta. Mukhopadhyay *et al.* (2003) estudaram o efeito da adição do talco no grés porcelânico. Concluíram que o talco utilizado até 3% em peso reduz a absorção de água, expansão térmica e a temperatura de sinterização e aumenta a resistência mecânica significativamente. No entanto, a sua utilização em elevadas quantidades tem o efeito oposto, diminuindo a resistência mecânica, como conseqüência do aumento da porosidade devido à diminuição da temperatura de sinterização. Não se verificou efeito sobre a multização, mas verificou-se uma gradual diminuição do quartzo residual com o aumento do teor de talco utilizado⁴⁷.

* A fissura propaga-se quando o decréscimo na energia elástica excede o aumento de energia superficial associado à formação de novas superfícies⁷⁷.



Alvertazzi *et al.* (2010) utilizaram como reforço mecânico sal de lignosulfonato de sódio modificado (LS) e estudaram-no com a adição de 0,5% em peso de cada tipo de dispersante: silício-acrilato (D1) e acrilato (D2). Verificaram que a resistência mecânica das várias formulações aumenta com o aumento do teor do LS, obtendo o seu valor máximo com 1% em peso de LS e com o dispersante D2. No caso do dispersante D2, o mecanismo de reforço pode ser justificado pela interação química entre os grupos -OH do lignosulfato (aditivo) e os grupos -H dos grupos de acrilato, enquanto no dispersante D1, os grupos de silicato presentes podem criar obstáculos na reação. No entanto, são necessários mais estudos para confirmar estas teorias⁴⁸.

Tucci *et al.* (2007) investigaram o aumento da resistência mecânica do grés porcelânico com a adição de partículas de alumina de dois tipos: alumina de elevada pureza e bauxite calcinada, juntamente com espoduménio, que substituiu parte do feldspato sódico. Os materiais produzidos apresentaram uma diminuição na porosidade, diminuição da temperatura de sinterização (devido ao uso do espoduménio) e aumento da resistência mecânica. A melhoria do desempenho mecânico é atribuído às partículas de alumina, que limitam o tamanho da fissura, e à presença de espoduménio, que durante a sinterização, permite o desenvolvimento de uma fase líquida de baixa viscosidade, favorecendo as ligações fortes entre a alumina/mulite e a fase vítrea, e a cristalização da mulite secundária⁴⁹.

De seguida, dar-se-á mais ênfase ao dióxido de titânio e à mulite, dado que estes são os reforços mecânicos escolhidos para este trabalho.

2.5.1 Dióxido de titânio

O titânio (Ti), descoberto em 1791, é o quarto metal (ultrapassado pelo alumínio, ferro e magnésio) e o nono elemento mais abundante do mundo (constitui cerca de 0.63% da crosta terrestre). Este pode ser encontrado em vários minerais como no rutilo e ilmenite. O seu composto mais comum é o dióxido de titânio (TiO₂), sendo este utilizado numa vasta gama de aplicações (tintas, eletrónica, aplicações fotoquímicas, cosmética)⁵⁰.



O dióxido de titânio pertence à família de óxidos de metais de transição e pode ser encontrado em três formas cristalinas (polimorfos), nomeadamente, rutilo (tetragonal, Figura 10 (a)), anatase (tetragonal, Figura 10 (b)) e bruquite (ortorrômbica, Figura 10 (c)), encontrados na natureza. Cada polimorfo difere pela distorção dos octaedros (TiO_6 , um átomo de titânio central rodeado de seis átomos de oxigénio) e organização das cadeias^{50,51}.

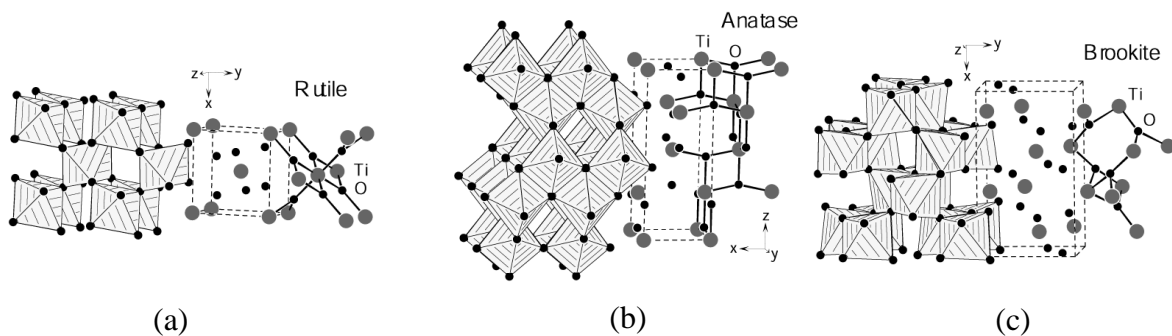


Figura 10: Estrutura cristalina e célula unitária: tetragonal do rutilo (a) e anatase (b) e ortorrômbica da bruquite (c)⁵².

A célula unitária do rutilo possui dois átomos de titânio e quatro de oxigénio e cada átomo de titânio está rodeado por seis de oxigénio. Este polimorfo é a única fase estável e é formado a elevadas temperaturas ($> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$)⁵³. A anatase possui uma célula unitária com quatro átomos de titânio e oito de oxigénio. A bruquite, que é a fase mais rara, apresenta quatro moléculas por célula unitária. A anatase e a bruquite são fases meta-estáveis em todas as temperaturas^{50,51,54}.

As diferenças discutidas anteriormente resultam num conjunto de propriedades físicas distintas para cada uma das fases (Tabela 5).



Tabela 5: Propriedades físicas das fases cristalinas do TiO_2 ^{51,54,55}.

Propriedades Físicas	Rutilo	Anatase	Bruquite
Estrutura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica
Parâmetros de rede (nm)	A	0,459	0,918
	B	0,378	0,545
	C	0,0296	0,9515
Grupo espacial	$P4_2/m$	$I4_1/amd$	Pbca
Densidade específica (g/cm^3)	4,13	3,79	3,99
Dureza (Mohs)	6,5	5	5,75
Temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	1870	1822	-
Coeficiente de expansão térmica ($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	T: 0-500 $^{\circ}\text{C}$		
	8,19	-	-

Existem vários estudos realizados utilizando o TiO_2 como mineralizador para promover a formação de mulite e, conseqüentemente, o aumento da resistência mecânica em porcelana, porcelana aluminosa e, mais recentemente, em grés porcelânico.

Bhattacharyya *et al.* (2005) investigou o efeito do TiO_2 na porcelana e confirmou o seu bom desempenho mecânico, devido à formação da fase vítrea que efetua o entrelaçamento adequado das agulhas de mulite na microestrutura. Contudo, as micrografias mostram a existência de vários cristais de mulite primária e apenas alguns cristais de mulite secundária⁵⁶.

Montoya *et al.* (2010) estudaram o efeito de pequenas concentrações de TiO_2 (2% em peso) na formação da mulite em porcelana aluminosa e verificaram que este aditivo promove a formação da mulite secundária⁵⁷.

Francisco (2013) estudou a resistência mecânica no grés porcelânico de baixa espessura da coleção Revigrés Light Floor, através da adição de diferentes percentagens de TiO_2 . Verificou que com a adição de 5 e 10 % em peso ocorre um aumento da resistência mecânica e uma diminuição de 40 $^{\circ}\text{C}$ na temperatura de sinterização. O produto final, com a adição de TiO_2 , apresentou maior brancura do que o produto sem a adição deste. Justificou-se estes resultados com o aparecimento de fase líquida a baixas temperaturas,



densificando o produto final e aumento da quantidade de mulite secundária, consequentemente, aumentando a resistência mecânica ⁵⁸.

2.5.2 Mulite

A mulite é um aluminossilicato ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), que foi descoberto na ilha de Mull (Escócia) e considerado um material raro na natureza. Pertence ao sistema binário Al_2O_3 - SiO_2 sendo a sua única fase cristalina estável (Figura 11) ⁵⁹.

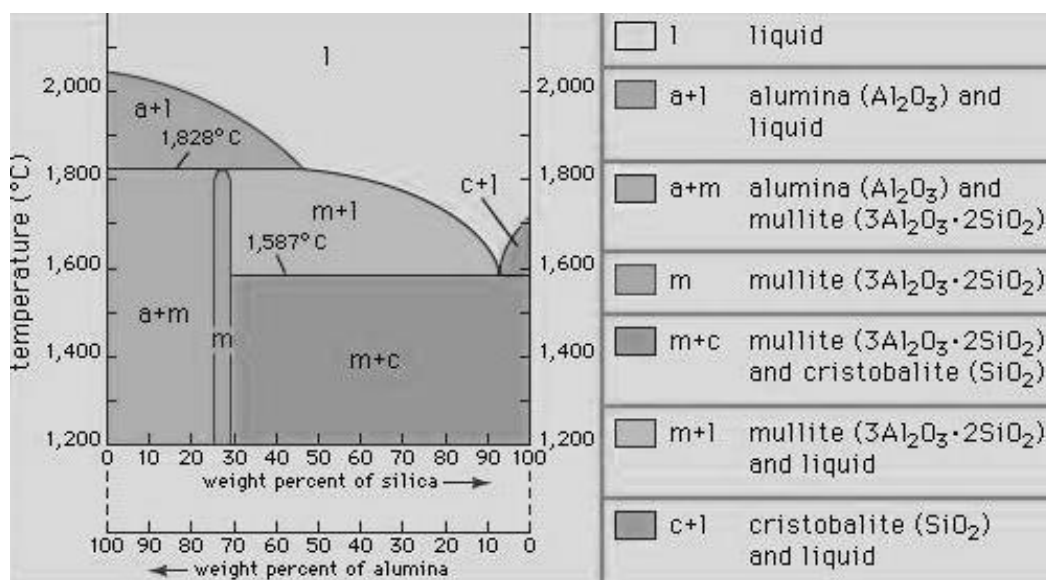


Figura 11: Diagrama de fases do sistema alumina-sílica ⁶⁰.

A sua estrutura é composta por alumínio, silício e oxigénio e tem como fórmula química $\text{Al}_{(4+2x)}\text{Si}_{(2-2x)}\text{O}_{(10-x)}$, onde o x pode variar entre 0,2 e 0,9 ^{59,61}. Apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica constituída por octaedros de AlO_6 ligados perpendicularmente por cadeias duplas alternadas de AlO_4 e SiO_4 (Figura 12) ^{59,62}.

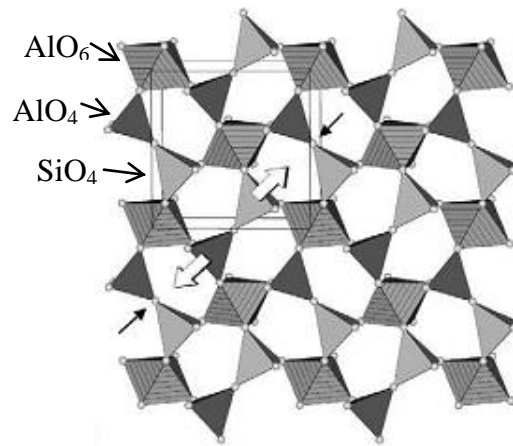


Figura 12: Estrutura da mulite da direção do eixo c ⁶².

Este material ganhou uma enorme importância, pois as suas promissoras propriedades como o comportamento mecânico a altas temperaturas (Tabela 6), tornaram-no bastante versátil, podendo ser aplicado na cerâmica tradicional e técnica ⁵⁹.

Tabela 6: Propriedades físicas da mulite ^{59,63}.

Propriedades Físicas		Mulite
Estrutura cristalina		Ortorrômbica
Parâmetros de rede (nm)	A	7.5785
	B	7.6817
	C	2.8864
Grupo espacial		Pbam
Densidade específica (g/cm ³)		3,2
Módulo de rutura (N/mm ²)		≈ 200
Temperatura de fusão (°C)		≈ 1830
Coeficiente de expansão térmica (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹)		T: 20-1400 °C ≈ 4,5

Por ser um material raro na natureza e cada vez mais requisitado, é necessário sintetizá-lo. A mulite pode ser sintetizada a baixo custo, pois as matérias-primas utilizadas são facilmente conseguidas e a preços razoáveis ^{30,64}.



Em seguimento de estudos realizados anteriormente nos pavimentos da coleção Revigrés Light⁵⁸ e com o intuito de responder a um nicho de mercado que requer grés porcelânico de maior resistência mecânica do que o disponível atualmente, este trabalho visa o estudo do aumento da resistência mecânica dos pavimentos da coleção Revigrés Light, usando a mulite como reforço mecânico.

Capítulo 3

Procedimiento experimental



Este capítulo apresenta as composições das pastas desenvolvidas neste trabalho (Tabela 7) e descreve o procedimento para a obtenção de provetes das pastas e as técnicas de caracterização dos mesmos (Figura 13).

Tabela 7: Pastas preparadas.

Pastas		Designação
P		Pasta light (pasta produzida na empresa)
PM	2 %	Pasta light com a adição de 2% de mulite
	5 %	Pasta light com a adição de 5% de mulite
	10 %	Pasta light com a adição de 10% de mulite
PT		Pasta light com a adição de 5% de dióxido de titânio (proveniente do estudo anterior ⁵⁸)
PTM	2 %	Pasta light com a adição de 4,9% de dióxido de titânio e 2% de mulite
	5 %	Pasta light com a adição de 4,75% de dióxido de titânio e 5% de mulite
	10 %	Pasta light com a adição de 4,5% de dióxido de titânio e 10% de mulite

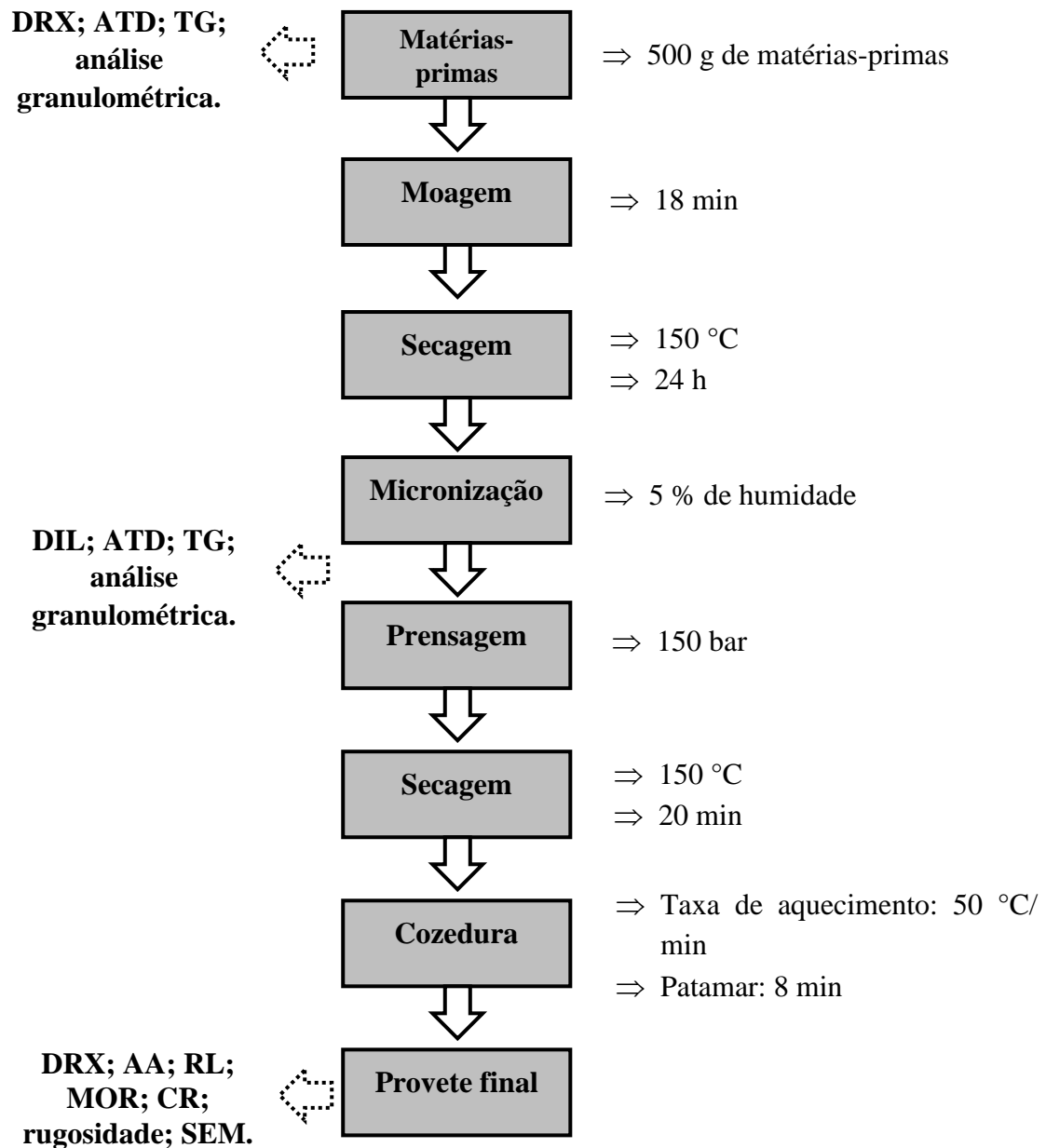


Figura 13: Procedimento experimental para a obtenção dos provetes finais e as técnicas empregadas na sua caracterização.



3.1 Composição das pastas

A todas as composições foi adicionado 1,25 % em peso de aditivo light, para conferir resistência mecânica em cru.

3.1.1. Pasta light (P)

A composição das pastas preparadas baseou-se na pasta produzida na empresa *Revigrés*, denominada por pasta light (P), utilizada para o fabrico de pavimentos de grés porcelânico de baixa espessura. A Tabela 8 apresenta as matérias-primas e as correspondentes percentagens (%) utilizadas.

Tabela 8: Composição da pasta light.

Matéria-Prima	%
Argilas	36
Caulino	6
Areia	7
Feldspatos	51

3.1.2. Pasta light com adição de pó de mulite (PM)

A pasta light com pó de mulite foi obtida através da adição de diferentes percentagens de mulite à pasta light, 2, 5 e 10 %, respetivamente (Tabela 9). O pó de mulite utilizado foi adquirido à Quimiamel e é designado por mulite fundida branca.



Tabela 9: Composições da pasta light com adição de diferentes percentagens de pó de mulite.

Matéria-Prima	Composição P (%)	2% de mulite (%)	5% de mulite (%)	10% de mulite (%)
Argilas	36	36	34.2	32.4
Caulino	6	5.88	5.7	5.4
Areia	7	6.86	6.65	6.3
Feldspatos	51	49.98	48.45	45.9
Mulite	0	2	5	10

3.1.3. Pasta light com adição de dióxido de titânio (PT) e com a adição de dióxido de titânio e pó de mulite (PTM)

A pasta light com adição de dióxido de titânio, daqui em diante designada PT e a pasta light com adição de dióxido de titânio e pó de mulite, daqui em diante designada PTM foram obtidas através da adição de 5% de dióxido de titânio (PT) e adição de diferentes percentagens de mulite (2, 5 e 10%) à pasta light com 5% de dióxido de titânio (PT), respectivamente e como reportadas na Tabela 10. O dióxido de titânio utilizado foi adquirido através da *Sigma-Aldrich* e possui 99% de pureza.

Tabela 10: Composição da pasta light com adição de óxido de titânio e diferentes percentagens de pó de mulite.

Matéria-Prima	PT (%)	2% de mulite (%)	5% de mulite (%)	10% de mulite (%)
Argilas	34,2	33,52	32,49	30,78
Caulino	5,7	5,59	5,42	5,13
Areia	6,65	6,52	6,32	5,99
Feldspatos	48,45	47,48	46,03	43,61
Mulite	0	2	5	10
Óxido de titânio	5	4,9	4,75	4,5



3.2 Preparação das pastas, pós e provetes finais

A preparação das pastas, pós e provetes finais foi realizada de acordo com os procedimentos utilizados pela empresa *Revigrés*, à escala laboratorial.

Em jarras de porcelana (capacidade máxima de 1 L), colocaram-se 500 g de matérias-primas para cada composição e adicionou-se cerca de 52% em peso de água, juntamente com 3 ml de desfloculante. As matérias-primas foram moídas com 550 g de bolas de albite durante 18 min, num moinho rotacional (*Macchine Macina Smalto*, modelo 444). No final, mediu-se a densidade das suspensões resultantes, com o auxílio de um picnómetro e o resíduo ao peneiro de 45 μm (inferior a 5%).

De seguida, as suspensões foram submetidas a um processo de secagem, onde permaneceram 24 h, numa estufa a 150 °C. Para a desagregação do pó aplicou-se uma etapa de micronização, etapa equivalente à etapa de atomização no processo de produção industrial dos pavimentos e revestimentos cerâmicos, onde se adicionou uma pequena percentagem de água, para lhes conferir 5% de humidade final e este foi peneirado no peneiro de 1 mm.

O pó foi prensado, numa prensa *Gabbrielli*, modelo Minipressa 40T, com uma pressão de 150 bar, na forma retangular (110 x 55,5 mm). Para cada composição e temperatura prensaram-se 5 provetes.

Os provetes prensados foram para a estufa a 150 °C durante 20 min e sinterizados num forno horizontal, com rolos, da *Nabertherm*, modelo LS 25/13 (30-1300 °C), com uma taxa de aquecimento de 50 °C/min, um patamar de 8 min à temperatura de sinterização e um arrefecimento rápido (Figura 14).

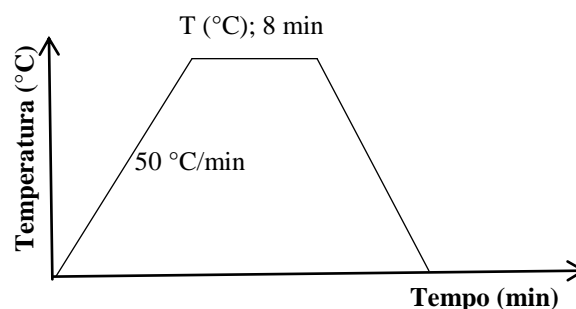


Figura 14: Curva de sinterização dos provetes.



As temperaturas de sinterização variaram entre 1170 e 1210 °C, para a composição PM e entre 1150 e 1200 °C para a composição PTM (Tabela 11).

Tabela 11: Temperaturas de sinterização para cada pasta.

Temperatura (°C)	PM	PTM
1150		✓
1170	✓	✓
1190	✓	✓
1200	✓	✓
1210	✓	

3.3 Técnicas de caracterização dos pós e provetes sinterizados

A caracterização estrutural, morfológica e térmica dos pós (matérias-primas, aditivos e pós das pastas) foi realizada através das técnicas: difração de raios-X (DRX), análise granulométrica, análise dilatométrica (DIL), análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (ATD). Os provetes sinterizados foram sujeitos a uma caracterização morfológica, estrutural e mecânica através das técnicas: difração de raios-X (DRX), absorção de água (AA), retração linear (RL), perda ao rubro (PR), módulo de rutura (MOR), carga de rutura (CR), rugosidade e microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

3.3.1 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X efetuou-se para identificar as fases cristalinas presentes nas matérias-primas, aditivos e nos provetes sinterizados. Foi utilizada uma pequena amostra de pó, com orientação aleatória dos cristais. Com um difractor *Rigaku Geingerflex D-*



max, a difração de raios-x foi realizada à temperatura ambiente, utilizando uma radiação $K\alpha\text{Cu}(\lambda= 1,54056\text{\AA})$, um filtro de níquel e um monocromador de grafite. As amostras foram submetidas a uma corrente de 30 mA, ângulos de varrimento entre 4° e 80° (2 θ) e a uma taxa de varrimento de 3°/min. Posteriormente, através da base de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), as fases cristalinas foram identificadas.

3.3.2 Análise granulométrica

Esta análise foi realizada nas matérias-primas, aditivos e nos pós das pastas, com o intuito de determinar o tamanho médio das partículas dos mesmos através da distribuição granulométrica cumulativa e de frequência. Utilizou-se o equipamento Beckman Coulter LS 230, constituído por um feixe laser que bombardeia as partículas em suspensão e mede o ângulo de difração produzido por estas, sendo este inversamente proporcional ao diâmetro da partícula.

3.3.3 Análise térmica dilatométrica (DIL)

A análise térmica dilatométrica baseia-se na mudança de dimensões de uma amostra (retração ($\Delta L/L_0$) e expansão), quando submetida a um ciclo de aquecimento controlado. Esta foi realizada nas matérias-primas e nos pós das pastas. Para esta análise foram utilizadas pastilhas prensadas uniaxialmente a 1 ton, durante 30 s, num molde cilíndrico, com 1 cm de diâmetro. Posteriormente, foram polidas para que a amostra final apresentasse faces planas e paralelas. Os ensaios de dilatometria foram realizados num dilatómetro Bahr DIL 801L, em atmosfera de ar, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, no intervalo de temperatura de 25 °C a 1210 °C.



3.3.4 Análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD)

Ambas as análises foram realizadas nas matérias-primas e nos pós das pastas.

A análise termogravimétrica consiste na medição da variação da massa de uma amostra, quando esta é sujeita a um ciclo de aquecimento controlado.

A análise térmica diferencial consiste na medição de variação de temperatura entre a amostra a analisar e uma substância inerte de referência, quando estas são submetidas a um programa de temperatura controlado. Sempre que existam diferenças de temperaturas entre a amostra e a substância de referência, está-se perante uma diferença de comportamento entre a amostra em estudo e a amostra de referência, que pode ser associada a um processo endotérmico (se o fenómeno físico – químico em causa corresponder a absorção de energia) ou exotérmico (se o fenómeno físico – químico em causa corresponder à libertação de energia).

Estes ensaios foram realizados num equipamento SETARAM LabsysTM, em atmosfera de ar, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, no intervalo de temperatura entre 25 °C e 1210 °C.

3.3.5 Absorção de água (AA)

A absorção de água (AA) foi medida de acordo com a norma NP EN ISO 10545-3 (2001) nos provetes sinterizados, através da impregnação em água pelo método de ebulição. Este método consiste em colocar os provetes sinterizados, previamente pesados (P_i em g), em água em ebulição durante 2 h. De seguida, são colocados em água fria para atingir a temperatura ambiente, durante 4 h. Posteriormente, os provetes são secos, de forma a retirar a água existente na superfície e pesados novamente (P_h em g).

Para calcular a absorção de água utilizou-se a seguinte equação:



$$\%AA = \frac{P_h - P_i}{P_i} \times 100 \quad (1)$$

3.3.6 Densidade (ρ) e porosidade aparente (Pa)

A densidade e porosidade aparente (percentagem volúmica de porosidade aberta) dos provetes sinterizados foram determinadas através do método de Arquimedes.

Neste método, pesaram-se os provetes em seco (P_i) e, de seguida, colocou-se um recipiente com água sobre uma balança e um suporte metálico com um pequeno cesto, que ficou suspenso na água e tarou-se a balança. Posteriormente, colocaram-se os provetes, um a um, no pequeno cesto imerso na água e registou-se o seu peso (P_{imer} em g).

As densidades foram calculadas através da equação (2) e as porosidades através da equação (3)⁶⁵:

Densidade

$$\rho \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) = \frac{P_i}{P_h - P_{imer}} \rho_{H_2O} \quad (2)$$

Porosidade

$$P (\%) = \frac{P_h - P_i}{P_h - P_{imer}} \times 100 \quad (3)$$

onde o ρ_{H_2O} corresponde à densidade da água utilizada para a imersão da amostra, 1g/cm^3 .

3.3.7 Retração linear (RL)

A retração linear (RL) apresenta a variação de dimensões dos provetes entre a pré-sinterização (após secagem a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 min na estufa) e pós-sinterização. O valor da retração linear determinou-se através da equação (4)⁶⁵.



$$\% RL = \frac{l_i - l_f}{l_f} \times 100 \quad (4)$$

onde l_i é o comprimento inicial do provete (mm) e l_f o comprimento final (mm).

3.3.8 Perda ao rubro (PR)

Para medir a perda ao rubro (*PR*) (variação de massa), pesaram-se os provetes em cru, após uma secagem a 150 °C, durante 20 min na estufa (m_i em g), e depois de sinterizados (m_f em g). O valor foi calculado através da equação (5)⁶⁵.

$$\%PR = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times 100 \quad (5)$$

3.3.9 Resistência mecânica

A resistência mecânica, neste caso, resistência à flexão, foi realizada de acordo com a norma NP EN ISO 10545-4 (2001) que determina a carga de rutura (N) e o módulo de rutura (N/mm^2) dos provetes, através da aplicação de uma força no centro do provete (força de rutura (N)), com uma velocidade definida.

O ensaio, denominado de ensaio à flexão em três pontos, foi realizado em todos os provetes sinterizados e é executado apoiando o provete em 2 apoios e aplicando uma força no centro do provete com um terceiro apoio até à sua rutura (Figura 15).

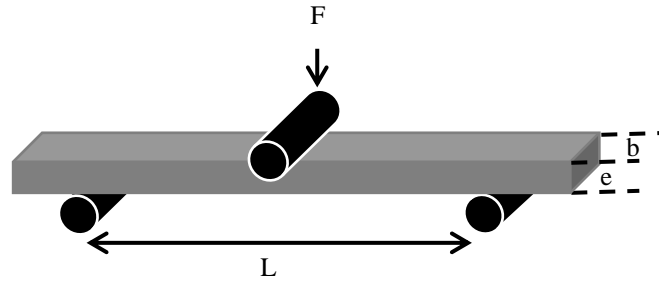


Figura 15: Esquematização do ensaio de flexão em três pontos.

A carga de rutura (CR) e o módulo de rutura (MOR) foram determinadas usando as equações (6) e (7).

$$CR = \frac{F \times L}{b} \quad (6)$$

$$MOR = \frac{3F \times L}{2b \times e^2} \quad (7)$$

onde o F é a força de rutura (N), L a distância entre apoios (mm), b a largura do provete (mm) e e a espessura do provete (mm).

Utilizou-se o equipamento *Gabrielli Technology-Flexi GT M08* para a realização destes ensaios, com uma distância de apoios de 90 mm a uma velocidade de aplicação de força de 0,5 mm/min.

3.3.10 Rugosidade

O conjunto de irregularidades que caracteriza uma superfície, como saliências e reentrâncias, é denominado por rugosidade⁶⁶. Para estudar a superfície dos provetes sinterizados foi utilizado o rugosímetro Perthometer M1, de contato mecânico, da marca



Mahr. Este equipamento utiliza um apalpador de ponta fina. Para a medição da rugosidade, o apalpador é colocado em contato com a superfície da amostra, percorrendo 5,6 mm de comprimento, com velocidade de deslocamento de 0,5 mm/s. Quando o apalpador percorre os 5,6 mm, regista os valores de rugosidade média (Ra), rugosidade profunda (Rz) e a profundidade máxima de rugosidade (Rmáx). Esta medição foi realizada 10 vezes nas amostras das diferentes composições.

Utilizando uma linha média (LM), que corresponde à linha que divide o perfil de rugosidade, onde a soma das áreas superiores é igual à soma das áreas inferiores (Figura 16), calcula-se o Ra. Este parâmetro é calculado a partir da média aritmética dos valores absolutos das alturas dos pontos que compõem o perfil, em relação à LM (Figura 17) ⁶⁶.

O Rz é calculado através da média aritmética dos cinco pontos mais altos e mais baixos do perfil, antes de se realizar a diferença entre eles (Figura 18) ⁶⁶.

Por sua vez, o Rmáx corresponde ao Rz mais elevado. Na Figura 18, o Rmáx é o Rz₅.

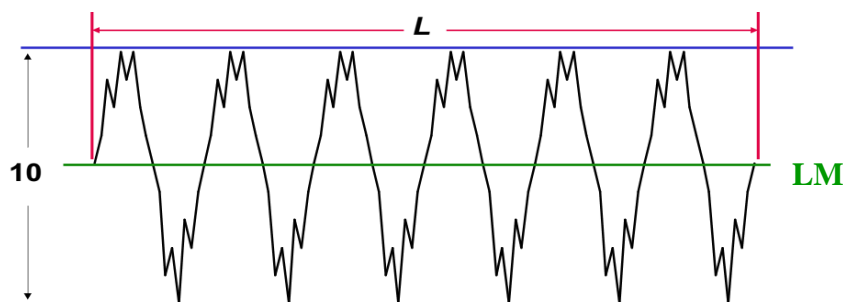


Figura 16: Determinação da rugosidade da superfície dos provetes: representação da linha média (LM) ⁶⁷.

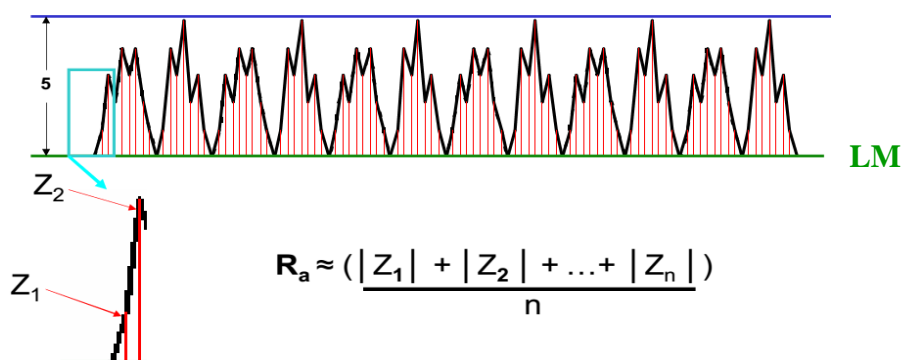


Figura 17: Determinação da rugosidade da superfície dos provetes: cálculo do parâmetro Ra ⁶⁷.

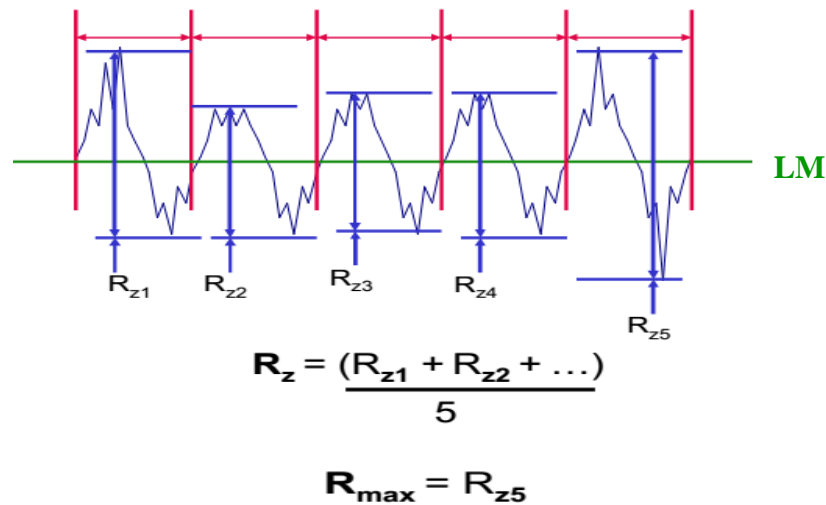


Figura 18: Determinação da rugosidade da superfície dos provetes: cálculo do parâmetro R_z e R_{\max} ⁶⁷.

3.3.11 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Para a análise microestrutural dos provetes sinterizados utilizou-se o microscópio eletrónico de varrimento (Scanning Electron Microscope, SEM) SEM Hitachi S4100, com um campo de aceleração de 30kV, um filamento de emissão de corrente de 11 mA e uma resolução de 15 Å. Este microscópio utiliza um processo de varrimento por feixes de eletrões, ponto a ponto, para obter uma imagem topográfica da superfície da amostra.

Para isso, os provetes foram polidos com lixas de carboneto de silício de diferentes granulometrias, sequencialmente (400, 800, 1200, 4500) e de seguida utilizando as pastas de diamante 6 e 1 µm. Posteriormente, estes provetes foram atacados quimicamente em ácido fluorídrico (5% em volume), durante 2 minutos, para contrastação de detalhes de microestrutura.

Capítulo 4

Resultados e discussão



Este capítulo apresenta os resultados obtidos neste trabalho e a sua discussão. Está dividido em duas grandes partes: resultados associados à caracterização das matérias-primas e aditivos e resultados associados às novas pastas desenvolvidas, com a adição de mulite.

4.1. Caracterização das matérias-primas e aditivos

Foi feita uma análise estrutural, granulométrica e térmica às matérias-primas e foi também feita uma análise estrutural e morfológica aos aditivos.

4.1.1 Análise estrutural por DRX

As matérias-primas e aditivos, utilizados na formulação das pastas P (pasta light, produzida na empresa), PM (pasta light com adição de mulite) e PTM (pasta light com adição de dióxido de titânio e mulite), foram analisadas por DRX.

A Figura 19 apresenta os difratogramas de raio-X das matérias-primas com a identificação dos espectros recorrendo à base de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Verifica-se que as fases cristalinas presentes nas matérias-primas plásticas, argilas e caulinos, são: caulinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), moscovite ($\text{KAl}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) e quartzo (SiO_2). É possível observar que o caulino é constituído maioritariamente por caulinite, devidos aos picos bem definidos e intensos que apresenta, típicos da caulinite. Os fundentes apresentam a fase de quartzo, microclina (KAlSi_3O_8) e albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Contudo, o feldspato B possui também moscovite na sua composição. Verifica-se que os feldspatos são a fonte de óxidos potássicos e sódicos, necessários para a promoção de formação de fase vítrea durante o processo de cozedura, densificação do produto e redução da temperatura de sinterização^{2,20,22}. No difratograma da areia é evidente a presença de uma única fase cristalina, o quartzo, indicando a sua pureza mineralógica.

Os difratogramas dos aditivos, mulite e dióxido de titânio (Figura 20), revelam que a mulite é constituída maioritariamente por mulite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) e minoritariamente por



corundum (Al_2O_3). O dióxido de titânio apresenta uma única fase cristalina, a anatase (TiO_2).

Por questões de confidencialidade não é possível relevar as fases cristalinas presentes no “aditivo light”.

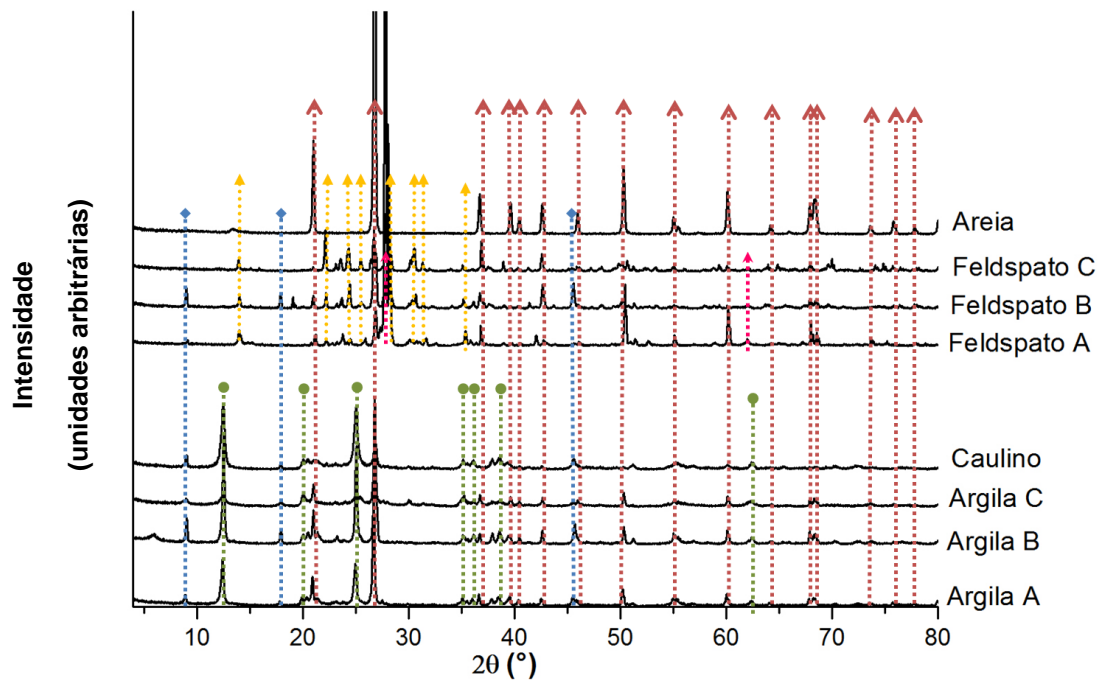


Figura 19: Diffractogramas das matérias-primas: argila (A, B e C), caulino, feldspato (A, B e C) e areia, com as fases cristalinas de quartzo (▲), albite (▲), moscovite (◆), caulinite (●) e microclina (▲) identificadas.

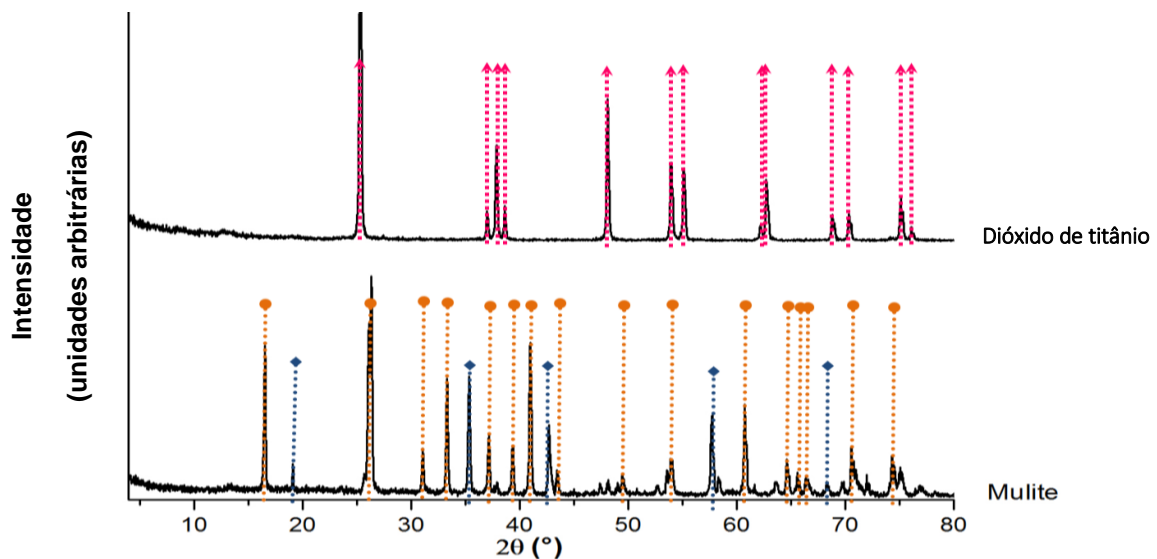


Figura 20: Diffractogramas dos aditivos de mulite e dióxido de titânio, com as fases cristalinas de mulite (●), corundum (◆) e anatase (▲) identificadas.



4.1.2 Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada às matérias-primas plásticas e não plásticas e aos aditivos de mulite e dióxido de titânio. A Figura 21 apresenta a análise granulométrica realizada às matérias-primas plásticas, argilas (A, B e C) e caulino.

- A argila A possui 10% de partículas com diâmetro inferior a $0,89 \mu\text{m}$, 40% entre $0,89 \mu\text{m}$ e $6,40 \mu\text{m}$ e 40% entre $6,40$ e $27,67 \mu\text{m}$, tendo um valor médio do tamanho de partícula de $10,41 \mu\text{m}$;
- A argila B é a argila que apresenta maior valor médio de tamanho de partícula, $54,06 \mu\text{m}$, onde 90% das partículas têm diâmetro abaixo de $140,40 \mu\text{m}$. Esta é a matéria-prima plástica com menor plasticidade, provavelmente relacionada com a sua granulometria e por conter mais quartzo (Figura 19);
- A argila C é a argila com menor valor médio de tamanho de partícula, $3,39 \mu\text{m}$, onde 50% das partículas têm diâmetros inferiores a $2,31 \mu\text{m}$ e 40% entre $2,31 \mu\text{m}$ e $8,10 \mu\text{m}$;
- O caulino apresenta 90% das partículas com diâmetros inferiores a $31,24 \mu\text{m}$ e um valor médio de tamanho de partícula de $12,01 \mu\text{m}$.

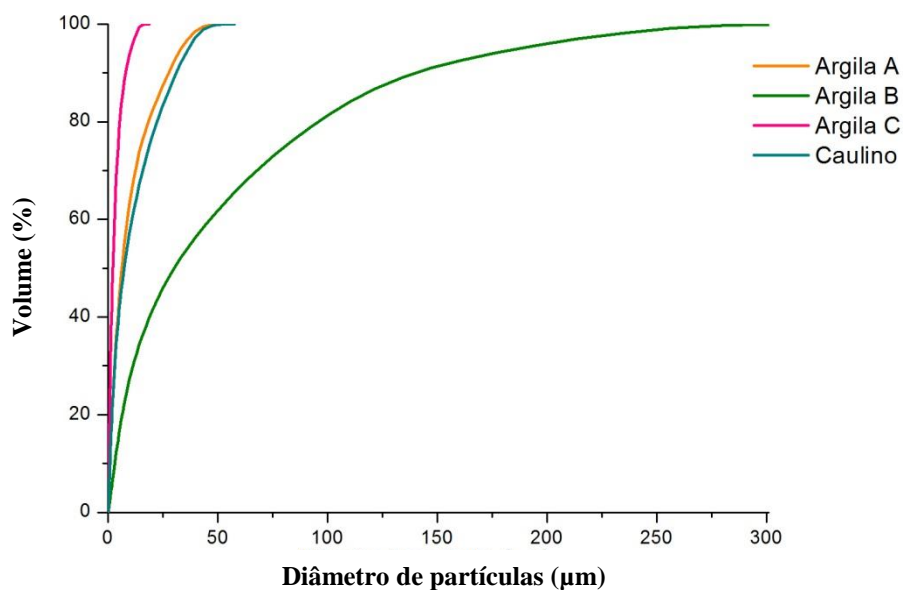


Figura 21: Distribuição granulométrica cumulativa inferior das matérias-primas plásticas: argilas (A, B e C) e caulino.



A análise granulométrica das matérias-primas não plásticas (Figura 22) mostra que:

- 50% das partículas do feldspato A têm um diâmetro inferior a 1138 μm e 40% variam entre 1138 e 1759 μm , sendo 1153 μm o valor de diâmetro médio;
- o feldspato B apresenta 90% de partículas com o diâmetro abaixo de 1711 μm , sendo o valor médio 851,10 μm ;
- o feldspato C apresenta 90% das partículas com diâmetros abaixo de 1635 μm e com um valor médio de 749,30 μm ;

A areia é a matéria-prima não plástica com menor granulometria, tendo como valor médio de diâmetro da partícula 489,50 μm .

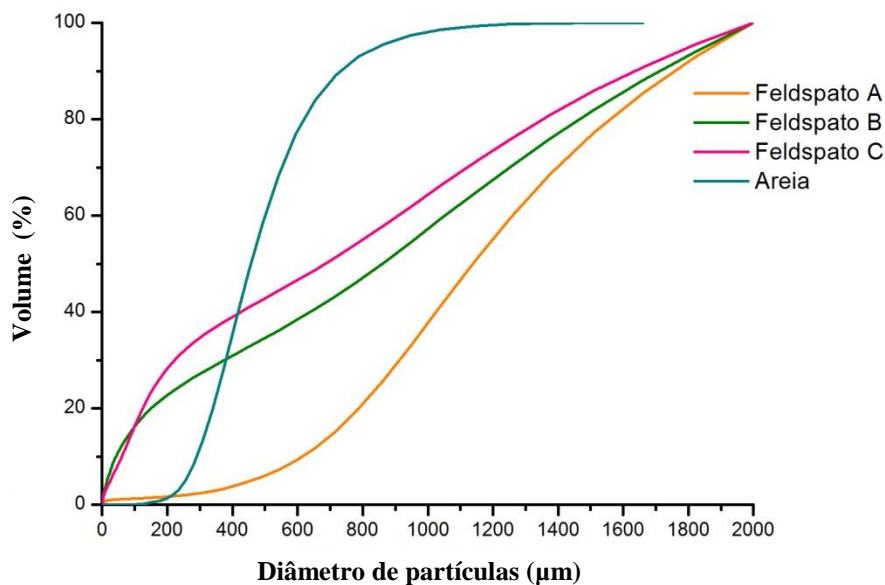


Figura 22: Distribuição granulométrica cumulativa inferior das matérias-primas não plásticas: feldspatos (A, B e C) e areia.

Os aditivos têm distribuições granulométricas bastante diferenciadas, como é possível observar na Figura 23 (a) e (b). Ambas as curvas de distribuição granulométrica apresentam um carácter bimodal (Figura 23 (a)). A mulite apresenta um valor médio de tamanho de partícula de 18,20 μm , onde 90% das partículas possuem diâmetros inferiores a 43,27 μm . Por outro lado, a dióxido de titânio apresenta granulometrias reduzidas, onde



90% das suas partículas têm diâmetros abaixo de 2,54 μm , tendo como valor médio de partícula 1,15 μm .

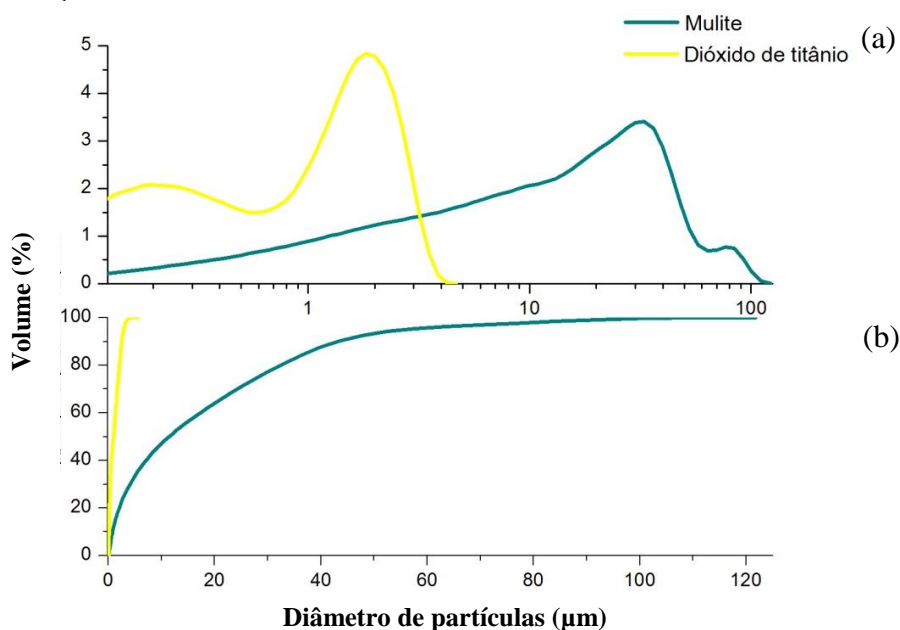


Figura 23: Distribuição granulométrica dos aditivos: mulite e dióxido de titânio: (a) curva cumulativa diferencial e (b) curva cumulativa inferior.

Através das Figuras 21 e 22, é possível observar que as matérias-primas não plásticas apresentam uma granulometria mais grosseira quando comparada com as matérias-primas plásticas. O dióxido de titânio é o material utilizado com menor granulometria e os feldspatos os que apresentam maior granulometria.

4.1.3 Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG)

Nas curvas de ATD das matérias-primas plásticas (Figura 24) é visível, a cerca dos 580 $^{\circ}\text{C}$ um pico endotérmico bem definido, indicando a desidroxilação das argilas e saída da água estrutural resultante na transformação da caulinite em metacaulinite^{2,68,69}. Próximo dos 980 $^{\circ}\text{C}$, deteta-se um pico exotérmico, devido à reorganização dos átomos na rede estrutural do metacaulino, formando uma nova fase cristalina, a mulite^{68,70}. Este pico é mais intenso no caulino, visto este ser constituído maioritariamente por caulinite. A curva



da TG apresenta uma perda de massa mais significativa, de 6% para a argila B (proveniente do maior teor de quartzo que apresenta), 9% para as argilas A e C e 12% para o caulino, entre os 50 e 580 °C, resultante da eliminação da água adsorvida e de constituição e libertação de materiais voláteis. Inicialmente, entre os 50 e 200 °C, ocorre uma perda de massa de aproximadamente 2,5 % para as argilas e de 1% para o caulino, resultante da eliminação de água adsorvida superficialmente. A maior perda de massa para as matérias-primas plásticas dá-se entre os 500 e 600 °C, devido à eliminação de água de constituição e materiais voláteis.

A Figura 25 apresenta as curvas de ATD e TG para as matérias-primas não plásticas. A curva de ATD do quartzo apresenta um pico endotérmico aproximadamente aos 573 °C, resultante da transição de fase do quartzo- α para quartzo- β ^{2,22,72,76}. As curvas de ATD dos feldspatos não apresentam efeitos térmicos tão evidentes, embora seja possível observar pequenos picos endotérmicos aproximadamente aos 573 °C, resultantes da transição de fase do quartzo- α para quartzo- β , mais evidentes para o feldspato A e B e também uma variação endotérmica atribuída à formação de fase líquida ^{2,71}. A curva de TG apresenta uma perda total de massa de aproximadamente de 1,5% para a areia, 2% para o feldspato A e C e 3,5 para o feldspato B.

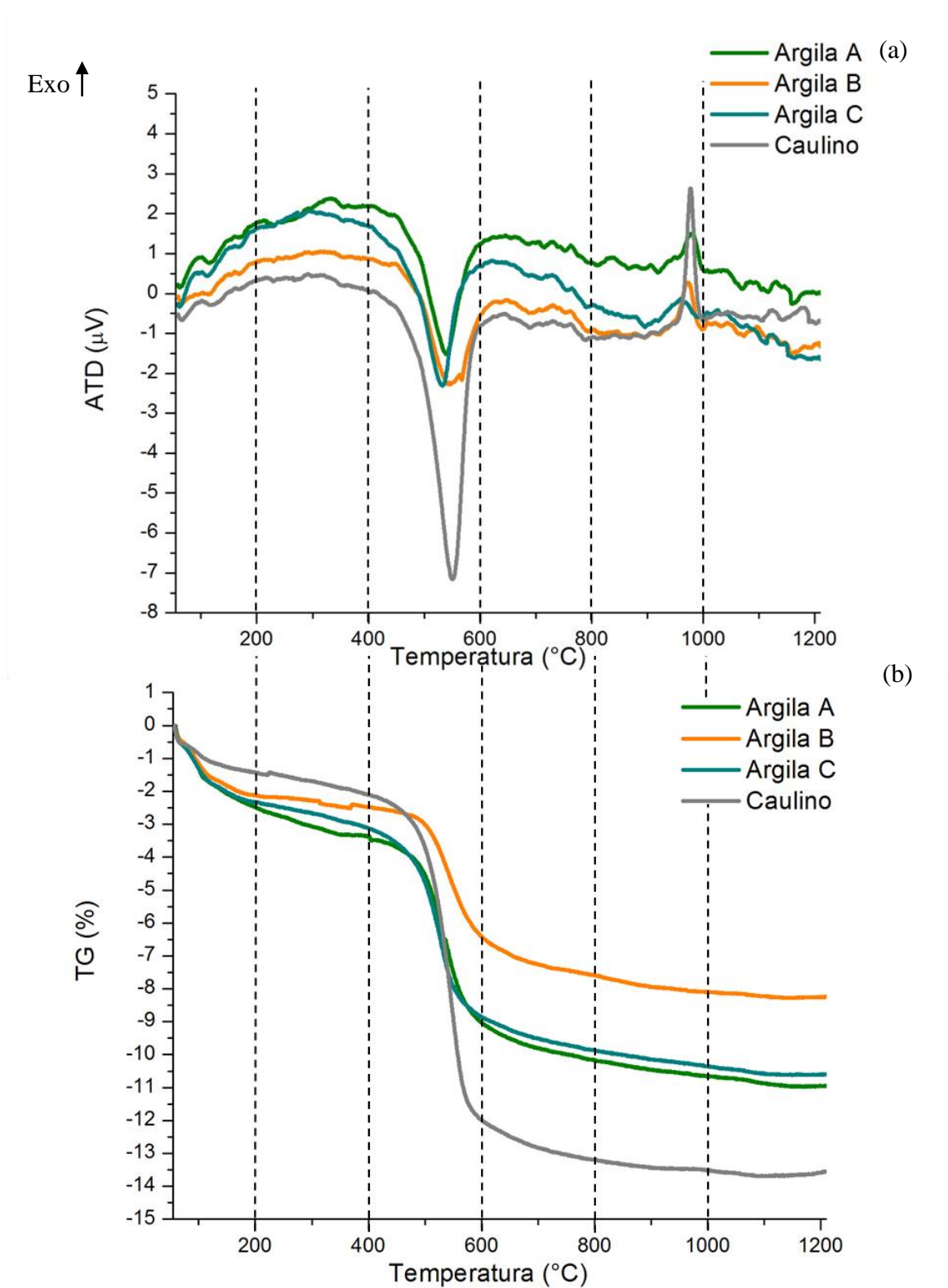


Figura 24: Análise (a) térmica diferencial (ATD) e (b) termogravimétrica (TG) das matérias-primas plásticas (argila A, B, C e caulino).

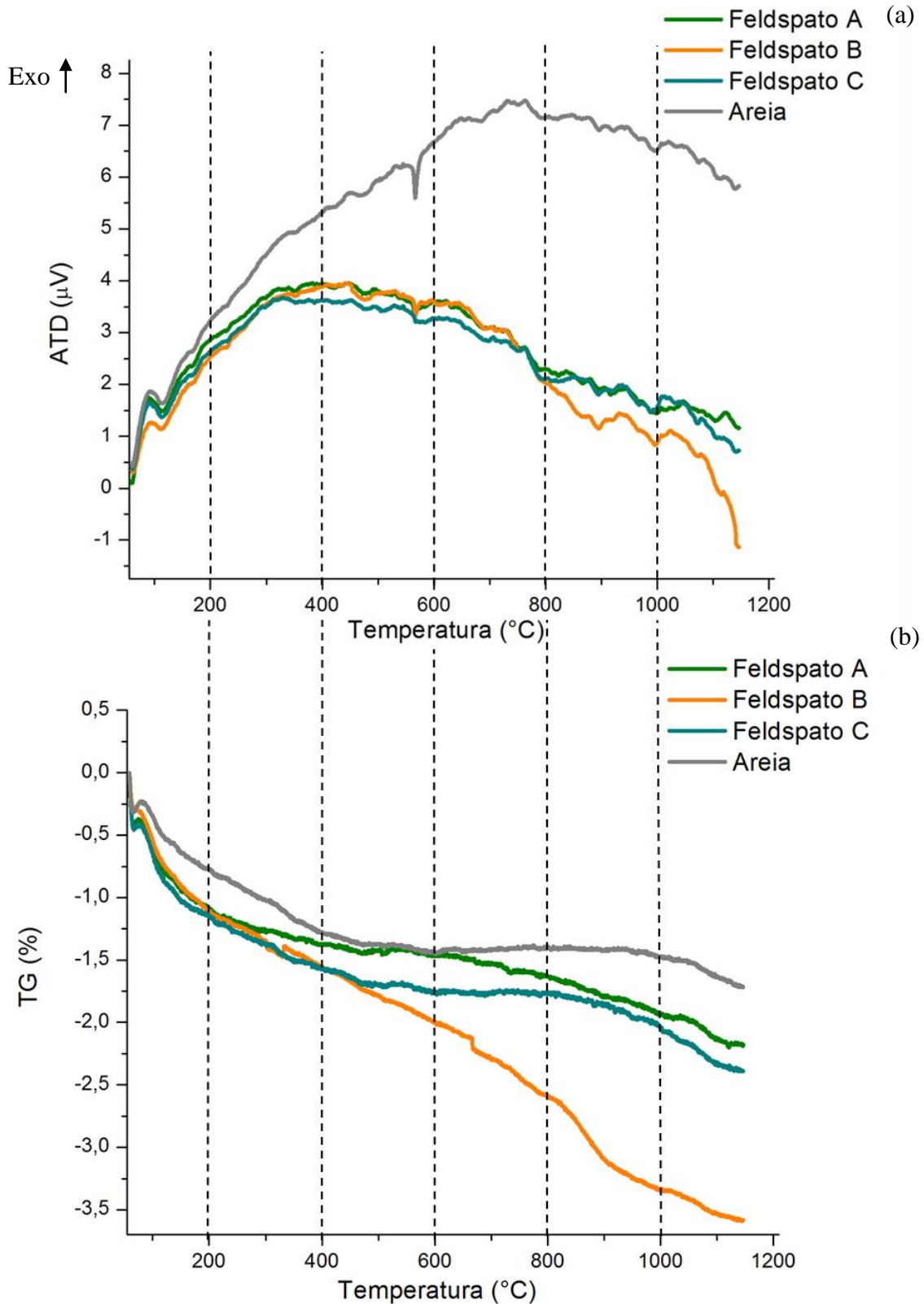


Figura 25: Análise (a) térmica diferencial (ATD) e (b) termogravimétrica (TG) das matérias-primas não plásticas (feldspato A, B, C e areia).



4.2. Desenvolvimento e caracterização de novas pastas: estudo do efeito da adição de pós de mulite

Com o intuito de aumentar a resistência mecânicas da pasta Light da *Revigrés* e de acordo com os objetivos traçados para este trabalho, recorreu-se à adição de pós de mulite e de misturas de pós de mulite com dióxido de titânio. Com base em resultados do trabalho anterior de Francisco⁵⁸, houve um aumento a resistência mecânica das pastas para ≈ 55 N/mm², através da dispersão das partículas de TiO₂ na fase vítrea. No entanto, não se observou o papel da mulite como reforço mecânico, pelo que neste trabalho se estuda o efeito da sua adição.

De seguida, serão analisados os pós provenientes da micronização das pastas por: difração de raios-X (DRX), análise granulométrica, análise dilatométrica (DIL), análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (ATD) e os provetes sinterizados por: difração de raios-X (DRX), absorção de água (AA), retração linear (RL), perda ao rubro (PR), módulo de rutura (MOR), carga de rutura (CR), rugosidade e microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

4.2.1. Caracterização física das pastas preparadas

As análises granulométricas dos pós provenientes da pasta light (P) e pasta light com as diferentes proporções do aditivo de mulite (PM 2, 5 e 10%) e a dos pós da pasta light e dióxido de titânio (PT) e pasta light, dióxido de titânio e diferentes teores do aditivo de mulite (PTM 2, 5 e 10%), são apresentados na Figura 26 e 27, respetivamente, após micronização e antes da conformação.

Os pós da pasta light (P) têm um valor médio de tamanho de partícula de 9,63 μ m. Com a adição de 2, 5 e 10% de mulite, as curvas perdem o comportamento bimodal que a curva da pasta P apresenta, aumentando ligeiramente os valores médios de tamanho de



partícula (PM 2%: 14,12 μm ; PM 5%: 14,20 μm e PM 10%: 11,56 μm), o que é esperado e reflete a granulometria grosseira da mulite.

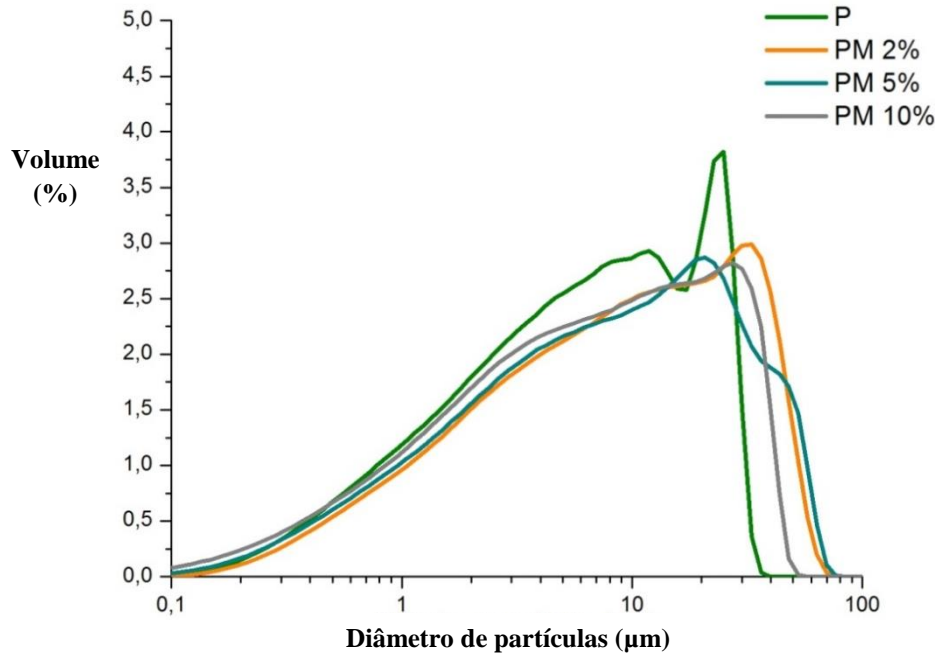


Figura 26: Distribuição granulométrica dos pós da: pasta light (P) e pasta light com diferentes teores de mulite (PM 2, 5 e 10%).

Com a adição de 5% de dióxido de titânio à pasta light (PT), o tamanho médio de partícula diminuiu para cerca de um terço (3,27 μm) do tamanho de partícula da pasta P (9,63 μm), tornando a curva bimodal. Esta diferença de tamanho médio de partícula deve-se à utilização do TiO_2 na composição da pasta que possui granulometria muito baixa (≈ 1 μm). Consequentemente, a quantidade de matérias-primas utilizadas com granulometrias superiores é inferior à utilizada na composição P. Com a adição de mulite na pasta PT, as curvas mantêm o seu comportamento bimodal e apresentam valores médios de partículas semelhantes. Obteve-se um valor médio de tamanho de partícula de 2,4 μm para os pós da pasta PTM 2%, de 1,73 μm para os pós da pasta PTM 5% e de 3,47 μm para os pós da pasta PTM 10%.

Verifica-se que os pós das pastas PM apresentam granulometrias superiores aos pós das pastas PTM, pois, para além dos aditivos apresentarem diferentes granulometrias (mulite com valor médio de tamanho de partícula de 18,20 μm e o dióxido de titânio de



1,15 μm), a pasta PTM contém menor quantidade de matérias-primas que a pasta PM, visto ter incorporado na sua composição 5% de TiO_2 e as proporções do aditivo de mulite.

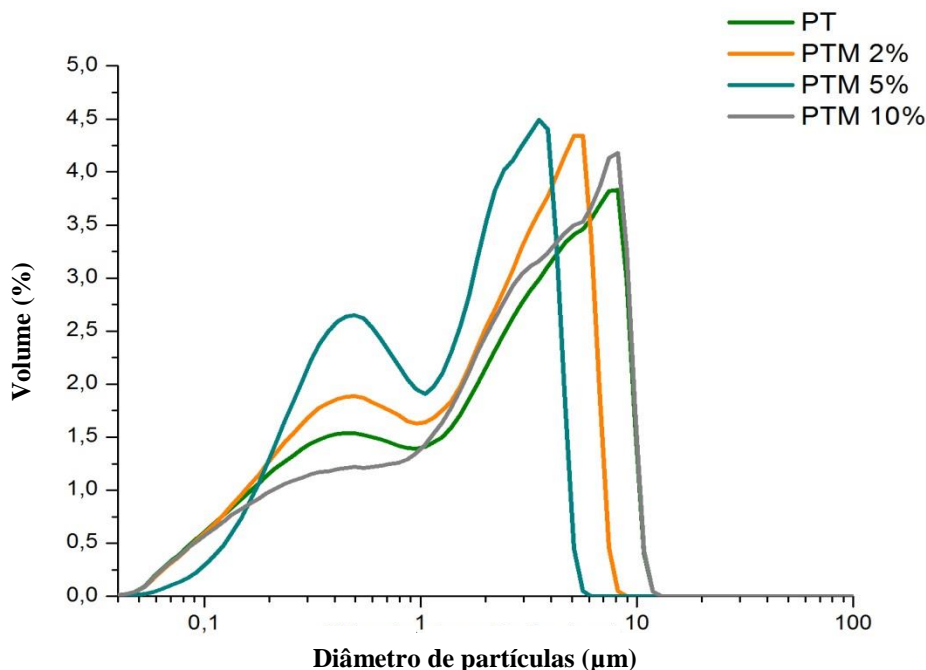


Figura 27: Análise granulométrica dos pós da: pasta light com dióxido de titânio (PT) e pasta light com dióxido de titânio e diferentes teores de mulite (PTM 2, 5 e 10%).

O comportamento térmico dos pós resultantes da etapa de micronização das várias formulações foi caracterizado por ATD/TG (Figuras 28 e 29). Como se pode verificar, as curvas de ATD/TG para os vários pós, apresentam comportamentos muito semelhantes. Entre os 50 e 110 $^{\circ}\text{C}$ as curvas de TG apresentam uma perda de massa que caracteriza a perda de água adsorvida. Verifica-se a existência de dois picos endotérmicos aproximadamente aos 520 e 570 $^{\circ}\text{C}$ nas curvas de ATD. O primeiro surge devido à desidroxilação das argilas cauliníticas, onde a caulinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) perde os grupos hidroxílos (OH) e transforma-se em metacaulinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)^{2,22,68,69}. Esta reacção é responsável pela maior perda de massa ($\approx 2\%$) em todas as curvas de TG (P, PM, PT e PTM). Próximo dos 570 $^{\circ}\text{C}$, surge um pico endotérmico resultante da transformação alotrópica do quartzo- α para quartzo- β ^{2,22,68}, sem perda de massa observada na TG. Aos 1000 $^{\circ}\text{C}$ é visível um pico exotérmico derivado da formação de novas fases, neste caso, a mulite, ocorrendo sem perda de massa^{2,22,68,72}. Verifica-se a presença de picos inesperados



às temperaturas iniciais, provavelmente provenientes de problemas na linha de base ou do equipamento.

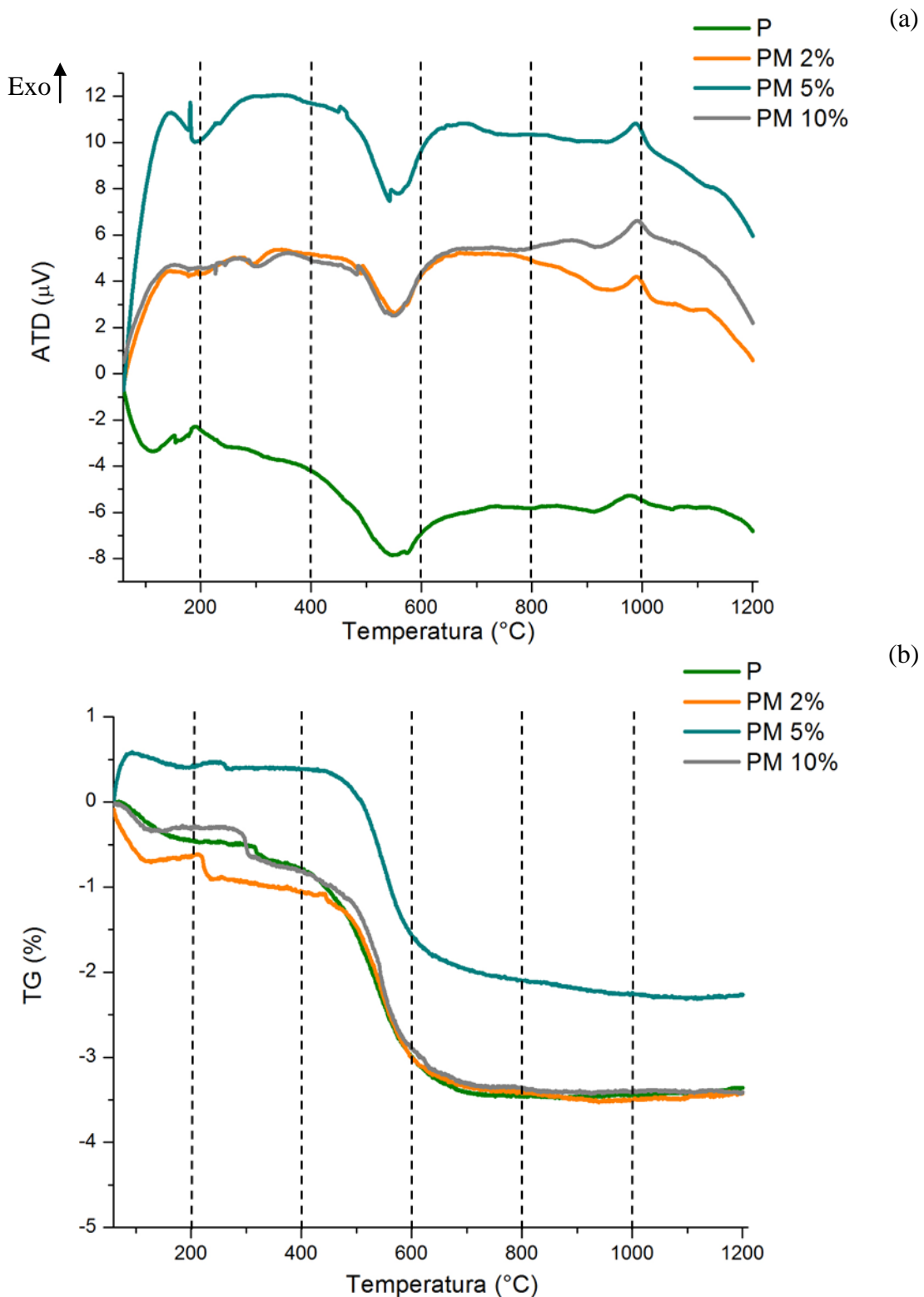


Figura 28: Análise (a) térmica diferencial (ATD) e (b) termogravimétrica (TG) dos pós compactados resultantes da: pasta light (P) e pasta light com diferentes teores de mulite (PM 2, 5 e 10%).

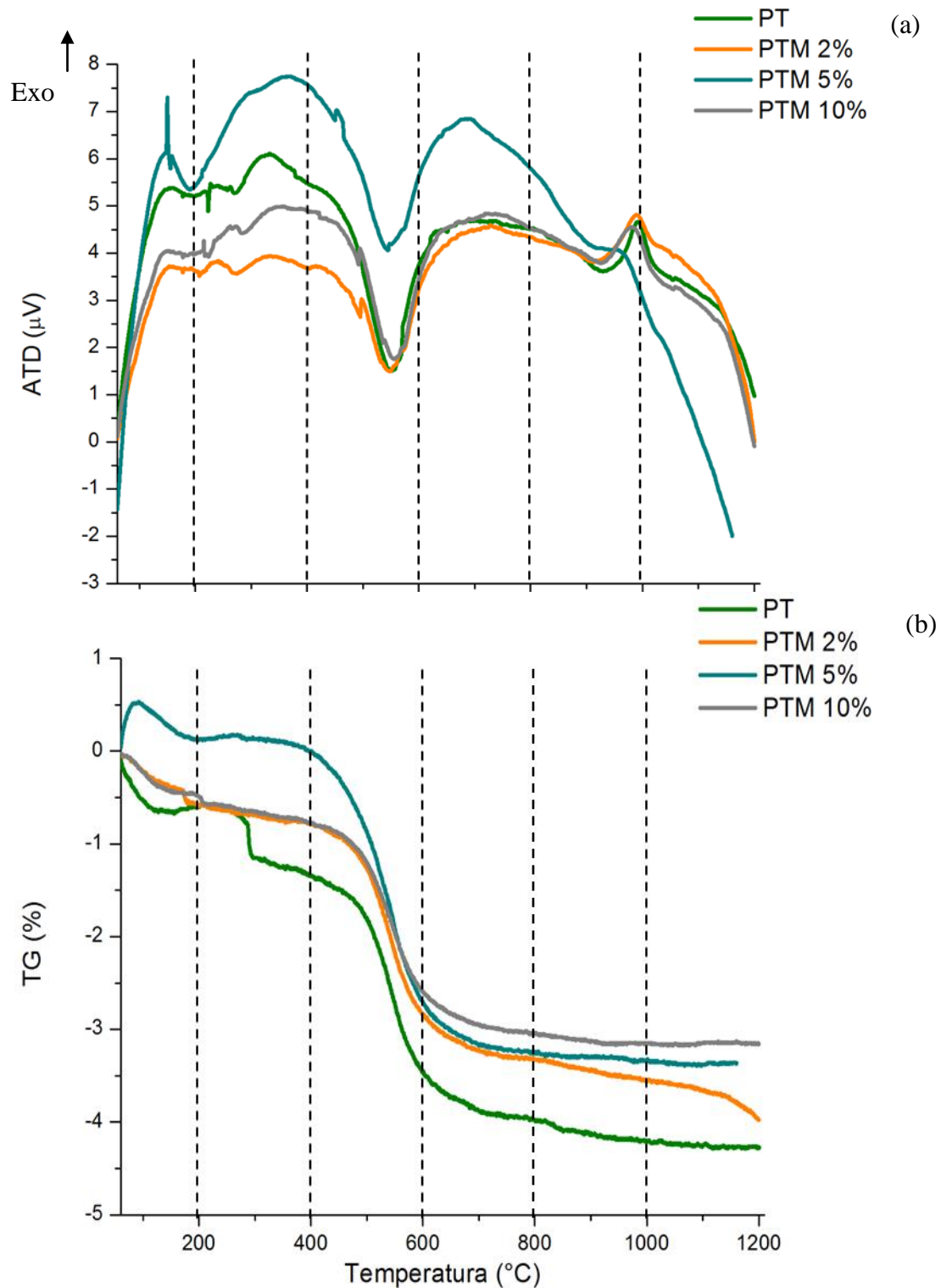


Figura 29: Análise (a) térmica diferencial (ATD) e (b) termogravimétrica (TG) dos pós compactados resultantes da: pasta light com dióxido de titânio (PT) e pasta light com dióxido de titânio e diferentes teores de mulite (PTM 2, 5 e 10%).



As curvas dilatométricas das misturas estudadas estão representadas na Figura 30 (a), para os pós da pasta P e PM 2, 5 e 10% e Figura 30 (b) para os pós da pasta PT e PTM 2, 5 e 10%. Entre os 50 °C e, aproximadamente, 800 °C para os pós resultante da pasta PM 5%, e, para os restantes pós, 900 °C, verifica-se uma expansão linear devido às várias reações que ocorrem até essa temperatura, como eliminação da água adsorvida e desidroxilação das matérias-primas. Próximo dos 573 °C é visível uma pequena expansão térmica ($\approx 0,1\%$) em todas as curvas dilatométricas, resultante da transformação alotrópica do quartzo- α para quartzo- β ^{2,22,68,73}. A partir destas temperaturas, o processo de retração inicia-se, sendo caracterizado pela queda acentuada na curva dilatométrica, resultante do processo de reação no estado sólido e formação de fase vítrea conducente à densificação do corpo cerâmico. É possível observar que os pós da pasta PM 10% apresentam uma maior retração, quando comparado com os restantes pós, à temperatura de 1210 °C, o que mostra uma acentuada retração ($\approx 5,5\%$) provavelmente relacionada com um maior teor de fase líquida presente a essa temperatura e, conseqüentemente, uma densificação mais elevada. A retração linear aumenta com o aumento do teor de mulite adicionado à pasta P, comportando-se de forma oposta quando adicionado à pasta PT. É visível, na Figura 30 (a), que a adição de 5% de mulite à composição P, promove uma maior densificação para a mesma temperatura.

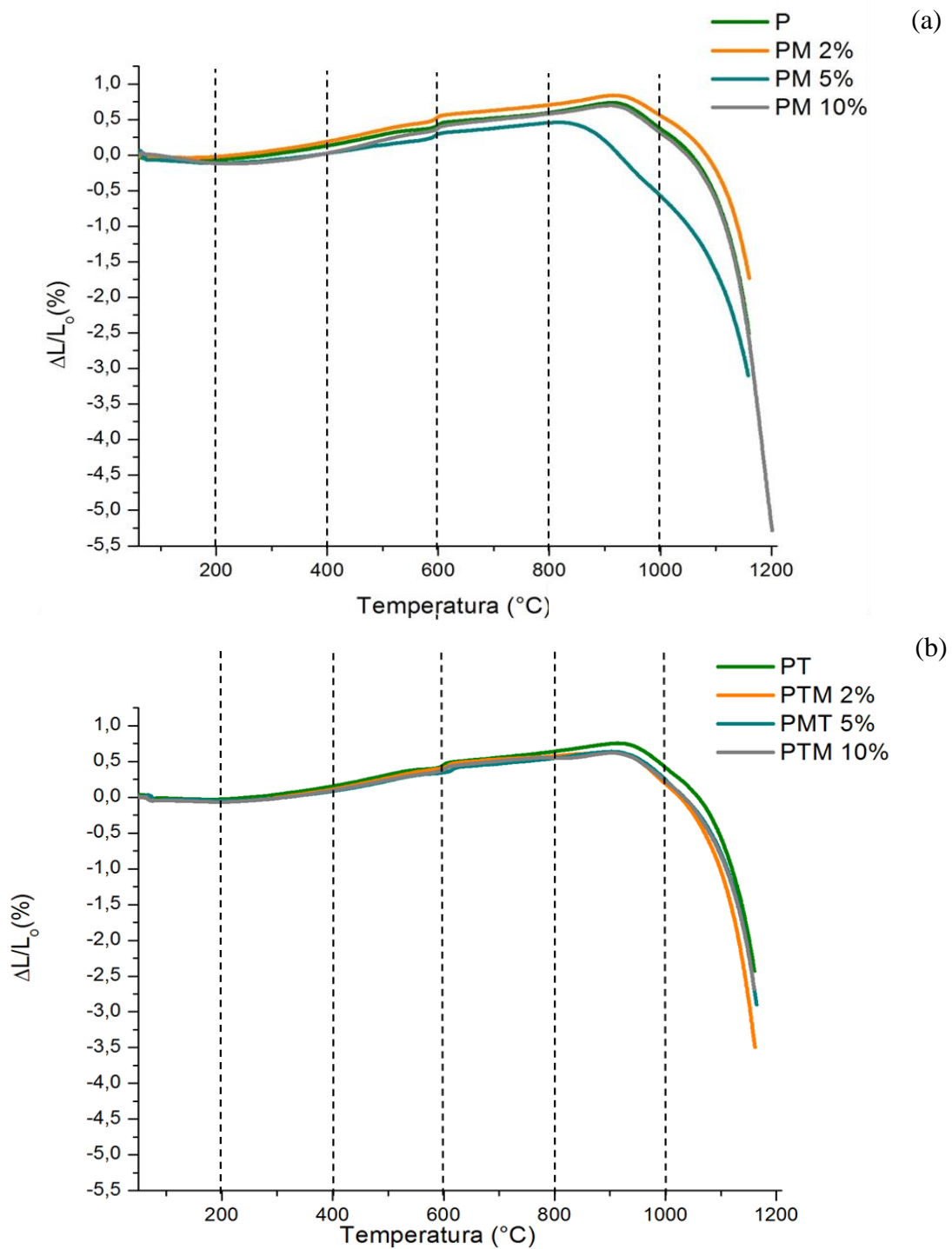


Figura 30: Análise dilatométrica (a) dos pós compactados da pasta light (P) e pasta light com a adição de diferentes teores de mulite (PM 2, 5 e 10%) e (b) dos pós resultantes da pasta light com dióxido de titânio (PT) e com a adição de diferentes teores de mulite (PTM 2, 5 e 10%).



4.2.2 Caracterização física das pastas sinterizadas

Os provetes das pastas acima mencionadas foram sinterizados e caracterizados quanto à difração de raios-X (DRX), resistência à flexão (MOR e CR), absorção de água (AA), densidade (ρ), porosidade aparente (Pa), retração linear (RL), perda ao rubro (PR), rugosidade e microscopia eletrônica de varrimento (SEM). Note-se que a pasta P, a pasta padrão, foi apenas sinterizada a 1210 °C, pois é a temperatura utilizada na empresa *Revigrés* e é a temperatura ideal para esta composição, a nível de AA e a nível de resistência mecânica e a pasta PT, proveniente estudo anterior (Francisco 2013) a 1170 °C⁵⁸.

Tendo em conta os resultados obtidos, a Figura 31 (a) apresenta os difractogramas relativos à composição que obteve melhor comportamento mecânico (PM 10%), às várias temperaturas de sinterização (1170, 1190, 1200 e 1210 °C), e (b) da pasta light (P) sinterizada à temperatura de 1210 °C e da composição light com os diferentes teores de mulite (PM 2, 5 e 10%) sinterizada à temperatura de 1190 °C, visto ter sido a temperatura onde se alcançou melhores propriedades mecânicas. É possível observar a existência de picos característicos de quartzo (SiO_2), mulite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) e albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), sendo o último um feldspato sódico. Nas composições PM 2 e 5% sinterizadas a 1190 °C e na composição PM 10% sinterizada a 1170 °C. A 1190 °C, a albite reagiu parcialmente nas composições PM 2 e 5%, apesar do seu ponto de fusão ser aproximadamente a 1100 °C⁷⁰, devido à elevada taxa de aquecimento utilizada no ciclo de sinterização (50 °C/min). O mesmo acontece na composição PM 10% para temperaturas inferiores a 1170 °C. Com o aumento da temperatura de sinterização (> 1170 °C), a albite reagiu totalmente, obtendo-se somente a fase de quartzo e mulite no produto final. À mesma temperatura de sinterização (1190 °C), não é visível qualquer mudança nos difractogramas dos diferentes teores de mulite (2, 5 e 10%), visto a intensidade dos picos ser semelhante e as fases presentes serem as mesmas. Em todos os difractogramas é possível observar uma pequena bossa entre os 15° e 35°, o que indica a presença de fase vítrea gerada pela dissolução dos metais alcalinos presentes nos feldspatos.

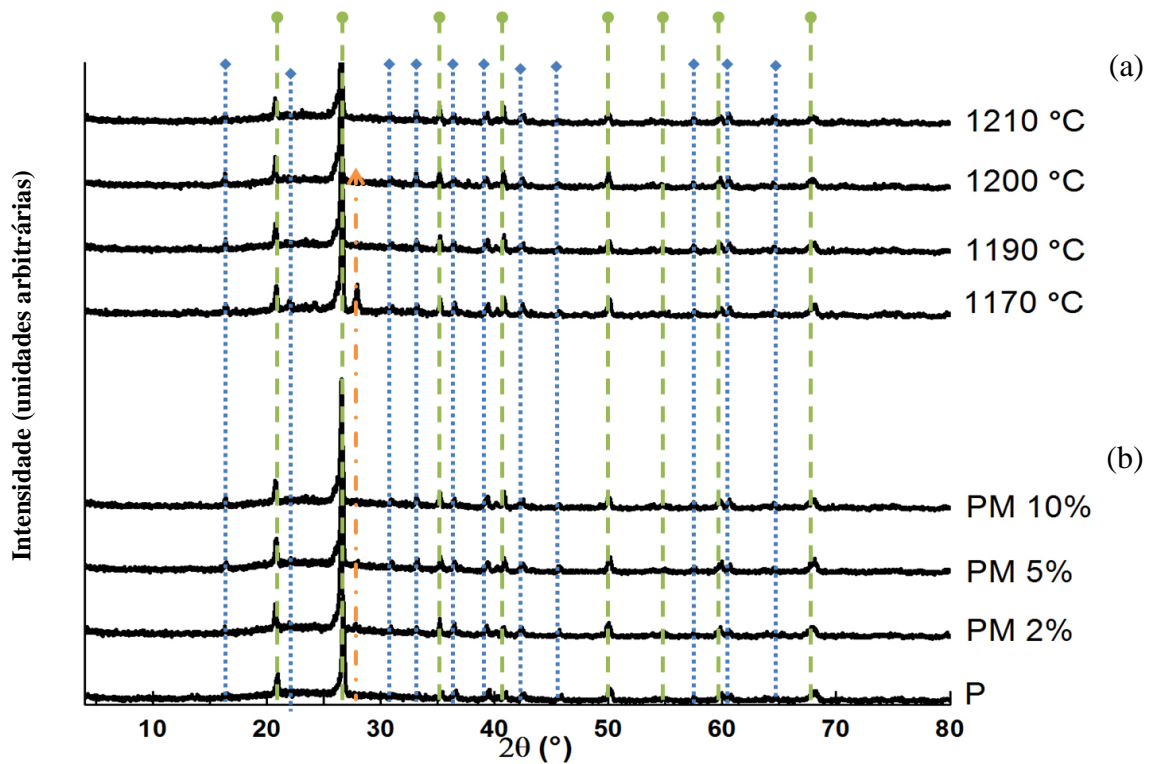


Figura 31: Difractogramas (a) da composição PM 10% sinterizada a 1170, 1190, 1200 e 1210 °C e (b) da composição P, sinterizada a 1210 °C e das composições PM 2, 5 e 10% sinterizadas a 1190 °C, durante 8 minutos, com uma taxa de aquecimento de 50 °C/min, com as fases cristalinas de quartzo (●), albite (▲) e mulite (◆) identificadas.

Ao observar os difractogramas da composição light com adição de dióxido de titânio (PT) e com adição de dióxido de titânio e diferentes teores de mulite (PTM 2, 5 e 10%), a 1170 °C (Figura 32 (b)), verifica-se a presença das mesmas fases cristalinas, quartzo, mulite, albite e anatase (TiO_2). Na Figura 32 (a), que apresenta os difractogramas da composição PTM 10% a temperaturas de sinterização entre 1150 e 1200 °C, observa-se que, com o aumento da temperatura, o pico da albite tende a diminuir, desaparecendo a temperaturas acima de 1190 °C. Em comparação com o DRX da composição P e PM 2, 5 e 10%, verifica-se que o TiO_2 altera a sequência reacional, promovendo a reação completa da albite a temperaturas superiores. É possível observar, em todos os difractogramas, que a anatase apenas reage parcialmente. Tal como na Figura 31, é possível observar uma pequena bossa entre os 15° e 35°, indicando a presença de fase vítrea.

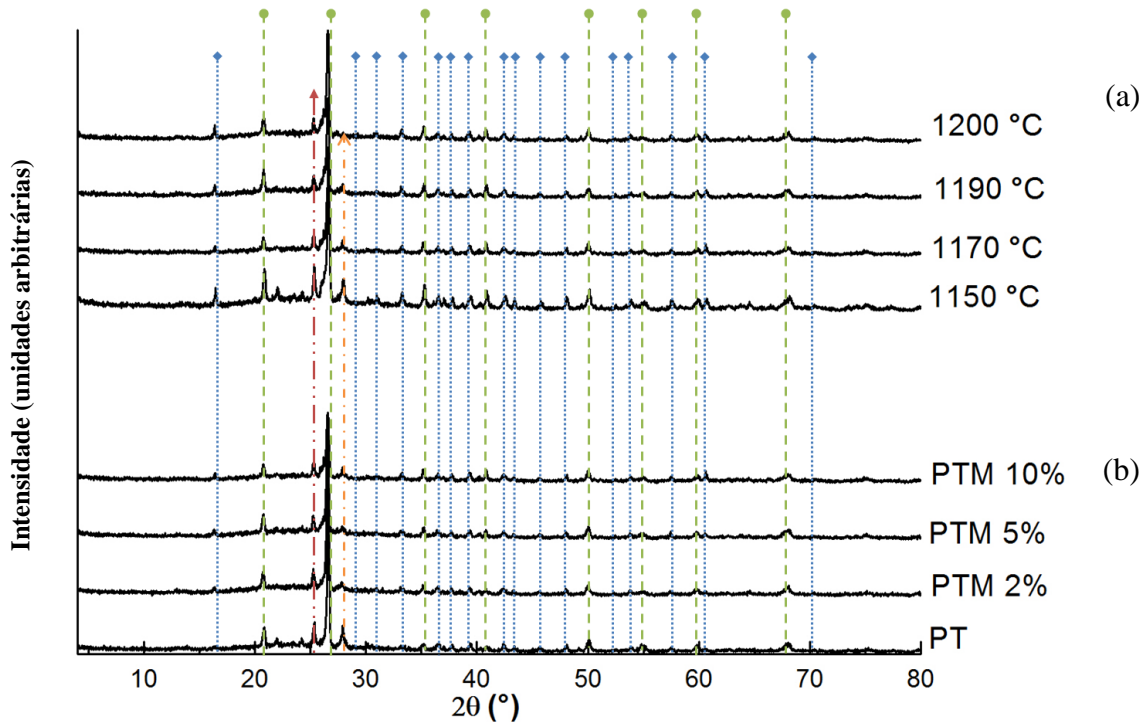


Figura 32: Difractogramas (a) da composições PTM 10% sinterizada a 1150, 1170, 1900 e 1200 °C e (b) das composições PT e PTM 2, 5 e 10% sinterizadas a 1170 °C, durante 8 minutos, com uma taxa de aquecimento de 50 °C/min, com as fases cristalinas de quartzo (●), albite (▲), mulite (■) e anatase (▲) identificadas.

Os valores médios do módulo de rutura (MOR) e carga de rutura (CR), representados na Figura 33, para a composição P, PM, num intervalo de temperaturas de 1170 a 1210 °C e a Figura 34, para a composição PT e PTM de 1170 a 1200 °C. A Tabela 12, apresenta os valores apresentados nas figuras, com os respectivos erros associados e o valor de MOR e CR dos provetes da composição PTM 10%, sinterizados a 1150 °C. É importante salientar que todos os provetes apresentam espessura aproximadamente de 6 mm. É evidente, em ambas as figuras, o comportamento do aditivo de mulite, quando este é adicionado à composição P e à composição PT.

Na Figura 33, é possível observar que todas as composições, independentemente da temperatura de sinterização, cumprem os requisitos da norma ISO 10545 (MOR > 35 N/mm² e CR > 700 N). A composição P atingiu um valor médio de 40,31 ±1,84 N/mm² para o MOR e de 947,85 ±28,50 N para a CR. O reforço da mulite não é tão evidente nos teores de 2 e 5%, visto o MOR ser semelhante à da composição P (variam entre 37,20 e



44,15 N/mm²). Contudo, este reforço é bastante visível na composição PM 10%, que atingiu valores de MOR próximos dos pretendidos para este trabalho (1190°C: 56,76 ± 1,98 N/mm²; 1200 °C: 53,89 ± 1,84 N/mm² e 1210 °C: 53,20 ± 2,08 N/mm²). A composição PM 2% atingiu o seu valor máximo de MOR (43,61 ± 2,02 N/mm²) à temperatura de 1170 °C. Já as composições PM 5 e 10%, atingiram os seus valores máximos de MOR à temperatura de 1190 °C, 44,15 ± 2,53 N/mm² e 56,75 ± 1,98 N/mm², respetivamente. Com o aumento do teor de mulite, verifica-se a influência da mulite como reforço, aumentando o valor de MOR da composição P aproximadamente em 17 N/mm² (≈ 57 N/mm²).

A composição PT, sinterizada a 1170 °C, atingiu o valor 54,08 ± 2,62 N/mm² para o MOR e 1187,62 ± 39,60 N para a CR, aumentando em 14 N/mm² o valor de MOR da pasta P. À mesma temperatura, obtiveram-se valores inferiores aos referidos anteriormente com a adição de 2 e 5% de mulite à composição PT e somente com 10% de mulite se obteve um valor próximo (54,78 ± 0,58 N/mm²) ao valor de PT (54,08 ± 2,62 N/mm²). Por este motivo, apenas a composição PTM 10% foi sinterizada a temperatura inferior, a 1150 °C, não estando representada na figura. Verificou-se que, para esta temperatura, o valor obtido de MOR aumentou para 57,48 ± 1,38 N/mm². A temperatura superior (1190 e 1200 °C), não se verificou qualquer melhoria na resistência mecânica. No entanto, verifica-se que com menor percentagem de mulite (2%), a curva decresce acentuadamente, enquanto, com 5 e 10% mantém-se praticamente igual, reforçando um pouco.

Em ambas as imagens é evidenciado o efeito da adição de 10 % de mulite no aumento do valor de CR, quando comparado à composição P (947,85 ± 28,50 N), atingindo o seu valor máximo aos 1190 °C (1389,31 ± 65,14 N), no caso do PM 10% e aos 1150 °C (1242,85 ± 11,94 N).

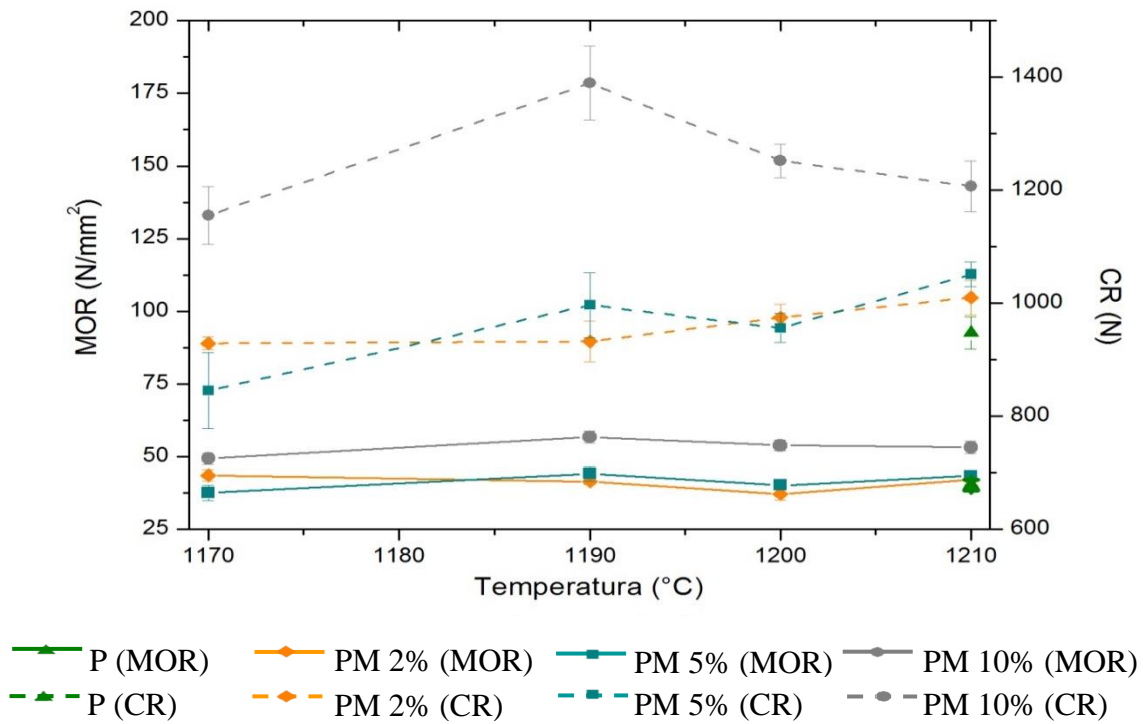


Figura 33: Módulo de rutura (MOR) e carga de rutura (CR) dos provetes da composição P e PM 2,5 e 10% às temperaturas de sinterização de 1170, 1190, 1200 e 1210 °C.

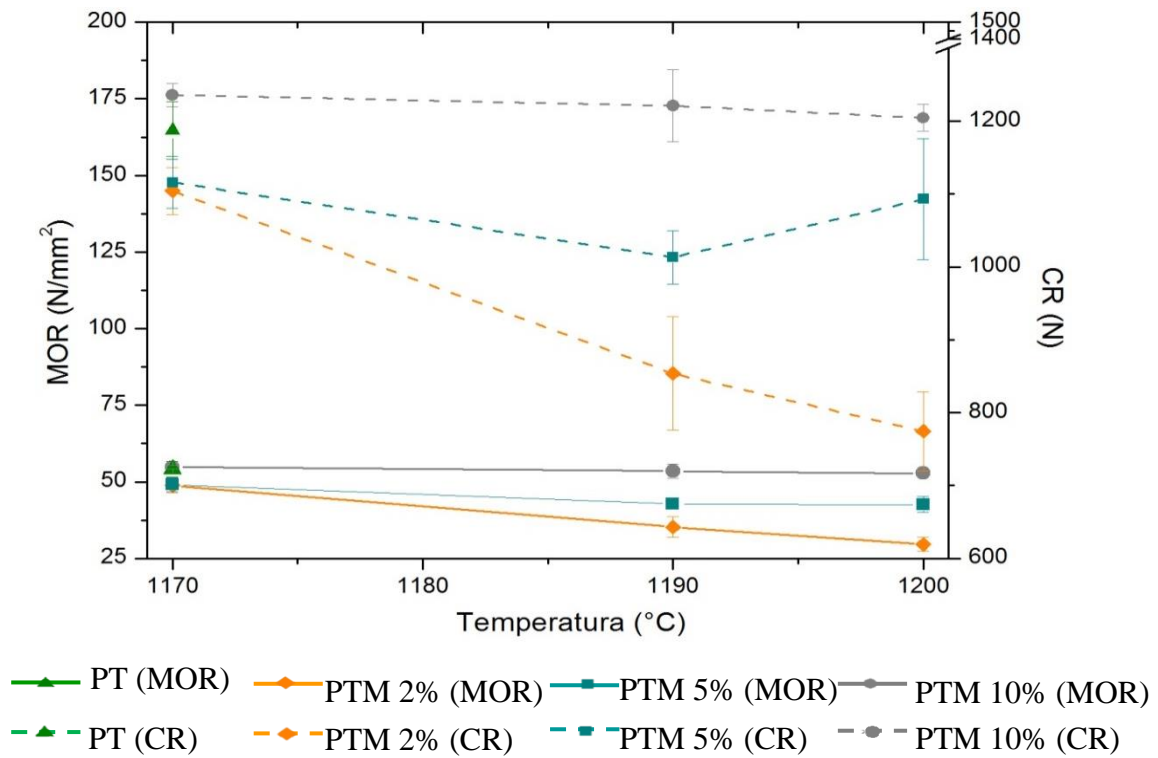


Figura 34: Módulo de rutura (MOR) e carga de rutura (CR) dos provetes da composição PT e PTM 2,5 e 10% às temperaturas de sinterização de 1170, 1190 e 1200 °C.



O comportamento de absorção de água (AA) e de retração linear (LR), com o aumento da temperatura, das composições P e PM 2, 5 e 10% e PT e PTM 2, 5 e 10%, é mostrado nas Figuras 35 e 36, respetivamente. Os valores representados nas figuras de AA e RL, juntamente com os valores obtidos para ρ , PA e PR, estão apresentados na Tabela 13.

A composição P, sinterizada a 1210°C, apresenta um valor de absorção de água de 0,14% e de retração linear 5,35% e a composição PT, sinterizada a 1170 °C, de 0,28% e 6,91%, respetivamente. Pode-se observar a diferença de valores da absorção de água das composições PM (entre 0,07 e 3,46%) e PTM (entre 0,08 e 0,38%), sendo esta fortemente influenciada pela temperatura de sinterização. Com o aumento do teor de mulite nas composições P e PT, a absorção de água diminui, apresentando comportamentos semelhantes nos três casos (2, 5 e 10%). A retração linear, em ambas as figuras, aumentou com o aumento da temperatura de sinterização até 1190 °C, seguido de um decréscimo até à temperatura de sinterização mais elevada, 1200 °C, para a composição PTM e 1210 °C para a PM.

Na Figura 35, verifica-se que para temperaturas ≥ 1190 °C, apenas a composição PM 10% apresenta um valor médio (0,46 %) de absorção de água inferior ao limite estabelecido pela norma ISO 13006 ($< 0,5\%$). Acima desta temperatura, todas as composições apresentam valores inferiores aos estabelecidos pela norma, excepto a composição PM 2 %, que apresenta valores superiores. Para 1200 °C, a composição PM 10% é a que apresenta menor valor de absorção de água (0,07 %) e para 1210 °C a PM 5 % (0,12 %). A composição PM 10%, sinterizada a 1190 °C é uma boa candidata para substituir a composição P, devido a elevada resistência mecânica que apresenta (MOR: $56,75 \pm 1,98$ N/mm²). No entanto, a sua absorção de água é muito próxima de 0,5% tornando mais viável a utilização da mesma composição, mas sinterizada a uma temperatura ligeiramente superior (1200 °C). De notar que esta composição atinge o valor de MOR de $53,89 \pm 1,84$ N/mm², muito próximo do pretendido neste trabalho (MOR ≈ 55 N/mm²).

A composição PT com diferentes teores de mulite, obtém valores de absorção de água inferiores que 0,5%, a temperaturas mais baixas (Figura 36), quando comparado com



as composições PM (Figura 33). Estes valores evidenciam o efeito da adição de TiO_2 na composição P. O TiO_2 reforça o efeito dos fundentes^{56,58}, permitindo a diminuição da temperatura de formação de fase vítrea e a densificação do provete a temperaturas inferiores, quando comparado com as temperaturas de sinterização da composição P e PM. Para além do efeito do TiO_2 , esta descida de temperatura resulta também da diferente distribuição granulométrica que as pastas possuem. Quanto menor o tamanho das partículas, maior é a sua área superficial específica e reatividade, o que contribui para a redução da temperatura de formação da fase líquida⁷⁴. As pastas das composições com dióxido de titânio possuem um tamanho médio de partícula de 2,7 μm , enquanto as composições sem dióxido de titânio apresentam um tamanho médio de partícula de 12,3 μm , observáveis nas Figuras 23 e 24.

Se a mulite comercial for sujeita a um processo de moagem, com o intuito de diminuir o seu tamanho de grão, ou adquirida com uma granulometria inferior, a estrutura resultante será mais densa e, conseqüentemente, a absorção de água diminuirá a temperaturas mais baixas. Posto isto seria possível a obtenção de valores de AA contemplados pela norma, ISO 13006 ($< 0,5\%$) a estas temperaturas.

Sendo a absorção de água umas das principais características do grés porcelânico e estando limitada a um valor inferior a 0,5%, as composições que cumprem este requisito são: PM 2 e 5 % sinterizadas a 1200 e 1210 °C, PM 10 % sinterizada a temperaturas ≥ 1190 °C, PT sinterizada a 1170 °C e PTM 2, 5 e 10 % sinterizadas entre 1170 e 1200 °C. Analisando os valores obtidos para MOR, CR e AA, as composições que se tornam viáveis utilizar são: a composição PT, sinterizada a 1170 °C, ou a composição PM 10%, sinterizada entre 1190 e 1210 °C, visto serem as únicas que apresentam melhoria na resistência mecânica, como substituintes da composição P.

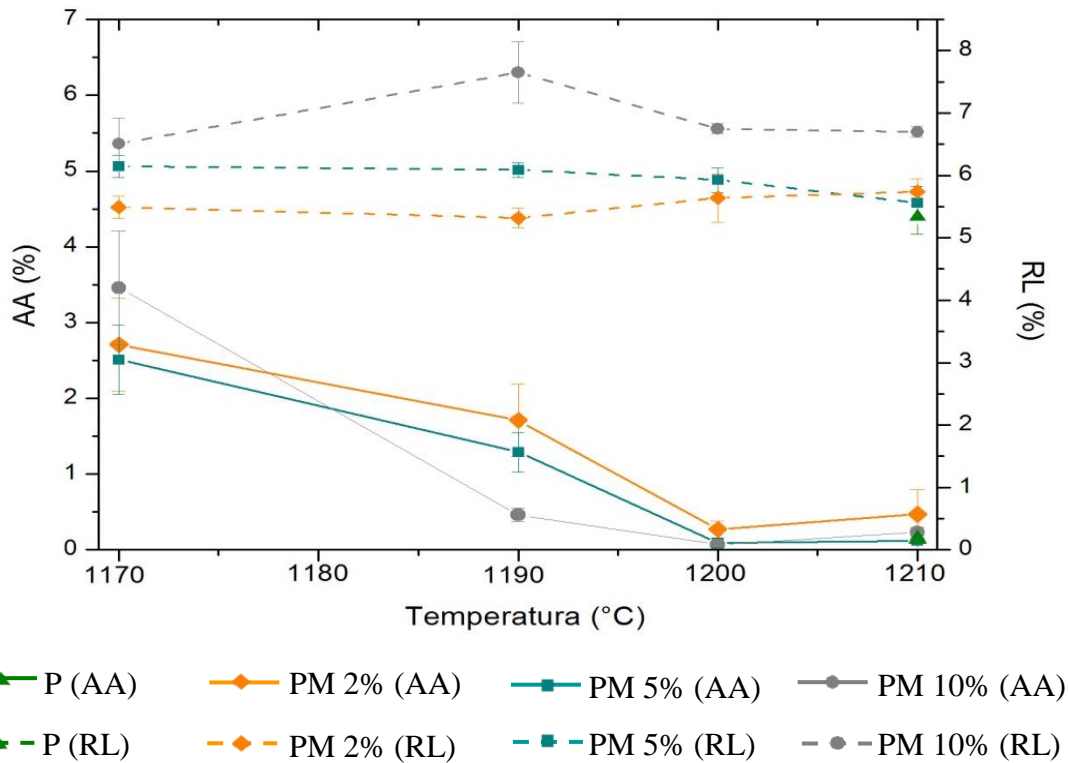


Figura 35: Curva de absorção de água (AA) e de retração linear (RL) da composição P e PM 2,5 e 10% às temperaturas de sinterização de 1170, 1190, 1200 e 1210 °C.

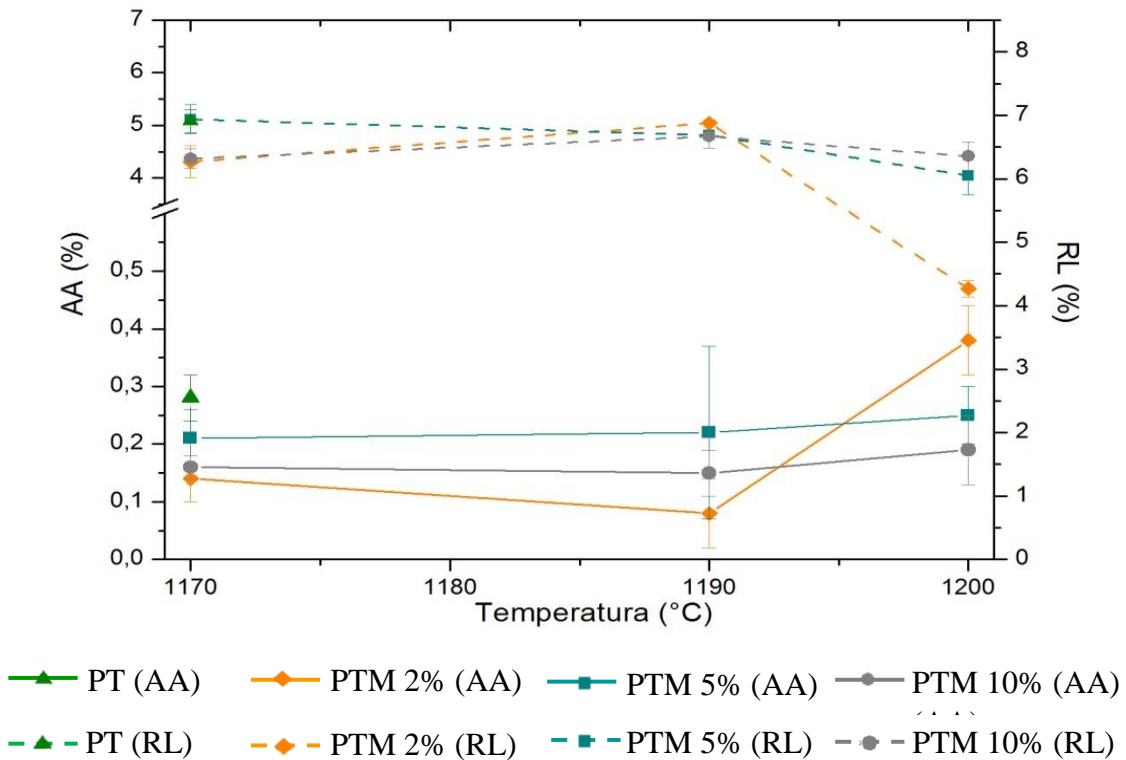


Figura 36: Curva de absorção de água (AA) e de retração linear (RL) da composição PT e PTM 2,5 e 10% às temperaturas de sinterização de 1170, 1190 e 1200 °C.



As densidades (ρ) das composições não apresentam diferenças significativas. A composição P e PT apresentam um valor de ρ de 2,30 e 2,32 g/cm³, respetivamente. O valor mínimo obtido para as composições PM é de 2,18 g/cm³ (PM 5%, sinterizada a 1170 °C) e o valor máximo é de 2,73 g/cm³ (PM 2%, sinterizada a 1200 °C). No caso das composições PTM, o valor mínimo obtido é de 2,21 g/cm³ (PTM 2%, sinterizada a 1200 °C) e o máximo de 2,46 g/cm³ (PTM 10%, sinterizada a 1190 °C).

De um modo geral, a porosidade aparente (PA) diminui com o aumento da temperatura (Tabela 13). A composição P, sinterizada a 1210 °C, apresenta uma porosidade de 0,25%. Já a composição PT, sinterizada a 1170 °C, apresenta uma porosidade de 0,31%. À temperatura de sinterização mais baixa, 1170 °C para as composições PM, verifica-se que a percentagem de porosidade 4,40% para PM 2%, 5,67% para PM 5% e 4,69% para PM 10%. Com o aumento da temperatura, a porosidade decresce, obtendo-se os valores de 0,16, 0,20 e 0,36% para as composições PM 2, 5 e 10%, respetivamente. A 1150 °C, a composição PTM apresenta uma porosidade de 3,57%, diminuindo para 0,33% quando sinterizada a 1200 °C. As composições PTM 2 e 5%, sinterizadas a 1170 °C, assumem os valores 0,18 e 0,24% e para temperaturas superiores (1200 °C), os valores 0,46 e 0,49%, talvez por sofrer sobrecozimento.

A perda ao rubro (PR) de todas as composições não varia muito, como se pode ver na Tabela 12. Para a composição P é de 4,98% e para a PT de 4,05%. As composições PM apresentam valores de perda ao rubro entre 3,18 e 4,24% e as composições PTM entre 3,21 e 4,54%. Independentemente da temperatura de sinterização, verifica-se que a perda ao rubro diminui ligeiramente com o aumento do teor de mulite adicionado nas composições P e PT. Esta diminuição acontece em consequência da diminuição de minerais argilosos utilizados, substituídos por mulite ou mulite e dióxido de titânio. Existem alguns fatores bastante representativos na perda ao rubro dos minerais argilosos, tais como: a sua decomposição, remoção de água estrutural e combustão de matéria orgânica^{69,75}. Com a diminuição dos minerais argilosos, diminui-se as reações referidas anteriormente, verificando-se a diminuição da perda ao rubro.



Tabela 12: Valores médios do MOR e CR, obtidos para os provetes da composição P, sinterizados a 1210°C, PM 2, 5 e 10%, sinterizados entre 1170 e 1210 °C, PT, sinterizados a 1170°C, PTM 2 e 5%, sinterizados entre 1170 e 1200°C e PTM 10% sinterizados entre 1150 e 1200 °C.

T (°C)		MOR (N/mm ²)	CR (N)
Pasta Light (P)			
1210	P	40,31 ±1,84	947,85 ±28,50
Pasta light com mulite (PM)			
1170	PM 2%	43,61 ±2,02	929,22 ±10,72
	PM 5%	37,55 ±2,58	845,35 ±67,31
	PM 10%	49,41 ±1,94	1155,37 ±50,91
1190	PM 2%	41,49 ±1,13	932,51 ±36,09
	PM 5%	44,15 ±2,53	996,98 ±57,61
	PM 10%	56,75 ±1,98	1389,31 ±65,14
1200	PM 2%	37,20 ±2,08	974,88 ±23,27
	PM 5%	40,17 ±1,25	956,19 ±25,82
	PM 10%	53,89 ±1,84	1252,11 ±29,26
1210	PM 2%	42,17 ±1,75	1010,12 ±30,63
	PM 5%	43,37 ±1,45	1051,42 ±21,84
	PM 10%	53,20 ±2,08	1207,14 ±44,74
Pasta light com dióxido de titânio (PT)			
1170	PT	54,08 ±2,62	1187,62 ±39,60
Pasta light com dióxido de titânio e mulite (PTM)			
1150	PTM 10%	57,48±1,38	1242,85±11,94
1170	PTM 2%	48,80 ±2,40	1104,42 ±32,20
	PTM 5%	49,09 ±2,17	1116,06 ±35,58
	PTM 10%	54,78 ±0,58	1235,95 ±16,12
1190	PTM 2%	35,26 ±3,46	853,64 ±77,76
	PTM 5%	42,72 ±1,47	1012,99 ±36,90
	PTM 10%	53,43 ±2,37	1221,17 ±49,22
1200	PTM 2%	29,63 ±2,30	774,27 ±54,50
	PTM 5%	42,55 ±2,55	1093,14 ±83,10
	PTM 10%	52,81 ±1,03	1204,6 ±18,55



Tabela 13: Valores médios da AA, RL, PR, ρ e Pa, obtidos para a composição P sinterizada a 1210°C, PM 2, 5 e 10% sinterizadas entre 1170 e 1210°C, PT sinterizada a 1170°C e PTM 2, 5 e 10% sinterizadas entre 1150 e 1200°C.

T(°C)		AA (%)	RL (%)	PR (%)	ρ (g/cm ³)	Pa (%)
Pasta Light (P)						
1210	P	0,14 ±0,02	5,34 ±0,28	4,98 ±0,15	2,30 ±0,01	0,25 ±0,02
Pasta light com mulite (PM)						
1170	PM 2%	2,71 ±0,62	5,49 ±0,18	3,78 ±0,01	2,21 ±0,01	4,40 ±0,41
	PM 5%	2,51 ±0,46	6,15 ±0,18	3,49 ±0,01	2,18 ±0,04	5,67 ±0,98
	PM 10%	3,46 ±0,75	6,51 ±0,41	3,43 ±0,01	2,24 ±0,04	4,79 ±0,57
1190	PM 2%	1,71 ± 0,48	5,32 ±0,16	3,73 ±0,01	2,22 ±0,02	2,82 ±1,05
	PM 5%	1,29 ±0,26	6,09 ±0,12	3,46 ±0,01	2,33 ±0,02	1,19 ±0,41
	PM 10%	0,46 ±0,09	7,65 ±0,49	3,38 ±0,49	2,40 ±0,01	0,73 ±0,85
1200	PM 2%	0,27 ±0,11	5,64 ±0,39	3,18 ±0,01	2,73 ±0,06	0,22 ±0,25
	PM 5%	0,09 ±0,06	5,93 ±0,20	3,41 ±0,01	2,30 ±0,02	0,26 ±0,10
	PM 10%	0,07 ±0,01	6,75 ±0,08	3,36 ±0,01	2,39 ±0,01	0,16 ±0,52
1210	PM 2%	0,47 ±0,33	5,74 ±0,21	4,24 ±0,07	2,31 ±0,01	0,16 ±0,07
	PM 5%	0,12 ±0,02	5,56 ±0,27	3,90 ±0,11	2,33 ±0,01	0,20 ±0,10
	PM 10%	0,23 ±0,07	6,70 ±0,09	3,83 ±0,03	2,37 ±0,01	0,36 ±0,03
Pasta light com dióxido de titânio (PT)						
1170	PT	0,28 ±0,04	6,91 ±0,18	4,05 ±0,18	2,32±0,14	0,31 ±0,01
Pasta light com dióxido de titânio e mulite (PTM)						
1150	PTM 10%	1,54±0,38	4,51±0,32	3,57±0,14	2,36±0,03	3,57±0,88
1170	PTM 2%	0,14 ±0,04	6,27 ±0,25	4,54 ±0,20	2,40±0,02	0,18 ±0,02
	PTM 5%	0,21 ±0,05	6,94 ±0,23	4,01 ±0,06	2,37±0,01	0,24 ±0,02
	PTM 10%	0,16 ±0,02	6,32 ±0,15	3,29 ±0,05	2,42±0,06	0,19 ±0,10
1190	PTM 2%	0,08 ±0,06	6,88 ±0,05	4,22 ±0,35	2,35 ±0,05	0,39 ±0,04
	PTM 5%	0,22 ±0,15	6,69 ±0,02	3,35 ±0,02	2,36 ±0,09	0,76 ±0,09
	PTM 10%	0,15 ±0,04	6,67 ±0,19	3,21 ±0,10	2,46 ±0,01	0,48 ±0,04
1200	PTM 2%	0,38 ±0,06	4,27 ±0,13	4,02 ±0,06	2,21 ±0,03	0,46 ±0,18
	PTM 5%	0,25 ±0,05	6,05 ±0,30	3,66 ±0,07	2,36 ±0,12	0,49 ±0,04
	PTM 10%	0,19 ±0,06	6,36 ±0,22	3,32 ±0,32	2,39 ±0,04	0,33 ±0,09



O pavimento da coleção “Light”, por possuir baixa espessura, não é sujeito à etapa de polimento, sendo apenas coberto com uma camada de vidrado, como forma de acabamento superficial. Por isso, o estudo de rugosidade da sua superfície é muito importante.

Visto o parâmetro de rugosidade média (Ra), ser o mais utilizado como indicador da rugosidade superficial ⁶⁶, as Figuras 37 e 38 apresentam este parâmetro nas diversas composições, sinterizadas às várias temperaturas. No entanto, a Tabela 14 apresenta todos os parâmetros: rugosidade média (Ra), rugosidade profunda (Rz) e profundidade máxima de rugosidade (Rmáx) da composição P, sinterizada a 1210 °C, PM 2, 5 e 10%, sinterizadas entre 1170 e 1210 °C, PT, sinterizada a 1170 °C e PTM 2, 5 e 10% sinterizadas entre 1150 e 1200 °C.

Através da análise das Figuras 37 e 38, verifica-se que, as composições que contêm dióxido de titânio apresentam, em média, melhores resultados de lisura superficial ($0,57 \mu\text{m} < \text{Ra} < 0,73 \mu\text{m}$), em relação aos valores obtidos pelas composições sem dióxido de titânio ($0,51 \mu\text{m} < \text{Ra} < 1,08 \mu\text{m}$). Esta diferença significativa pode resultar do tamanho de partícula e da fase vítrea formada. As composições com dióxido de titânio possuem menor tamanho médio de partícula ($2,7 \mu\text{m}$), em comparação às composições sem adição de dióxido de titânio ($12,3 \mu\text{m}$). A baixa granulometria favorece a formação de fase vítrea a temperaturas mais baixas, contribuindo para a produção de uma estrutura homogénea e maiores densificações, a temperaturas mais baixas que nas composições sem dióxido de titânio. Por outro lado, a composição sem dióxido de titânio, para além de apresentar maior granulometria, necessita de temperaturas mais elevadas para atingir o máximo de densificação, apresentando uma diminuição de Ra, com o aumento da temperatura.

Com o aumento do teor de mulite (2, 5 e 10%, respetivamente), em todas as composições, verifica-se que o valor médio de Rz e Rmáx diminuiu (Tabela 14).

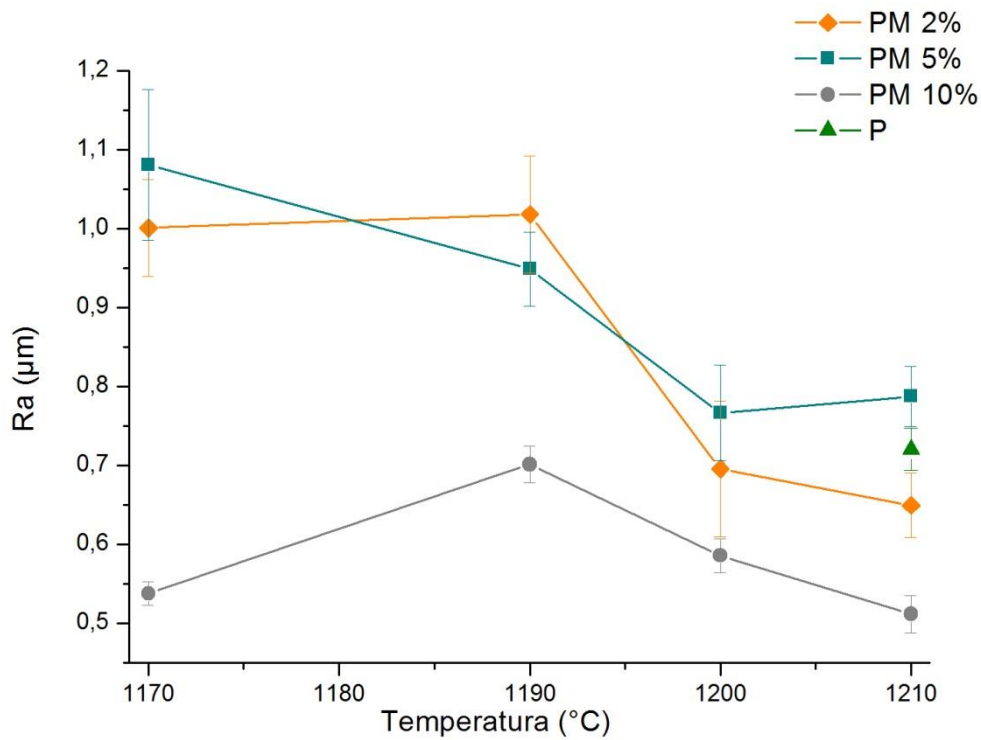


Figura 37: Rugosidade superficial média dos provetes da composição P, sinterizados a 1210 °C e PM 2, 5 e 10%, sinterizados entre 1170 e 1210 °C.

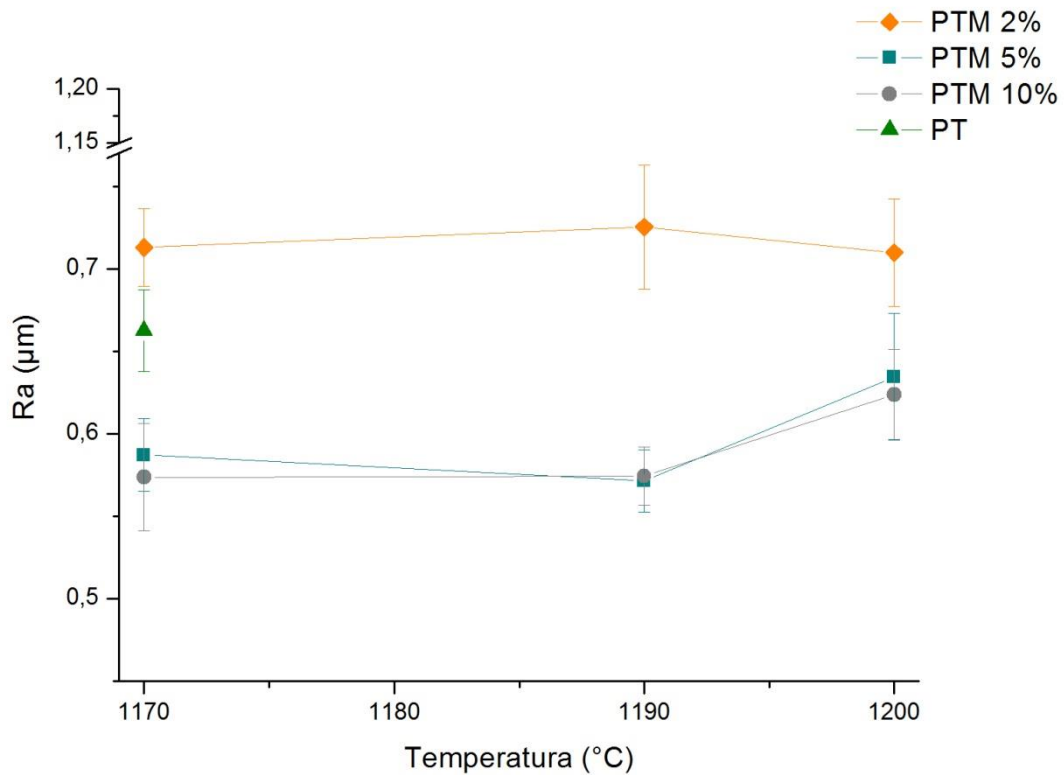


Figura 38: Rugosidade superficial média dos provetes da composição PT, sinterizados a 1170 °C e PTM 2, 5 e 10%, sinterizados entre 1170 e 1200 °C.



Tabela 14: Parâmetros de rugosidade, Ra, Rz e Rmáx da composição P sinterizada a 1210°C, PM 2, 5 e 10% sinterizadas entre 1170 e 1210°C, PT sinterizada a 1170°C e PTM 2, 5 e 10% sinterizadas entre 1150 e 1200°C.

T(°C)		Ra (µm)	Rz (µm)	Rmáx (µm)
Pasta Light (P)				
1210	P	0,72 ±0,03	4,79 ±0,17	7,16 ±0,81
Pasta light com mulite (PM)				
1170	PM 2%	1,00 ±0,06	7,41 ±0,33	10,54 ±0,72
	PM 5%	1,08 ±0,10	7,36 ±0,66	9,64 ±0,91
	PM 10%	0,54 ±0,02	3,84 ±0,16	4,84 ±0,27
1190	PM 2%	1,02 ±0,07	6,29 ±0,33	8,41 ±0,59
	PM 5%	0,95 ±0,05	5,65 ±0,23	8,46 ±0,52
	PM 10%	0,70 ±0,02	4,83 ±0,17	6,32 ±0,40
1200	PM 2%	0,70 ±0,09	4,40 ±0,50	6,29 ±0,98
	PM 5%	0,77 ±0,06	4,73 ±0,33	7,19 ±0,87
	PM 10%	0,71 ±0,02	4,24 ±0,15	6,14 ±0,39
1210	PM 2%	0,65 ±0,04	4,48 ±0,41	7,07 ±1,02
	PM 5%	0,79 ±0,04	5,05 ±0,24	7,19 ±0,51
Pasta light com dióxido de titânio (PT)				
1170	PT	0,66 ±0,02	4,47 ±0,21	5,58 ±0,39
Pasta light com dióxido de titânio e mulite (PTM)				
1150	PTM 10%	0,58 ±0,02	4,17 ±0,16	5,60 ±0,33
1170	PTM 2%	0,71 ±0,02	4,45 ±0,20	6,59 ±0,48
	PTM 5%	0,59 ±0,02	4,06 ±0,21	5,20 ±0,34
	PTM 10%	0,57 ±0,03	3,76 ±0,16	4,99 ±0,21
1190	PTM 2%	0,73 ±0,04	4,85 ±0,30	6,69 ±0,54
	PTM 5%	0,57 ±0,02	4,09 ±0,11	5,57 ±0,33
	PTM 10%	0,57 ±0,02	4,06 ±0,16	5,73 ±0,34
1200	PTM 2%	0,71 ±0,03	3,94 ±0,19	6,29 ±0,57
	PTM 5%	0,63 ±0,04	3,76 ±0,18	5,82 ±0,66
	PTM 10%	0,62 ±0,03	4,24 ±0,19	6,03 ±0,65

O microscópio eletrônico de varrimento foi utilizado para fazer a caracterização microestrutural dos provetes das composições padrão (P sinterizados a 1210 °C e PT



sinterizados a 1170 °C) e das composições PM 10% sinterizados a 1170, 1190, 1200 e 1210 °C e PTM 10% sinterizados a 1150 e 1170 °C.

A Figura 39 apresenta as microestruturas dos provetes da composição padrão P, sinterizada a 1210 °C e PT, sinterizada a 1170 °C. Verifica-se que ambas as pastas apresentam uma microestrutura densa, característica do grés porcelânico e uma pequena quantidade de porosidade, confirmando os resultados de porosidade aparente (PA da composição P: 0,25% e PT:0,31% (Tabela 13)).

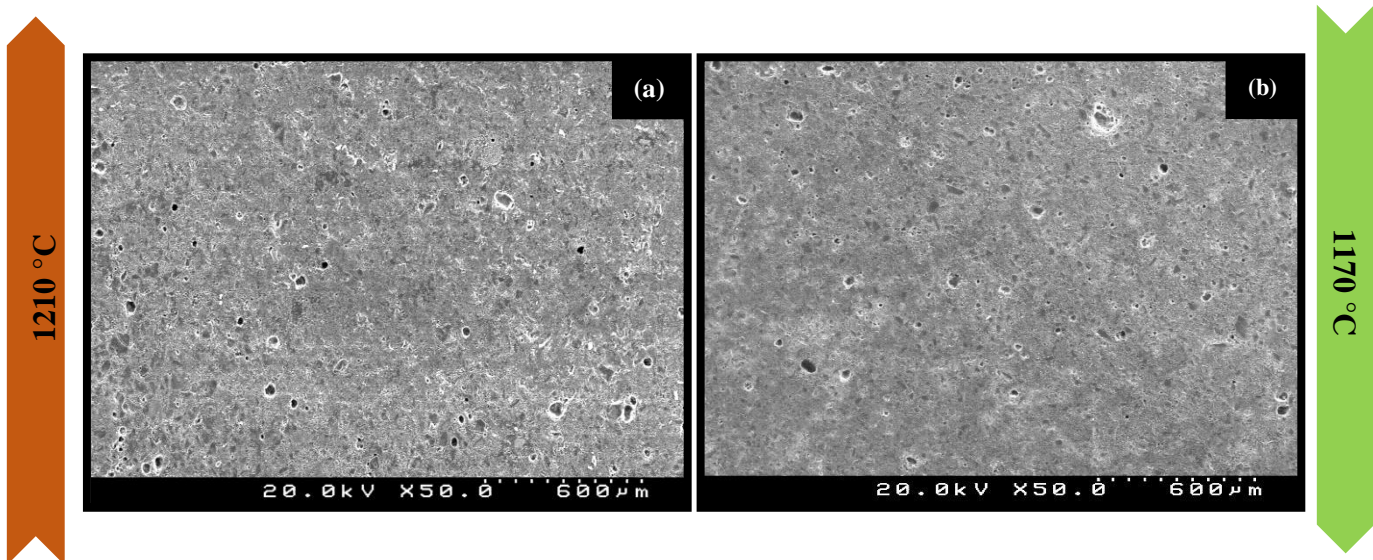


Figura 39: Micrografias obtidas por SEM dos provetes sinterizados da composição (a) P, a 1210 °C e (b) PT, a 1170 °C.

Nas micrografias dos provetes da composição PM 10%, sinterizados a 1210, 1200 e 1190 °C (Figura 40 (a), (b) e (c), respectivamente), observam-se microestruturas igualmente densas, com pouca quantidade de poros com morfologia esférica, distribuídos uniformemente pela matriz. O aumento da quantidade de poros nas micrografias não é notório com a diminuição do temperatura de sinterização, pois os valores de porosidade aparente obtidos também não diferem muito (PA à temperatura de 1210 °C: 0,36%; 1200 °C: 0,16% e 1190 °C: 0,76% (Tabela 13)). Os provetes da composição PTM 10% sinterizados a 1170 e 1150 °C (Figura 40 (d) e (e)) diferem na quantidade de poros que apresentam. A 1150 °C, verifica-se uma quantidade de poros superior à da micrografia a 1170 °C. Esta diferença era expectável devido aos resultados de porosidade aparente



apresentados na Tabela 13, de 0,19% para a temperatura de sinterização de 1170 °C e de 3,57% para a temperatura de 1150 °C.

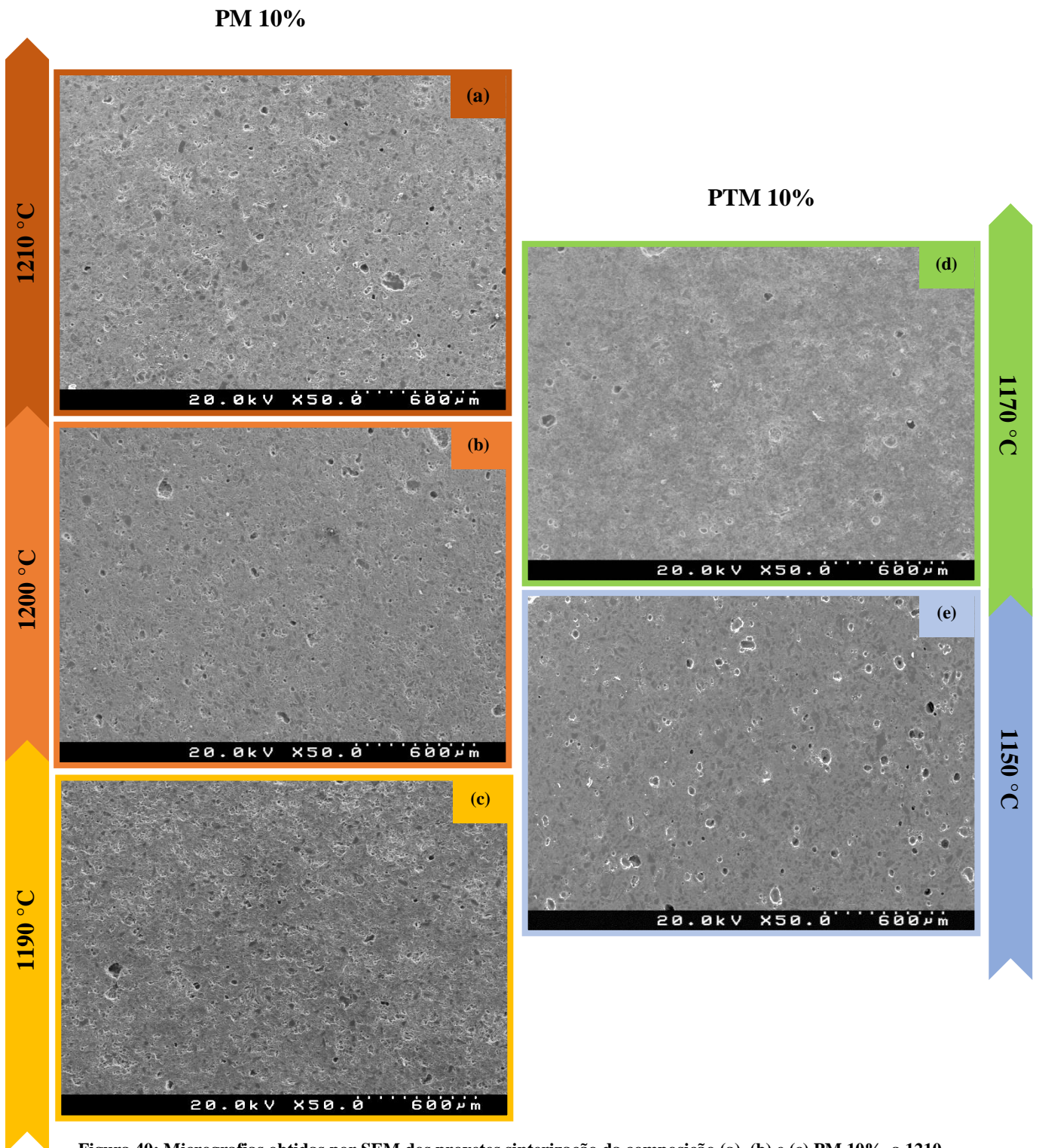


Figura 40: Micrografias obtidas por SEM dos provetes sinterização da composição (a), (b) e (c) PM 10%, a 1210, 1200 e 1190 °C, respetivamente e (d) e (e) PTM 10%, a 1170 e 1150 °C.



Todas as micrografias analisadas apresentam mulite, diferindo na sua morfologia e tamanho.

Analisando a microestrutura dos provetes sinterizados, polidos e atacados quimicamente com ácido fluorídrico, da composição P, sinterizada a 1210 °C (Figura 41), verifica-se a presença de cristais de mulite primária (M_I) e secundária do tipo II (M_{II}), dispersos pela fase vítrea (FV). A mulite secundária do tipo II, apresenta uma morfologia acicular, onde as agulhas possuem pequenos tamanhos, abaixo dos 2,5 μm .

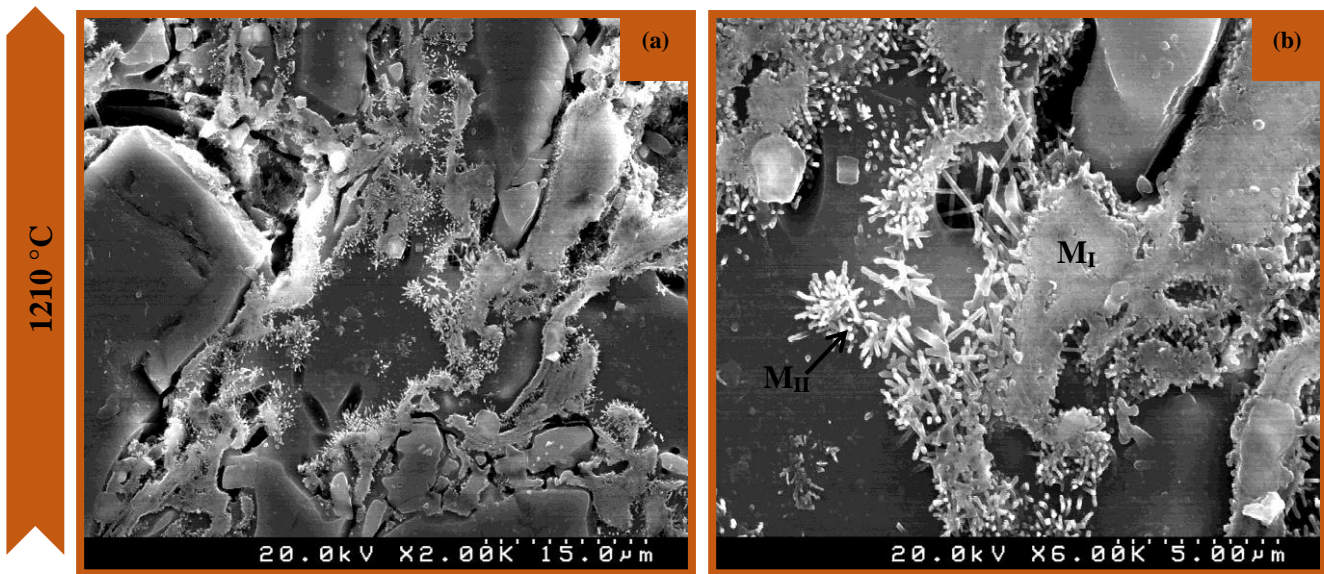


Figura 41: Micrografias obtidas por SEM dos provetes sinterizados, atacados quimicamente, da composição P, a 1210 °C, em duas ampliações diferentes (a) 2000x e (b) 6000x, M_I à mulite primária, M_{II} à mulite secundária e FV à fase vítrea.

Com a adição de 10% de mulite à composição P, verificam-se diferenças no tamanho da mulite, quer a temperaturas iguais ou inferiores, à temperatura de sinterização “ótima” da composição padrão (1210 °C). A composição PM 10% sinterizada a 1210 °C, é constituída por agulhas de mulite com um índice de entrelaçamento elevado, com tamanhos aproximados dos 5 μm . É possível observar a rede formada pela mulite na Figura 42 (a) e (b). A microestrutura obtida, para além de apresenta cristais de mulite primária e secundária, também apresenta partículas de quartzo, inclusas na fase vítrea (Figura 42 (c)). É de notar o aumento do teor de mulite que apresenta, em comparação à composição padrão P.

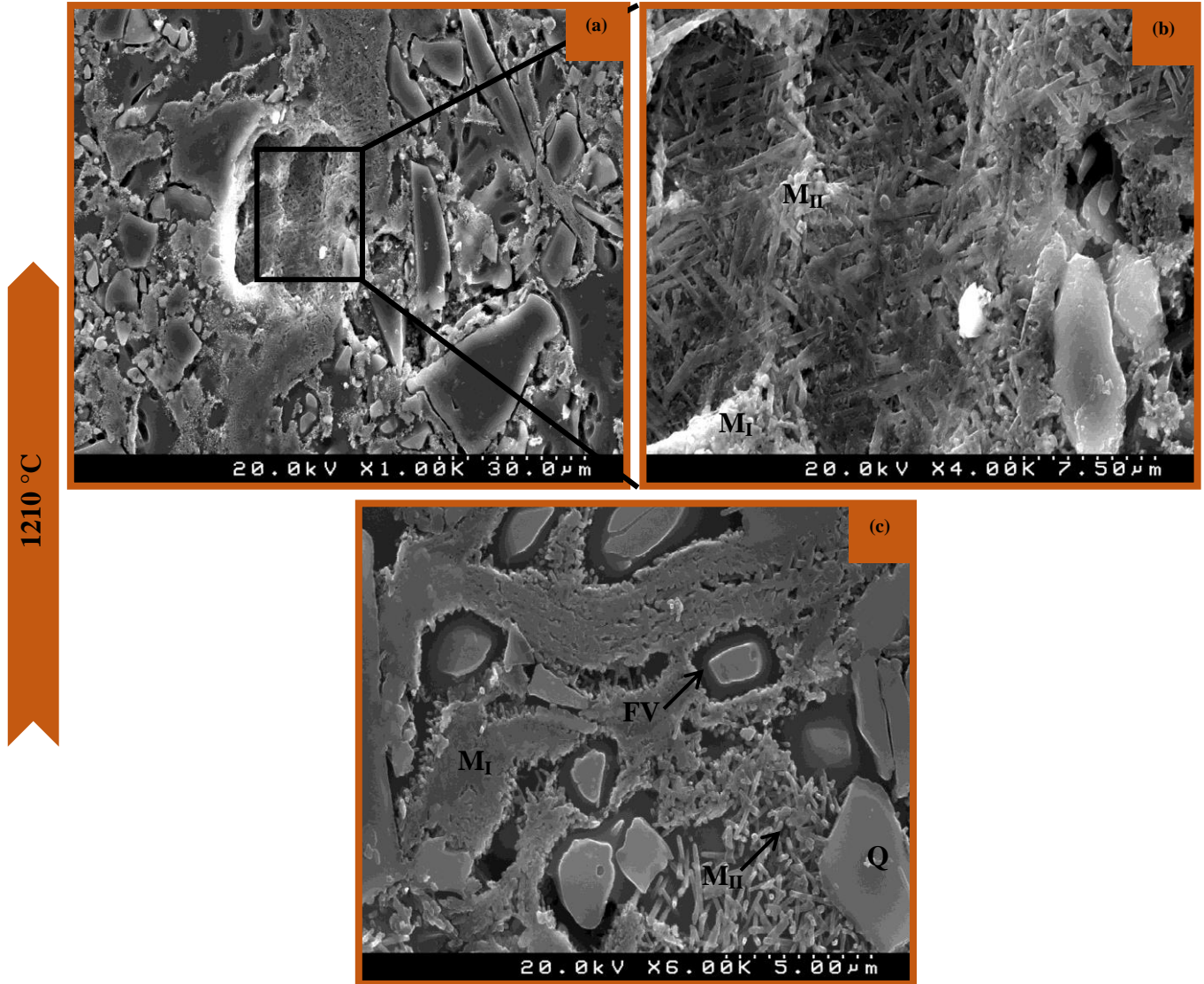


Figura 42: Micrografias obtidas por SEM dos provetes sinterizados, polidos e atacados quimicamente, da composição PM 10%, a 1210 °C, em ampliações diferentes (a) 1000x, (b) 4000x e (c) 6000x, onde Q corresponde ao quartzo, M_I à mulite primária, M_{II} à mulite secundária e FV à fase vítrea.

Com a redução da temperatura de sinterização, verifica-se uma diminuição do tamanho e espessura da mulite secundária. A 1190 °C, a viscosidade da fase líquida é suficientemente baixa, para que os feldspatos se dissolvam e recristalizem no formato de agulhas, mulite secundária (Figura 43 (a) e (c)). Com o aumento da temperatura, as agulhas coalescem³⁶.

Estes resultados estão de acordo com a hipótese da mulite, para justificar a resistência mecânica no grés porcelânico^{2,76}. Como já foi referido no subcapítulo 2.6, este reforço é realizado através do entrelaçamento das agulhas finas, ou seja, mulite secundária.



Por isso, o controlo da temperatura é essencial para se gerar a quantidade favorável de agulhas de mulite para alcançar o MOR desejado ². Tendo em conta os resultados obtidos, justifica-se o aumento da resistência mecânica com a diminuição da temperatura (MOR à temperatura de 1210 °C: 53,20 N/mm²; 1200°C: 53,89 N/mm² e 1190 °C: 56,75 N/mm²).

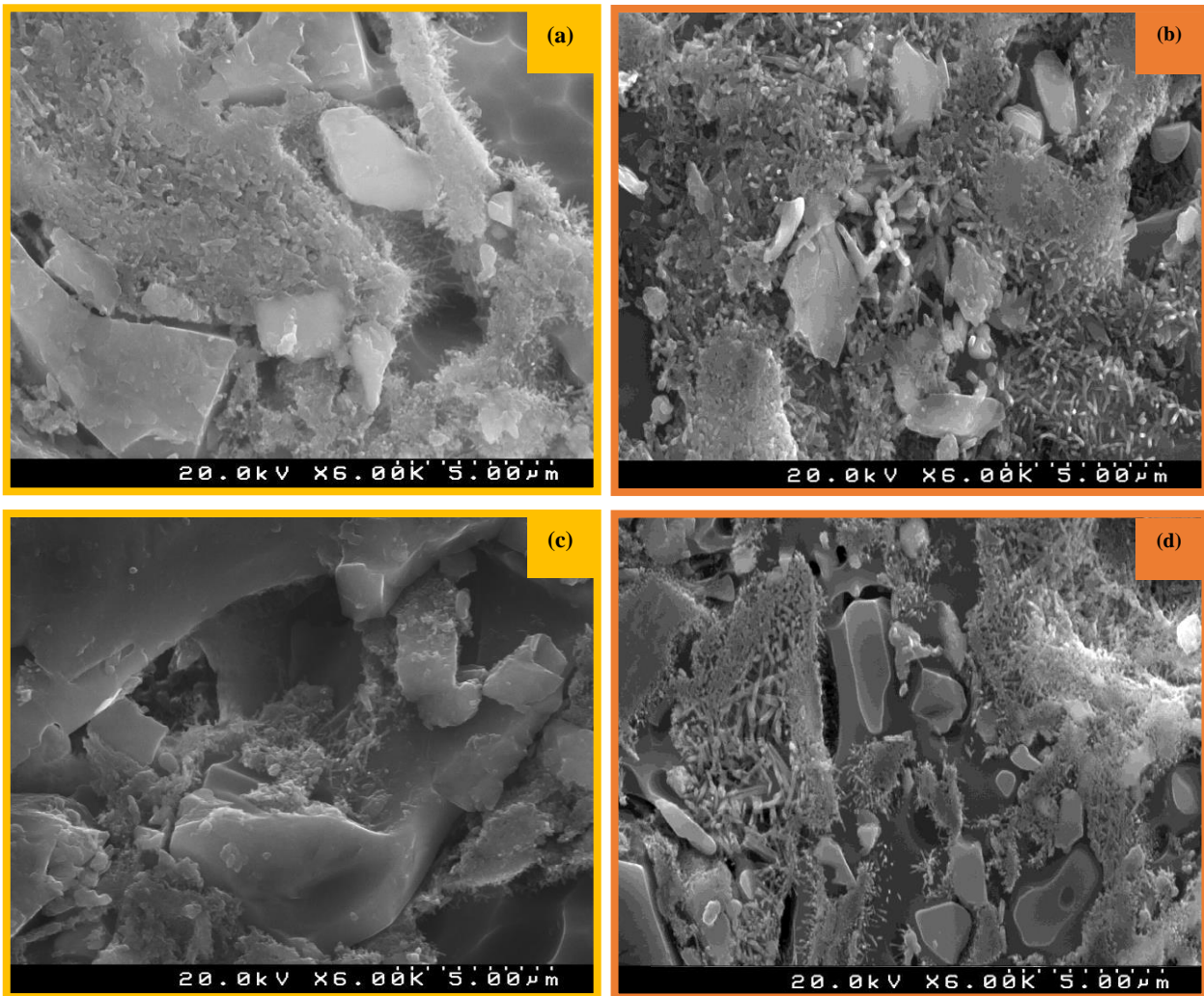


Figura 43: Micrografias obtidas por SEM dos provetes sinterizados, polidos e atacados quimicamente, da composição PM 10%, sinterizados a (a) e (c) 1190 e (b) e (d) 1200 °C.

A Figura 44 corresponde à microestrutura da composição PT, sinterizada a 1170 °C. É possível observar nesta composição, em comparação à composição P, uma redução significativa na quantidade de mulite secundária, em forma de agulha definida. Contudo, observa-se uma maior quantidade de pequenos cristais de mulite primária e secundária.



Como já foi referido anteriormente, a adição de dióxido de titânio promove a densificação do provete final a temperaturas mais baixas, do que nas composições P ou PM. Este também se comporta como mineralizador, pois favorece a cristalização da mulite secundária a estas temperaturas^{22,56,57}. Isto pode significar que existe temperatura para a nucleação dos cristais de mulite secundária, mas talvez esta temperatura e patamar de sinterização (8 min) não sejam suficientes para que ocorra o seu crescimento.

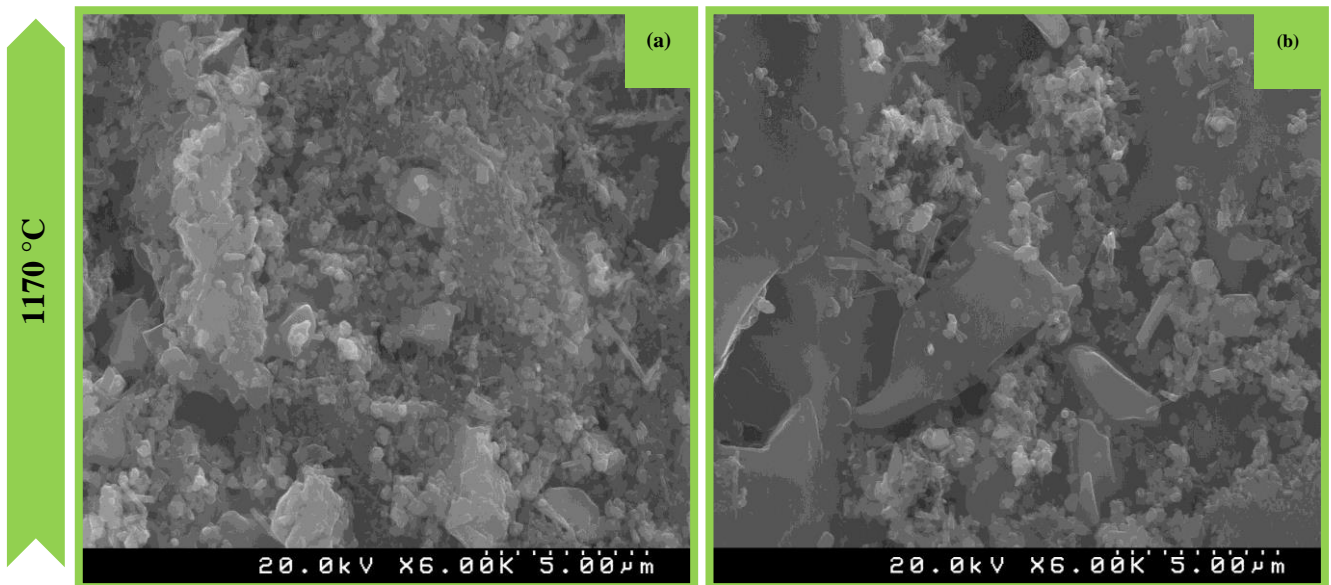


Figura 44: Micrografias obtidas por SEM dos provetes sinterizados, polidos e atacados quimicamente, da composição PT, a 1170 °C, onde M_I corresponde à mulite primária, M_{II} à mulite secundária e FV à fase vítrea.

No trabalho realizado anteriormente⁵⁸, justificou-se o aumento da resistência mecânica (MOR da composição PT, sinterizada a 1170 °C: 54,08 N/mm²) pela hipótese “dispersão-reforço”, pois as partículas de dióxido de titânio limitam o tamanho da falha e provocam o desvio da fissura, e também pela sua reduzida porosidade.

Com a adição de 10% de mulite à composição PT, na Figura 45 podem observar-se cristais de mulite primária e uma maior quantidade de mulite secundária, tanto à temperatura de 1150 °C, como à de 1170 °C. Ambas as mulites presentes promovem o aumento da resistência mecânica da composição PT, obtendo o valor de MOR de 57,48 N/mm² a composição PTM 10% sinterizada a 1150 °C e de 54,78 N/mm², quando foi sinterizada a 1170 °C (Tabela 12). Contudo, à temperatura de 1150 °C, obtêm-se provetes



com maior porosidade, ultrapassando o limite requerido pela norma, no que respeita à absorção de água ($< 0,5\%$). Verifica-se ainda que o dióxido de titânio favorece o crescimento dos cristais de mulite em forma de agulhas, através da redução da viscosidade do líquido, permitindo o transporte de massa, tornando possível o crescimento da mulite secundária^{22,56,57}. O efeito do reforço da matriz, através da adição de mulite, é visível, independentemente do grau de porosidade, pois obtém-se melhor resistência mecânica a 1150 °C, com uma porosidade de 3,57% do que a 1170 °C, com uma porosidade de 0,19%.

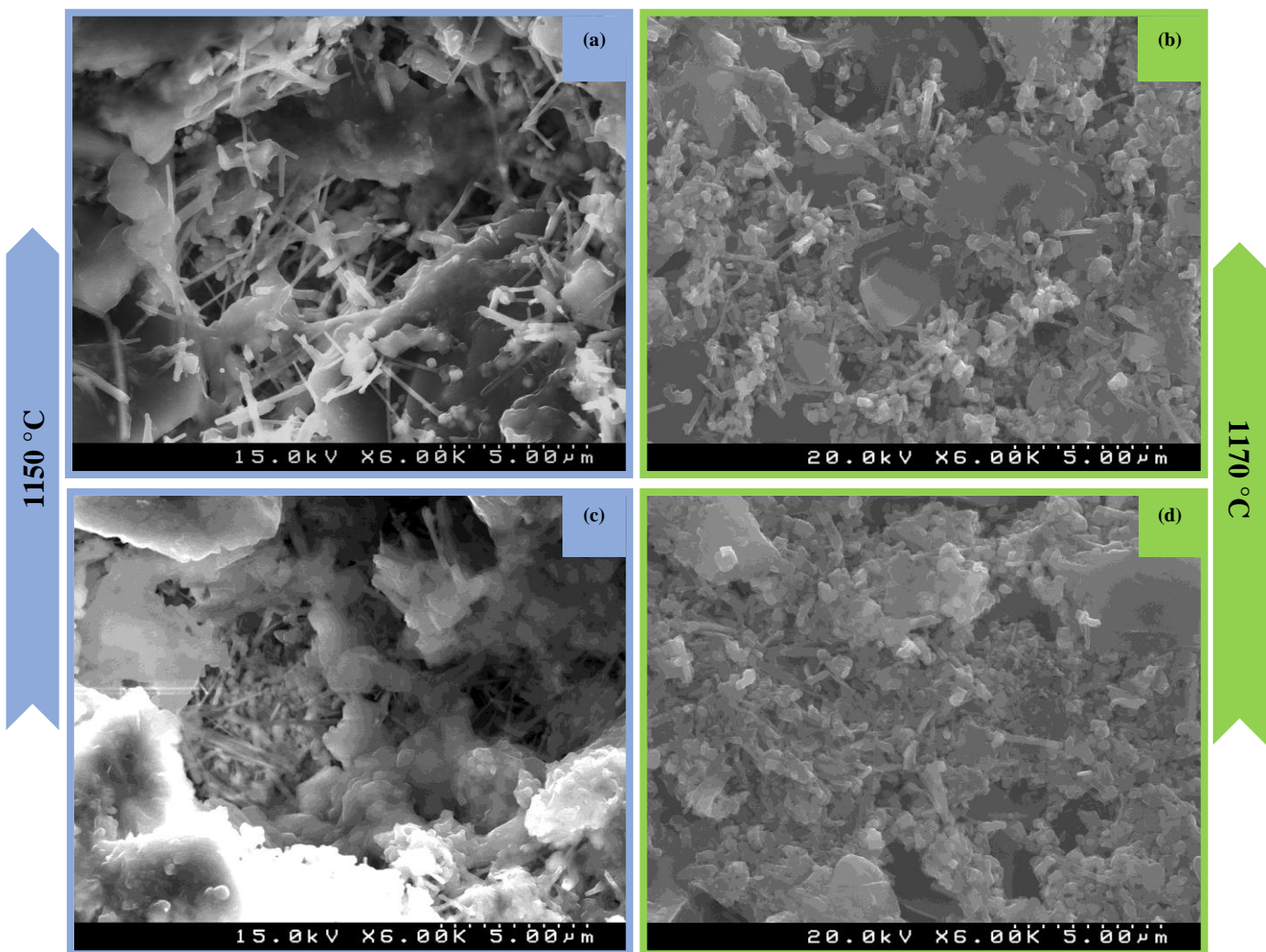


Figura 45: Micrografias obtidas por SEM dos provetes sinterizados, polidos e atacados quimicamente, da composição PTM 10%, sinterizados a (a) e (c) 1150 e (b) e (d) 1170 °C.



Ao adicionarem-se as partículas de mulite à composição P e PT, verifica-se que estas se comportam como “núcleos” que reúnem as condições necessárias (como a baixa viscosidade da fase vítrea) para que a mulite cresça em forma de agulhas, reforçando mecanicamente a produto final.

4.2.3. Viabilidade económica dos aditivos de mulite e dióxido de titânio

Aumentar a resistência mecânica do produto final foi o principal objetivo deste trabalho. No entanto, saber a viabilidade económica dos reforços mecânicos utilizados é fundamental.

A Tabela 15 apresenta as composições que cumprem todos os requisitos, para a possível substituição da composição padrão P, a qual se utiliza atualmente para a produção dos pavimentos “Light”, produzida na empresa. As composições para possível substituição são: a composição P com a adição de 10% de mulite (PM 10%), a composição P com a adição de 5% de dióxido de titânio (PT) e a composição P com a adição de 5% de dióxido de titânio e de 10% de mulite (PTM 10%).

Por questões de confidencialidade, não é possível divulgar os custos das pastas por tonelada, mas é de salientar que o custo de ambos os aditivos são os mais elevados de todas as matérias-primas utilizadas. Dos aditivos utilizados, o custo do aditivo de dióxido de titânio (≈ 5500 €/ton), devido à necessidade do seu uso com elevado grau de pureza, é mais elevado do que o custo do aditivo de mulite (≈ 1200 €/ton). Utilizando 5% de dióxido de titânio, têm-se um acréscimo de 275 €/ton de pasta. No uso de 10% de mulite, o acréscimo ao custo final da pasta é menor, sendo o seu valor de 120 €. Verifica-se que a utilização de dióxido de titânio tem um custo acrescido, relativamente ao aditivo de mulite, de 155 € (mais do dobro do valor da mulite), o que torna a sua utilização economicamente menos viável. É importante a incorporação de um destes aditivos, pois aumenta significativamente a resistência mecânica da composição P



Tabela 15: Características das composições que apresentam os requisitos necessários para a possível substituição da composição P (PM 10%, PT e PTM 10%).

Composição	T _{sinterização} (°C)	AA (%)	MOR (N/mm ²)	CR (N)	Mulite (%)	Dióxido de titânio (%)
P	1210	0,14	40,31	947,85	0	0
PM 10%	1190	0,46	56,75	1389,31	10	
	1200	0,07	53,89	1252,11		
	1210	0,23	53,20	1207,14		
PT	1170	0,28	54,08	1187,62	0	5
PTM 10%		0,16	54,78	1235,95	10	

Capítulo 5

**Conclusões e trabalho
futuro**



Este capítulo apresenta as principais conclusões do trabalho e algumas sugestões para trabalho futuro.

5.1. Conclusões

Com a redução de espessura dos pavimentos e revestimentos cerâmicos é necessário encontrar alternativas viáveis, para a não diminuição da resistência mecânica do produto final.

Em parceria com a empresa “*Revigrés*”, estudou-se a incorporação de diferentes teores do aditivo de mulite (2,5 e 10%), como reforço mecânico, na composição dos pavimentos, produzida por esta empresa (P) e nesta composição com 5% de dióxido de titânio (PT), resultado este proveniente de um estudo anterior⁵⁸.

Dos estudos conduzidos ao longo deste trabalho, conclui-se que:

- Pequenos teores de mulite (2 e 5%) revelam um pequeno aumento de, aproximadamente, 1 N/mm^2 na resistência mecânica, quando adicionados à composição P. Quando adicionados nas mesmas quantidades à composição PT, a resistência mecânica diminui;
- Com a adição de 10% de mulite, o reforço mecânico da composição P é evidente, obtendo-se valores de módulo de rutura (MOR) próximos de 55 N/mm^2 (objetivo proposto inicialmente)
- Com a adição de 10% de mulite à composição PT, para temperaturas inferiores a 1170 °C , verifica-se que foi conseguido o reforço mecânico da pasta, apesar de o valor de absorção de água (1,54 %) ser superior ao requerido pela norma ISO 13006 ($< 0,5\%$).
- Para ambas as composições (P e PT), com a adição de 10% de mulite, o aumento da resistência mecânica pode ser explicado através da hipótese da mulite. Esta hipótese defende que o reforço da microestrutura se dá através do entrelaçamento das agulhas finas de mulite formadas durante o processo de sinterização;



- Propõe-se como substitutos da composição produzida na empresa, aumentando o seu MOR aproximadamente em 14 N/mm^2 , as seguintes composições:
 - PM 10%, sinterizada a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, pois é a temperatura em que se obtém o menor valor de absorção de água ($0,07\%$), valor este que se encontra de acordo com os valores obtidos atualmente nos pavimentos “Light” produzidos pela empresa ($<0,1\%$)¹, apresentando um valor de MOR de 54 N/mm^2 ;
 - PT, sinterizada a $1170 \text{ }^\circ\text{C}$, que apresenta um valor de MOR de 54 N/mm^2 , apesar do valor de absorção de água ser superior ao da PM 10% ($0,28\%$).

A Tabela 16 apresenta as propriedades finais das possíveis composições para substituição da composição produzida na empresa.

Tabela 16: Características das composições PM 10% e PT que apresentam os requisitos necessários para a possível substituição da composição P.

Composição	$T_{\text{sinterização}}$ ($^\circ\text{C}$)	AA (%)	MOR (N/mm^2)	CR (N)	Mulite (%)	Dióxido de titânio (%)
P	1210	0,14	40,3	947,90	0	0
PM 10%	1200	0,070	53,9	1252,1	10	0
PT	1170	0,28	54,1	1187,6	0	5

- Dos aditivos estudados (mulite e dióxido de titânio), sugere-se a mulite como reforço mecânico, pois representa uma opção economicamente mais viável, dado ao custo reduzido ($\approx 120 \text{ €/ton}$ de pasta) em relação ao aditivo de dióxido de titânio ($\approx 275 \text{ €/ton}$ de pasta).



5.2. Trabalho futuro

A fim de encontrar soluções economicamente mais viáveis e estimar o custo final dos pavimentos com a incorporação do reforço mecânico de mulite ou de dióxido de titânio, sugere-se como trabalho futuro:

- O estudo aprofundado do consumo energético envolvido no processo de produção dos pavimentos, com a diminuição de 10 °C (relativo à composição PM 10%, sinterizada a 1200°C) e 40 °C (relativo à composição PT, sinterizada a 1170°C), relativamente à temperatura de sinterização da composição produzida pela empresa (1210 °C);
- Estudo do efeito da granulometria da mulite nas propriedades finais das pastas.
- O estudo da adição de mulite, obtida através da calcinação do caulino (matéria-prima utilizada) na composição produzida pela empresa. Esta alternativa iria permitir reduzir o custo final no que respeita à mulite pois o caulino é uma matéria-prima barata e a sua calcinação ficará mais em conta.

Bibliografia



- (1) Revigrés. Site geral da empresa www.revigres.com (accessed Nov 3, 2013).
- (2) Cam, W. M.; Senapati, U. Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior. *J. Am. Ceram. Society* **1998**, *81*, 3–20.
- (3) Today, T. World Production and Consumption of Ceramic Tile. 2011, pp. 31–33.
- (4) Ceramic World Review. World production and consumption of ceramic tiles <http://www.ceramicworldweb.it/DocumentList.aspx?documentId=18869&documentTypeId=44> (accessed Dec 10, 2013).
- (5) Oliveira, A. P. N. de. Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos E Tecnológicos. *Cerâmica Ind.* **1998**, *3*, 34–41.
- (6) A. P. M. Menegazzo; F. L. N. Lemos; J. O. A. Paschoal; D. Gouvêa; J. C. Carvalho; R. S. N. Nóbrega. Grês Porcelanato. Parte I: Uma Abordagem Mercadológica. *Cerâmica Ind.* **2000**, *5*, 7–10.
- (7) Biffi, G. Gres Porcellanato: Tecnologia, produzione, Mercato. In; Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A.: Faenza, Itália, 1996.
- (8) Heck, C. Gres Porcelanato. *Ceram. Int.* **2000**, *01*, 21–24.
- (9) Campos, K. F. Desenvolvimento de Sistema de Fixação de Fachada Ventilada Com Porcelanato de Fina Espessura, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011, p. 66.
- (10) Tile Today. Low-Thickness Tile –acceptance Grows. *Tile Today*. 2011, pp. 34–38.
- (11) Margrés. Coleções margres.com (accessed Dec 1, 2013).
- (12) LAMINAM. Espessuras <http://www.laminam.it/pt/> (accessed Dec 10, 2013).
- (13) Kalebodur. Coleção Kalesinterflex Legno http://www.kale.com.tr/en/seri/Kalebodur/Ceramic_Tiles/Ceramic_Tiles/Kalesinterflex_Legno (accessed Dec 10, 2013).
- (14) Levantina. Coleção TECHLAM <http://www.levantina.com/us/materials/usa/techlam> (accessed Dec 10, 2013).
- (15) MonaLisa Tiles. Laminated Tiles http://monalisa-tiles.com/?page_id=32 (accessed Dec 10, 2013).
- (16) BoBo’LAMINAM. Coleção Ultra-Thin <http://www.porcelabobo.com/> (accessed Dec 10, 2013).
- (17) Linea. Coleção Linea da Margrés <http://www.linea.com.pt/> (accessed Dec 1, 2013).



- (18) Vivona, D.; Piccinini, F. Espessuras Reduzidas Para Grandes Formatos Eco-Eficientes. *Cerâmica Ind.* **2009**, *14*, 7–9.
- (19) Instituto Português da Qualidade <http://www.ipq.pt/> (accessed Jan 5, 2013).
- (20) Rodriguez, A. M.; Pianaro, S. A.; Antônio, E.; Berg, T.; Hilário, A. Propriedades de Matérias-Primas Seleccionadas Para a Produção de Grês Porcelanato. *Cerâmica Ind.* **2004**, *9*, 33–38.
- (21) Fonseca, A. T. da. *Tecnologia Do Processamento Cerâmico*; Universidade Aberta: Lisboa, 2000.
- (22) Iqbal, Y.; Lee, W. E. Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain. *Am. Ceram. Soc.* **2000**, *93*, 3121–3127.
- (23) Francisco, J.; Motta, M.; Junior, M. C.; Tanno, C. Panorama Das Matérias-Primas Utilizadas Na Indústria de Revestimentos Cerâmicos : Desafios Ao Setor Produtivo Introdução Características Gerais Do Sistema Produtivo de Revestimentos Sistema Produtivo E Disponibilidades. *Cerâmica Ind.* **1998**, *3*, 30–38.
- (24) Sanchez, E.; Orts, M. J.; Cantavella, J. G. V. 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 Ind.* **2001**, *6*, 15–22.
- (25) Perez, F. Fundentes : Como Escolher E Como Usar. *Cerâmica Ind.* **2008**, *13*, 31–35.
- (26) Monteiro, A. Caracterização E Otimização Do Polimento de Grés Porcelânico, Universidade de Aveiro, 2013.
- (27) Kingery, W. D. *Introduction to Ceramics*; JOHN WILEY & SONS, Ed.; Second Edi.
- (28) Cavalcante, T. SINTERING MECHANISMS OF PORCELAIN STONEWARE TILES. *Qualicer* **2004**, 247–259.
- (29) Lee, W. .; Iqbal, Y. Influence of Mixing on Mullite Formation in Porcelain. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, *21*, 2583–2586.
- (30) Magliano, M. V. M.; Pandolfelli, V. C.; Carlos, S. Multitização Em Refratários Utilizando Diferentes Fontes Precursoras - Revisão (Refractories Mullitization with Different Sources of Reactants - Review). *Cerâmica* **2010**, *56*, 368–375.
- (31) Zanelli, C.; Dondi, M.; Raimondo, M.; Science, I.; Ceramics, T.; Beccaluva, L.; Vaccaro, C. PHASE TRANSFORMATIONS DURING LIQUID PHASE SINTERING OF PORCELAIN STONEWARE TILES: A PETROLOGICAL



- APPROACH. In: An International Conference on the Science, Technology & Applications of Sintering: Sintering 2003, 2003.
- (32) Martín-márquez, J.; De, A. G.; Aranda, M. A. G.; Rincón, J. M. Evolution with Temperature of Crystalline and Amorphous Phases in Porcelain Stoneware. *Am. Ceram. Soc.* **2009**, 92, 229–234.
- (33) Pérez, J. M.; Romero, M. Microstructure and Technological Properties of Porcelain Stoneware Tiles Moulded at Different Pressures and Thicknesses. *Ceram. Int.* **2014**, 40, 1365–1377.
- (34) Chaudhuri, S. P.; Sarkar, P. Constitution of Porcelain before and after Heat-Treatment. I: Mineralogical Composition. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1995**, 15, 1031–1035.
- (35) Iqbal, Y.; Lee, W. E. Fired Porcelain Microstructures Revisited. *Aerosp. Sci. Technol.* **1999**, 82, 3584–3590.
- (36) Romero, M.; Martín-Márquez, J.; Rincón, J. M. Mullite Development on Firing in Porcelain Stoneware Bodies. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, 30, 1599–1607.
- (37) Chen, C. Y.; Lan, G. S.; Tuan, W. H. Microstructural Evolution of Mullite during the Sintering of Kaolin Powder Compacts. *Ceram. Int.* **2000**, 26, 715–720.
- (38) RIEDEL, R. *Handbook of Ceramic Hard Materials*; Wiley-VCH: Weinheim, 2000; p. 72.
- (39) Stathis, G.; Ekonomakou, A.; Stournaras, C. J.; Ftikos, C. Effect of Firing Conditions, Filler Grain Size and Quartz Content on Bending Strength and Physical Properties of Sanitaryware Porcelain. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, 24, 2357–2366.
- (40) Correia, S. L.; Oliveira, a. P. N.; Hotza, D.; Segadães, a. M. Properties of Triaxial Porcelain Bodies: Interpretation of Statistical Modeling. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, 89, 3356–3365.
- (41) Bragança, S. R.; Bergmann, C. P.; Hübner, H. Effect of Quartz Particle Size on the Strength of Triaxial Porcelain. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, 26, 3761–3768.
- (42) Martín-Márquez, J.; Rincón, J. M.; Romero, M. Effect of Microstructure on Mechanical Properties of Porcelain Stoneware. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, 30, 3063–3069.
- (43) Ranachowski, P.; Rejmund, F.; Ranachowski, Z.; Pawelek, A.; Piątkowski, A.; Kudela Jr, S. Evaluation Of The Mullite Hypothesis In Respect Of Electrotechnical Porcelains. *Arch. Metall. Mater.* **2013**, 58.



- (44) Carbajal, L.; Rubio-Marcos, F.; Bengochea, M. a.; Fernandez, J. F. Properties Related Phase Evolution in Porcelain Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 4065–4069.
- (45) Warshaw, S.I., et al. Comparison of Strength of Triaxial Porcelains Containing Alumina and Silica. *J. Am. Ceram. Soc.* **1967**, *50*, 337–343.
- (46) Ece, O. I.; Nakagawa, Z. Bending Strength of Porcelains. *Ceram. Int.* **2002**, *28*, 131–140.
- (47) Mukhopadhyay, T. K.; Das, M.; Ghosh, S.; Chakrabarti, S.; Ghatak, S. Microstructure and Thermo Mechanical Properties of a Talc Doped Stoneware Composition Containing Illitic Clay. *Ceram. Int.* **2003**, *29*, 587–597.
- (48) Albertazzi, A.; Esposito, L.; Rastelli, E.; Bierre, F.; Gomez, D.; Tebaldi, A. Evaluation of Performance of Modified Sodium Lignosulfonate Additives as Reinforcing Agent in Porcelain Stoneware Tiles. *Bol. la Dociedad Española Cerámica y Vidr.* **2010**, *49*, 265–270.
- (49) Tucci, a.; Esposito, L.; Malmusi, L.; Rambaldi, E. New Body Mixes for Porcelain Stoneware Tiles with Improved Mechanical Characteristics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 1875–1881.
- (50) Carp, O. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33–177.
- (51) Diebold, U. The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53–229.
- (52) Crystal structures of TiO₂ <http://www.hardmaterials.de/html/tio2.html> (accessed Apr 14, 2014).
- (53) Castañeda, L.; Alonso, J. C.; Ortiz, A.; Andrade, E.; Saniger, J. M.; Bañuelos, J. G. Spray Pyrolysis Deposition and Characterization of Titanium Oxide Thin Films. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *77*, 938–944.
- (54) Gupta, S. M.; Tripathi, M. A Review of TiO₂ Nanoparticles. *Chinese Sci. Bull.* **2011**, *56*, 1639–1657.
- (55) SMYTH, J. R, McCORMICK, T. C. *Crystallographic Data for Minerals. Minerals Physics and Crystallography; A Handbook of Physical Constants*; Union, A. G., Ed.; Washington, DC, 1995.
- (56) Division, T. C.; Glass, C. Effect of Titania on Fired Characteristics of Triaxial Porcelain. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **2005**, *28*, 445–452.



- (57) Montoya, N.; Serrano, F. J.; Reventós, M. M.; Amigo, J. M.; Alarcón, J. Effect of TiO₂ on the Mullite Formation and Mechanical Properties of Alumina Porcelain. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, *30*, 839–846.
- (58) Francisco, D. L. Resistência Mecânica de Pavimentos Cerâmicos de Baixa Espessura, Universidade de Aveiro, 2013.
- (59) Schneider, H.; Schreuer, J.; Hildmann, B. Structure and Properties of mullite—A Review. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28*, 329–344.
- (60) Encyclopedia Britannica. Phase diagram of the alumina-silica system <http://www.britannica.com/EBchecked/media/2938/Phase-diagram-of-the-alumina-silica-system?topicId=601792> (accessed Apr 14, 2014).
- (61) Komarneni, S.; Schneider, H. *Mullite*; 1st ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- (62) Martin Schmücker, Hartmut Schneider, Kenneth J. D. MacKenzie, M. E. S. and D. L. C. AlO₄/SiO₄ Distribution in Tetrahedral Double Chains of Mullite. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 2935–2937.
- (63) Mineral Data. Mullite http://webmineral.com/data/Mullite.shtml#.U_vKcvldVJo (accessed Apr 15, 2014).
- (64) Anggono, J. Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis. *J. Tek. Mesin* **2005**, *7*, 1–10.
- (65) Jones, J. T., Berard, M. F. *Ceramics - Industrial Processing and Testing*; Press, I. S. U., Ed.; Second edi.; Ames Iowa, 1993.
- (66) Parra, B. S.; Gennari, R. C.; Melchiades, F. G.; Federal, U.; Carlos, D. S.; Luiz, R. W.; Sp, S. C. Rugosidade Superficial de Revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica Ind.* **2006**, *11*, 15–18.
- (67) MacKenzie, D. Surface Texture Measurement Fundamentals http://www.metrologycenter.com/Open_House/Surface_Texture_Measurement_Fundamentals_For_Metrology_Center_Open_House.pdf (accessed Jun 12, 2014).
- (68) Romero, M.; Rincón, J. M.; Martín-Márquez, J. Effect of Firing Temperature on Sintering of Porcelain Stoneware Tiles. *Ceram. Int.* **2008**, *34*, 1867–1873.
- (69) Yariv, S. The Role of Charcoal on DTA Curves of Organo-Clay Complexes: An Overview. *Appl. Clay Sci.* **2004**, *24*, 225–236.
- (70) De Noni, A.; Hotza, D.; Soler, V. C.; Vilches, E. S. Influence of Composition on Mechanical Behaviour of Porcelain Tile. Part I: Microstructural Characterization and Developed Phases after Firing. *Mater. Sci. Eng. A* **2010**, *527*, 1730–1735.



- (71) Reed, J. S. *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*; John Wiley: New York, 1988.
- (72) Romero, M.; Martín-Márquez, J.; Rincón, J. M. Kinetic of Mullite Formation from a Porcelain Stoneware Body for Tiles Production. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, *26*, 1647–1652.
- (73) Lira, F.; Alighieri, P.; Araújo, S. De; Peixoto, R. Uso Da Técnica de Dilatometria No Estudo Do Efeito Da Adição de Resíduo de Caulim Na Massa de Porcelanato. *Cerâmica Ind.* **2009**, *13*, 2–6.
- (74) Alves, H. J.; Melchiades, F. G.; Boschi, A. O. Microestrutura Porosa Do Porcelanato Polido – Parte 1 : Efeito Do Tamanho de Partículas Da Massa Sobre O Manchamento. *Cerâmica Ind.* **2013**, *18*.
- (75) Melo, M. S. De; Felipe, T.; Melo, S. De; Scoton, A.; Chinelatto, A. Caracterização de Argilas Da Depressão Do Pirai E Da Bacia de Curitiba (PR). *Rev. Bras. Geociências* **2010**, *40*, 138–150.
- (76) Tenorio Cavalcante, P. .; Dondi, M.; Ercolani, G.; Guarini, G.; Melandri, C.; Raimondo, M.; Rocha e Almendra, E. The Influence of Microstructure on the Performance of White Porcelain Stoneware. *Ceram. Int.* **2004**, *30*, 953–963.
- (77) A. A. Griffith. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. *Philos. Trans.* **1912**, *221*, 163–198.