

Universidade Federal de Santa Catarina  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

**HIDRO DEFORMAÇÃO EM CERÂMICAS DE  
REVESTIMENTO NA ÉTAPA DE PRÉ-QUEIMA**

Gustavo Valdati Miranda

Orientador: Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr. Eng.  
Co-orientador: Prof. Adriano Michael Bernardin, Dr. Eng.

Florianópolis, Junho de 2017.



Gustavo Valdati Miranda

**HIDRO DEFORMAÇÃO EM CERÂMICAS DE REVESTIMENTO  
NA ETAPA DE PRÉ-QUEIMA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de mestre em ciência e engenharia de materiais

Orientador: Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto.

Coorientador: Prof. Dr. Adriano Michael Bernadin

Florianópolis  
2017

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

Miranda, Gustavo Valdati

Hidro Deformação em Cerâmicas de Revestimento na Etapa de Pré-Queima / Gustavo Valdati Miranda ; orientador, João Batista Rodrigues Neto ; coorientador, Adriano Michael Bernadin. Florianópolis, SC, 2017.

137 p.

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

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Revestimento cerâmico. 3. Porcelanato. 4. Hidro deformação. 5. Absorção de água. I. Rodrigues Neto, João Batista. II. Bernadin, Adriano Michael. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Gustavo Valdati Miranda

**HIDRO DEFORMAÇÃO EM CERÂMICAS DE  
REVESTIMENTO NA ÉTAPA DE PRÉ-QUEIMA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “mestre” e aprovada a em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 12 de junho de 2017.

---

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra (Coordenador – PGMAT)

---

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto (Orientador, UFSC)

---

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin (Coorientador, UNESC)

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira (UFSC)

---

Prof. Dr. Celso Peres Fernandes (UFSC)

---

Prof. Dr. Michael Peterson (UNESC)



Dedico este trabalho a toda minha família e amigos, que sempre estão ao meu lado me apoiando. Minha inspiração e razão de seguir em frente.





## AGRADECIMENTOS

Agradecer as pessoas, que sem elas a conclusão desta etapa seria impossível. Não em ordem de importância, mas em ordem de lembrança.

André Luís da Silva, grande colega do tempo de graduação, que me motivou à dar um passo a mais em direção ao que poderia ser impossível para um mero estudante de ensino público. Aos meus colegas de sala e amigos de curso, Fernando Floriano, Alexandre Teixeira, Leandro César, e tantos outros que caminharam juntos, dividindo angústias e conquistas. Certamente o caminho não seria trilhado da forma como foi sem vocês.

Ao grande time de pesquisadores e inovadores da NEOS-Ceramics, Joaquin Piquer Marti, Silvia Mingarro Font e Daniel Vivona que inspiraram na escolha do tema. Da Smaltochimica, Maísa Darós, Claudio Roberto Duarte, Fernando Monteiro e tantos outros do tempo em que trabalhei com a indústria de revestimento cerâmicos. Vocês transformaram meu modo de pensar e contribuíram com todo o conhecimento técnico adquirido.

Aos professores Anselmo O. Boschi – UFSCar, que apoiou a escolha do tema e pelo material existente, João Batista Rodrigues Neto, meu orientador, sempre me inspirando a ser justo e seguir no caminho certo e meu coorientador Adriano Michael Bernadin, grande mentor e com certeza absoluta, parte fundamental e essencial nesta conquista, sempre vou lembrar do grande apoio que recebi de você e do João.

Aos colegas do Grupo de Materiais Cerâmicos, Luis Philippe Spricigo, Danila Niero, Bruna Nascimento pelos momentos de trabalho e divertimento no laboratório. Foi ótimo conhece-los.

Por fim, e como já falei sem uma ordem de importância, minha mãe, Maria Salete Valdati, nada disso seria possível sem seu grande apoio, crucial em toda a minha vida. Minha irmã Deise Miranda, inspiração de força para seguir em frente e minha adorada esposa Francieli Maragno, você foi mais que a inspiração, foi fonte de crença quando parei de acreditar em mim, motivação para seguir em frente sempre.



“Sou descrente desta incessante procura de creditar coisas boas e ruins à algo ou alguém além de nós... Precisamos ser mais responsáveis, entender que a grande maioria das situações que nos acontecem estão intimamente ligadas às nossas escolhas e de mais ninguém.”

Gustavo V. Miranda, 2016



## RESUMO

Durante a produção de revestimentos cerâmicos, as placas que passam pelos processos de decoração, acabam por entrar em contato com água proveniente das camadas aplicadas de engobe, esmalte e outros, que então é absorvida pela face superior destas. Esta água em grande parte é responsável por causar um fenômeno de curvaturas característico, ao longo das faces superficiais, que alteram-se entre a forma côncava e convexa, conhecida como hidro deformação. O procedimento experimental foi realizado pela metodologia fatorial  $2^K$ , gerando uma matriz com pontos centrais, para estudo das propriedades e análise estatística. Com placas de 55 x 110 mm foram avaliadas a flecha de deformação (mm) em um intervalo de tempo entre 0-180 min. Foram selecionadas 3 variáveis de processamento: espessura (3-6 mm), pressão de compactação (35,5-49,8MPa) e duas tipologias de massa de porcelanato, relacionando-as juntamente a com a taxa de absorção de água via superfície ( $g/m^2$ ) em intervalos de tempo de 0-180 segundos. Análises de FRX/DRX, TG, área superficial, distribuição granulométrica, plasticidade, densidade aparente, porosidade relativa e módulo de resistência a flexão foram realizadas. Constatou-se que a espessura é a variável que mais influencia a curvatura, quanto menor, maiores são os valores da flecha de deformação côncava e convexa. As demais variáveis possuem relação direta com as taxas de absorção de água, porém ela ocorre por mecanismos diferentes, ligados ao meio absorvente. Os materiais com maior percentual de argilas, são as que desenvolveram curvaturas convexas com maior intensidade, devido a concentração de água e expansão nas camadas superiores. Para os materiais com menor percentual de argilas e maior porosidade interna (menor pressão de compactação) a curvatura côncava foi maior, devido à dinâmica do transporte de água que se depositam nas camadas inferiores.

**Palavras-chave:** Revestimento Cerâmico. Porcelanato. Hidro deformação. Absorção de água.



## ABSTRACT

The hydro deformation of ceramic tiles: Characteristic curvature phenomenon, along the superficial layers, that changes between the concave and convex form has been studied accordingly to an experimental procedure performed by a 2K factorial method. With 55 x 110mm plates, the deformation arrow (mm) has been analyzed within a time interval of 0-180 min. Three processing variables have been selected: thickness (3-6mm), compaction pressure (35,5-49,8MPa) and two types of porcelain tile, relating them with the water absorption rate through the surface ( $\text{g/m}^2$ ) by time gaps of 0-180 seconds. Complementary analysis as XRF/XRD, TG, specific surface area, granulometric distribution, bulk density, apparent porosity and modulus of rupture and breaking strength were performed. The thickness is the variable that most influences the values of the concave and convex deformation sag. The other variables are directly correlated to the water absorption rates, which occur through different mechanisms, related to the percolating body. Porcelain stoneware bodies with with higher percentage of clay developed convex curves at higher intensity. For materials with lower percentage of clays and greater internal porosity the concave curvature develops more intensely.

**Keywords:** Ceramic tiles, Porcelain stoneware tile, hydro deformation, Water absorption.





## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de processo de produção de revestimentos via úmida com esmaltação. ....	34
Figura 2 - Natureza das tensões residuais: trativas e compressivas. ....	36
Figura 3 - Peça deformada após aplicação das camadas de decoração (intervalo 0-3 minutos).....	37
Figura 4 - Evolução da curvatura em função da quantidade de água absorvida. ....	38
Figura 5– Evolução da curvatura em função da densidade aparente do suporte.....	39
Figura 6 - Tipos de poros: a) Fechado ou isolado; b) Aberto; c) e d) Interconectados e permeáveis. ....	41
Figura 7 – Menisco estável e instável. ....	43
Figura 8 - Diagrama: (a) tetraedro de $\text{SiO}_4$ (b) folha tetraédrica. ....	46
Figura 9 - Diagrama: (a) octaedro de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ (b) folha octaédrica. ....	46
Figura 10 - Estrutura de empilhamento para o argilomineral Caulinita. ....	47
Figura 11 - Estrutura característica de uma montmorilonita. ....	48
Figura 12 - Fluxograma mostrando as matérias-primas utilizadas e as principais etapas desenvolvidas neste trabalho. ....	51
Figura 13 - Comparação visual das massas de porcelanato esmaltado (à esquerda) e porcelanato técnico (à direita).....	57
Figura 14 – Plasticímetro de identificação. ....	59
Figura 15 - Método de densidade aparente utilizando mercúrio e balanço de forças.....	62
Figura 16 - Descrição do ensaio para determinar o módulo de resistência à flexão. ....	63
Figura 17 - Corte em perspectiva do aparato utilizado para o ensaio de hidrodeformação.....	64
Figura 18 - Esquema para medição da flecha de deformação. ....	66
Figura 19 - Esquema para medição da taxa de absorção de água por unidade de área. ....	67
Figura 20 - Sistema de transferência de água no sistema esponja/corpo-de-prova. ....	68
Figura 21 - Resultado da análise de difração de raios X para a massa E. ...	70
Figura 22 - Resultado da análise de difração de raios X para a massa T. ...	71
Figura 23 - Distribuição de tamanho de partícula para a massa E. ....	74
Figura 24 - Distribuição de tamanho de partícula para a massa T. ....	75
Figura 25 - Distribuição de tamanho de grânulo para a massa E. ....	76
Figura 26 - Distribuição de tamanho de grânulos para a massa T.....	77
Figura 27 – Comportamento de plasticidade por identificação das massas E e T. ....	79

Figura 28 - Densidade aparente (DAP) dos corpos-de-prova, relacionando tipo de massa com pressão de compactação (MPa) e espessura (mm). .....	80
Figura 29 - Curvas de compactação para as massas E e T. ....	81
Figura 30 - Porosidade entre as massas E e T (com barra de erros). ....	83
Figura 31 - Resistência mecânica à flexão em três pontos para as massas E e T em função da pressão de compactação e espessura dos corpos-de-prova. ....	84
Figura 32 - Resultado de absorção de água por unidade de área do corpo-de-prova: Massa T; Pressão 49,8 MPa; Espessura 3 mm, com barra de erros..	86
Figura 33 - Comparação dos resultados de absorção de água para a massa E em pressão de compactação de 35,5 e 49,8 MPa e espessura em 3 e 6 mm (ensaio interrompido para as condições de 3 mm devido à perda de massa), com barra de erros. ....	87
Figura 34 - Comparação dos resultados de absorção de água para a massa T em pressão de compactação de 35,5 e 49,8 MPa e espessura em 3 e 6 mm, com barra de erros. ....	88
Figura 35 - Comparação dos resultados de absorção de água entre as massas E e T, para pressão de compactação de 35,5 MPa e 6 mm de espessura, com barra de erros. ....	89
Figura 36 - Curva do comportamento da flecha de curvatura em função do tempo. Dados da tabela 14. Corpo-de-prova: Massa T; Pressão 35,5 MPa; Espessura 6 mm. ....	92
Figura 37 - Deformação das amostras com 3 mm de espessura. (A) Massa E, curvatura após 7 minutos. (B) Massa T, Curvatura após 120 minutos. (C) Corpo-de-prova sobre placa de vidro para medição de curvatura após 1 minuto, massa E. ....	93
Figura 38 - Perfis de deformação para as amostras da massa E e T com espessura de 6 mm e variação de pressão de compactação (com barra de erros). ....	94
Figura 39 - Perfis de deformação para as amostras da massa E com espessura de 3 mm e variação de pressão de compactação (com barra de erros). ....	96
Figura 40 - Perfis de deformação para as amostras da massa T com espessura de 3 mm e variação de pressão de compactação (com barra de erros). ....	97
Figura 41 - Representação esquemática de camadas individuais das amostras e a expansão causada pela dinâmica de percolação da água em função do tempo nas amostras de 3mm. ....	99
Figura 42 - Diagrama de Pareto para a densidade aparente. ....	101
Figura 43 - Gráfico de superfície de resposta para a densidade aparente. .	102
Figura 44 - Diagrama de Pareto para a porosidade relativa. ....	104
Figura 45 - Gráfico de superfície de resposta para porosidade relativa, pressão x massa. ....	104

Figura 46 - Gráfico de superfície de resposta para porosidade relativa, espessura x massa.....	105
Figura 47 - Gráfico de superfície de resposta para porosidade relativa, espessura x pressão. ....	106
Figura 48 - Diagrama de Pareto para absorção de água em 2,5 segundos. ....	108
Figura 49 - Gráfico de superfície de resposta para absorção de água em 2,5 segundos.....	108
Figura 50 - Diagrama de Pareto para absorção de água em 10 segundos..	111
Figura 51 - Diagrama de Pareto para absorção de água em 15 segundos..	111
Figura 52- Gráfico de superfície de resposta para absorção de água em 10 segundos.....	112
Figura 53 - Gráfico de superfície de resposta para absorção de água em 15 segundos.....	112
Figura 54 - Diagrama de Pareto para absorção de água em 80 segundos..	114
Figura 55 - Gráfico de superfície de resposta para absorção de água em 80 segundos, massa x pressão. ....	115
Figura 56 - Gráfico de superfície de resposta para absorção de água em 80 segundos, massa x espessura. ....	116
Figura 57 - Gráfico de superfície de resposta para absorção de água em 80 segundos, pressão x espessura.....	117
Figura 58 - Diagrama de Pareto para flecha de curvatura em 0,5 minutos. ....	119
Figura 59- Gráfico de superfície de resposta para flecha de curvatura em 0,5 minutos, espessura x massa.....	119
Figura 60 - Gráfico de superfície de resposta para flecha de curvatura em 0,5 minutos, espessura x pressão.....	120
Figura 61- Gráfico de superfície de resposta para flecha de curvatura em 0,5 minutos, pressão x massa. ....	121
Figura 62 - Diagrama de Pareto para flecha de curvatura em 10 minutos. ....	122
Figura 63- Gráfico de médias simples. Espessuras x flecha de curvatura em 10 minutos.....	123
Figura 64- Diagrama de Pareto para flecha de curvatura em 120 minutos. ....	125
Figura 65- Gráfico de superfície de resposta para flecha de curvatura em 120 minutos.....	125



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Efeitos da deformação.....	40
Tabela 2 - Composição de formulação das massas de porcelanato fornecidas pela empresa.....	54
Tabela 3 - Matriz experimental fatorial $2^k$ , números acompanhados com a letra C representam os pontos centrais. ....	56
Tabela 4 - Umidade residual das massas de porcelanato estudadas. ....	61
Tabela 5 - Parâmetros industriais para o total de água aplicada no ensaio de deformação.....	65
Tabela 6 - Composição química dos porcelanatos analisados.....	69
Tabela 7 - Perda percentual de água em análise termogravimétrica para as massas de porcelanato esmaltado e técnico.....	72
Tabela 8 - Distribuição de tamanho de partículas para a massa E. ....	73
Tabela 9 - Distribuição de tamanho de partículas para a massa T. ....	74
Tabela 10 - Área superficial específica para a massa E. ....	78
Tabela 11 – Medidas de plasticidade por identificação. ....	78
Tabela 12 - Densidade real das massas de porcelanato esmaltado (E) e técnico (T) via picnometria a hélio. ....	82
Tabela 13 - Absorção de água por unidade de área em função do tempo e absorção de água específica no intervalo. Corpo-de-prova: Massa T; Pressão 49,8 MPa; Espessura 3mm. ....	85
Tabela 14 - Absorção de água superficial das diferentes amostras em seus intervalos iniciais de ensaio. ....	90
Tabela 15 - Resultados do ensaio de hidro deformação. Flecha de curvatura em função do tempo. Corpo-de-prova: Massa T; Pressão 35,5 MPa; Espessura 6 mm. ....	91
Tabela 16 - Análise de variância para a densidade aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ). ....	100
Tabela 17 - Análise de variância para porosidade relativa (%). ....	103
Tabela 18 - Análise de variância para absorção de água em 2,5 segundos ( $\text{g}/\text{m}^2$ ). ....	107
Tabela 19 - Análise de variância (ANOVA) para absorção de água em 10 segundos ( $\text{g}/\text{m}^2$ ). ....	109
Tabela 20 - Análise de variância para absorção de água em 15 segundos ( $\text{g}/\text{m}^2$ ). ....	110
Tabela 21 - Análise de variância para absorção de água em 80 segundos ( $\text{g}/\text{m}^2$ ). ....	113
Tabela 22 - Análise de variância para flecha de curvatura em 0,5 minutos (mm). ....	118
Tabela 23 - Análise de variância para flecha de curvatura em 10 minutos (mm). ....	122
Tabela 24- Análise de variância para flecha de curvatura em 120 minutos (mm). ....	124



## DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANFACER – Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres  
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
NBR – Norma Brasileira  
ISO – International Organization of Standardization  
Dap – Densidade aparente  
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina  
UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense  
VITROCER – Laboratório de Materiais Vitrocêramicos  
LABMAT – Laboratório de Materiais  
GMC – Grupo de Materiais Cerâmicos  
IDT – Instituto de Engenharia e Tecnologia  
DoE – Design of Experiments  
C – Ponto central  
FRX – Fluorescência de Raios X  
DRX – Difração de Raios X  
JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards  
TG – Termogravimetria  
BET – Brunauer, Emmet e Teller  
 $\rho_{Ap}$  – Densidade aparente.  
 $m_1$  – Massa da amostra.  
 $m_2$  – Massa do empuxo.  
 $\rho_{Hg}$  – Densidade do mercúrio  
MRF – Módulo de resistência à flexão.  
F – Força de ruptura.  
L – Distância entre barras de apoio.  
b – Largura do corpo-de-prova ao longo da ruptura após o ensaio.  
e – Mínima espessura do corpo-de-prova.  
E – Massa de porcelanato esmaltado  
T – Massa de Porcelanato técnico  
P1 – Produto com maior relação de água aplicada  
P2 – Produto com menor relação de água aplicada  
D. A. – Equação de regressão linear para densidade aparente  
P. R. – Equação de regressão linear para Porosidade relativa  
A. A. – Equação de regressão linear para Absorção de água  
C. – Equação de regressão linear para Flecha de curvatura





## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>29</b>
<b>1.1 OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>30</b>
<b>1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>30</b>
<b>1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO</b> .....	<b>30</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>33</b>
<b>2.1 PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS E PORCELANATOS</b> .....	<b>33</b>
<b>2.2 CARACTERÍSTICA DO COMPACTADO POR PROCESSO DE VIA ÚMIDA</b> .....	<b>35</b>
<b>2.3 DEFORMAÇÃO DAS PLACAS NA ETAPA DE PRÉ-QUEIMA.</b>	<b>35</b>
2.3.1 Deformação em placas cerâmicas .....	36
2.3.2 Efeito da umidade na deformação .....	38
2.3.3 Efeito da compactação na deformação .....	38
2.3.4 Problemas industriais causados pela deformação.....	39
<b>2.4 ABSORÇÃO DE ÁGUA</b> .....	<b>40</b>
2.4.1 Meios porosos .....	40
2.4.2 Fenômenos de transporte em meios porosos .....	41
<b>2.5 ARGILAS</b> .....	<b>44</b>
2.5.1 Estrutura dos argilominerais.....	45
2.5.2 Sistema argila + água, plasticidade e inchamento .....	48
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>53</b>
<b>3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>52</b>
3.1.1 Análise fatorial 2k com pontos centrais .....	52
3.1.2 Seleção de Variáveis .....	53
3.1.3 Massa cerâmica .....	53
3.1.4 Espessura.....	54
3.1.5 Pressão de compactação .....	55
3.1.6 Matriz Experimental.....	55

<b>3.2 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ ATOMIZADO .....</b>	<b>56</b>
3.2.1 Análise química por FRX .....	57
3.2.2 Difração de Raio X - DRX .....	57
3.2.3 Análise termogravimétrica –TG .....	58
3.2.4 Análise de área superficial específica total .....	58
3.2.5 Distribuição de tamanho de partícula .....	58
3.2.6 Distribuição de tamanho de grânulos.....	59
3.2.7 Plasticidade.....	59
3.2.8 Curva de compactação.....	60
<b>3.3 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS .....</b>	<b>60</b>
<b>3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PENSADAS .....</b>	<b>62</b>
3.4.1 Densidade aparente.....	62
3.4.2 Densidade real e porosidade .....	63
3.4.3Módulo de resistência mecânica à flexão .....	63
3.4.4 Hidro deformação .....	64
3.4.5 Taxa de absorção de água por unidade de superfície.....	66
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>69</b>
<b>4.1 ANÁLISE QUÍMICA.....</b>	<b>69</b>
<b>4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX.....</b>	<b>70</b>
<b>4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TG.....</b>	<b>72</b>
<b>4.4 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS .....</b>	<b>73</b>
4.4.1 Distribuição de tamanho de partículas.....	73
4.4.2 Distribuição de tamanho de grânulos.....	75
4.4.3 Área superficial específica.....	77
<b>4.4 PLASTICIDADE.....</b>	<b>78</b>
<b>4.5 DENSIDADE .....</b>	<b>79</b>
4.5.1 Densidade aparente.....	79
4.5.2 Curvas de compactação .....	81
4.5.3 Densidade real e porosidade .....	82
<b>4.6 MÓDULO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO.....</b>	<b>84</b>
<b>4.7 TAXA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA .....</b>	<b>85</b>

<b>4.8 HIDRO DEFORMAÇÃO.....</b>	<b>90</b>
<b>4.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....</b>	<b>100</b>
4.9.1 Densidade aparente.....	100
4.9.2 Porosidade Relativa.....	102
4.9.3 Taxa de absorção de água.....	106
4.9.4 Curvatura.....	117
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>127</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>133</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A produção de revestimentos com espessura reduzida é uma importante inovação tecnológica que visa diminuir os custos de produção por unidade de área, diminuindo consequentemente os custos de embalagem, transporte e energia. No entanto, com a alteração de espessura dos revestimentos, juntamente com a tendência de produção de formatos maiores, as características técnicas das placas cerâmicas, tal como, resistência mecânica à flexão, absorção de água, piroplasticidade, expansão térmica linear e outras são alteradas durante o processamento, sendo necessários diversos ajustes técnicos na linha de produção para garantir um produto com propriedades semelhantes a de um produto comum.

Com a tendência de redução de espessura ao longo dos anos, um comportamento característico foi cada vez mais sendo observado durante o processamento, conhecido como hidro deformação. Isto ocorre quando placas cerâmicas desenvolvem curvaturas convexas e posteriormente curvaturas côncavas quando ainda em estado verde, entre as etapas de secagem e queima. Sabe-se que as origens destas deformações estão relacionadas a alguns parâmetros industriais, tais como a temperatura da peça durante a umidificação, compactação do suporte e umidade do pó atomizado e principalmente a quantidade de água absorvida.

As placas cerâmicas são quase que totalmente constituídas por formulações de matérias-primas que se dividem basicamente em dois tipos: matérias-primas argilosas e complementares (feldspatos, areias feldspáticas, quartzo e calcitas), processadas ao longo da linha industrial. Diversas tipologias de revestimentos recebem entre as fases de secagem e queima aplicações superficiais de materiais com as mais diversas funções, como engobes, esmaltes e decorações, que normalmente possuem água na sua composição, variando de 30 à 60% de água. Esta água por consequência, é absorvida pelo suporte cerâmico via interface de contato entre estes materiais, concentrando-se principalmente nas camadas superficiais da massa compactada.

Destaca-se que os materiais argilosos quando em contato com água, sofrem uma espécie de “inchamento”, ou seja, uma variação dimensional positiva que geram diferentes níveis de tensões internas nas placas, que causam o fenômeno de deformação.

Partindo destas informações observou-se a necessidade da realização de um estudo mais detalhado sobre este comportamento na indústria de revestimentos cerâmicos, utilizando como base, parâmetros

bem conhecidos, como a espessura, pressão de compactação e tipologia de massa, relacionando-os com os perfis de curvatura (ensaio de hidro deformação) e com a velocidade que a água é absorvida pelas placas em apenas uma de suas superfícies, simulando desta forma a aplicação das camadas de decoração com água.

### 1.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a ocorrência de hidro deformação em porcelanatos em função das variáveis do processamento antes da queima.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar os parâmetros de composição de massa e de processamento mais próximos da condição industrial e identificar quais os principais problemas ocasionados pela curvatura das peças durante a decoração cerâmica.
- Definir variáveis e relacioná-las de forma geral com os comportamentos observados na absorção de água superficial.
- Verificar quais das variáveis estudadas são mais influentes no comportamento de absorção de água, comparando-as com o desenvolvimento da deformação ao longo do tempo.
- Sugerir possíveis tratamentos para minimizar os problemas industriais.

### 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos, além da lista de referências utilizadas neste trabalho. No primeiro faz-se uma breve introdução sobre o tema do trabalho, justificando-se o seu desenvolvimento. São apresentados, também, os objetivos gerais e específicos.

No segundo capítulo são apresentados conceitos sobre revestimentos cerâmicos e porcelanatos e características ligadas ao efeito de hidro deformação, como problemas industriais, absorção de água, argilas e interações entre água e argilominerais.

O terceiro capítulo apresenta o planejamento experimental, os materiais e as metodologias utilizadas para caracterização geral dos materiais. Nesse capítulo, também, são também apresentadas as etapas para a obtenção e caracterização dos corpos-de-prova e as técnicas exclusivas para medição de taxa de absorção e flecha de deformação.

No quarto capítulo são mostrados os resultados de caracterizações das massas, comportamento mecânico geral e a discussão dos mesmos. O quinto capítulo apresenta as conclusões relacionadas aos resultados obtidos, maneiras de como minimizar o efeito da hidro deformação, bem como sugestões para trabalhos futuros. E finalmente são listadas as referências utilizadas.





## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS E PORCELANATOS

Segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres, ANFACER, a indústria de revestimentos cerâmicos, ano após ano, vem se consolidando e expandindo. Este importante mercado se concentra nas regiões sul, sudeste e nordeste e é responsável por gerar milhares de empregos.

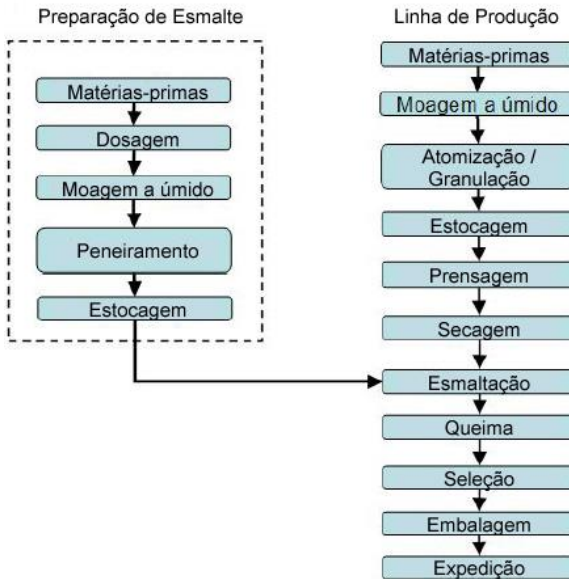
Em 2014 a capacidade produtiva foi de 1.084 milhões de m<sup>2</sup>, com previsões de crescimento em torno de 2% em 2015. Do total desta capacidade, 27% concentra-se no processo produtivo via úmida, que se distingue da via seca principalmente pela moagem a úmido das matérias-primas (ANFACER, 2015).

Dentro das tipologias de produtos acabados, o porcelanato, segundo a norma ABNT (NBR15463:2007) é definido como: "...placas cerâmicas para revestimento constituídas por argilas, feldspatos e outras matérias-primas inorgânicas. Estes por sua vez, destinam-se a revestir pisos e paredes, podendo ser conformados por prensagem, extrusão ou por outros processos.

O processo de fabricação envolve elevado grau de moagem, alto teor de matérias-primas fundentes e alta densificação após a queima, resultando em produtos com baixa porosidade e elevado desempenho técnico. Os porcelanatos podem ser esmaltados ou não, polidos (denominado porcelanato técnico) ou naturais, retificados ou não retificados" (ABNT NBR 15463:2007). Um fluxograma simples do processo produtivo de revestimento cerâmicos via úmida pode ser visualizado na figura 01.

As normas nacionais e internacionais (ISO 13006:1998) de classificação de revestimentos cerâmicos consideram os porcelanatos materiais pós queima que apresentam absorção de água menor de 0,5%. O ciclo de queima deste material dura entre 40-60 minutos e a temperatura para máxima densificação se estabelece entre 1.180 °C e 1.220 °C. Suas características mais importantes são: resistência ao gelo, resistência a ácidos e álcalis, impermeabilidade e elevada resistência mecânica (HECK, 1996). A figura 01 mostra esquematicamente a etapa de esmaltação, onde as peças após secagem entram em contato com água, absorvendo a umidade do esmalte proveniente do processo de moagem a úmido:

Figura 1 - Fluxograma de processo de produção de revestimentos via úmida com esmaltação.



Fonte: ORTIGOSA, 2006.

O porcelanato representa uma parcela muito importante da produção mundial de revestimentos. Em 2006 representava 70% de toda a produção italiana, 12% da Espanha e 6% do Brasil (JUNIOR,2007). O polo de Santa Gertrudes, localizado no estado de São Paulo, vem se destacando nos últimos anos pela instalação de fábricas via úmida por parte da grande maioria das empresas, que representam 70% (ANFACER,2015) da produção nacional de revestimentos, até então tradicionalmente via seca, com o objetivo principal de produzir porcelanatos.

Esta tipologia de revestimento é basicamente constituída de três grupos de matérias-primas: Argilas constituídas por argilominerais que conferem plasticidade em presença de água e resistência mecânica para as peças compactadas, além de serem precursores de mulita, agentes fundentes, normalmente feldspatos, principais responsáveis pela formação de fase vítrea e aceleração das curvas de queima e por fim, materiais que fornecem a matriz de quartzo para estabilidade térmica e dimensional (PÉREZ e ROMERO, 2014).

## 2.2 CARACTERÍSTICA DO COMPACTADO POR PROCESSO DE VIA ÚMIDA

Os porcelanatos possuem uma série de desafios técnicos a serem cumpridos durante sua produção, muitos destes estão relacionados não somente com a fase pós queima, onde sua principal característica é a baixa absorção de água, mas também com as propriedades do material antes do processo de queima. Normalmente, o pó utilizado para a produção possui umidade residual entre 5-7% ao final da atomização, parâmetro essencial para a promoção da plasticidade das argilas, facilitando de forma geral a compactação. Para adquirir o formato desejado, o pó é compactado em prensas industriais uniaxiais em pressões de 30-55 MPa (PÉREZ e ROMERO, 2014).

A fluidez do pó atomizado para preenchimento das cavidades é prejudicada com o aumento do teor de umidade devido às forças de capilaridade entre os grânulos (NEGRE e SANCHEZ, 1998). Esta redução na fluidez pode prejudicar o processo de compactação, gerando gradientes de densidade aparente que afetam as propriedades do compactado durante todas as demais etapas do processo, inclusive na queima.

A pressão pode ser alterada principalmente para conferir um aumento na propriedade essencial às placas cerâmicas de porcelanato, ou seja, a resistência mecânica. O aumento de pressão de compactação é fundamental quando se trabalha com peças de revestimentos cerâmicos nos formatos 60x60 cm, 60x120 cm ou maiores, e as densidades aparentes obtidas são de 1,90-2,00 g/cm<sup>3</sup> mantendo uma porosidade residual aparente de 25-32% em verde. Utilizando-se o ensaio de flexão em três pontos (ABNT NBR 13818:2007), as placas cerâmicas verdes pós prensagem apresentam módulo de ruptura entre 3 a 7kgf/cm<sup>2</sup> com espessuras que variam entre 8-11mm. Em sequência, as peças são submetidas à secagem da umidade residual, onde sofrem retração volumétrica, valor que se aproxima a 2%. Nesta etapa, as peças aumentam sua resistência mecânica para valores aproximados de 18 a 30 kgf/cm<sup>2</sup> (1,76 – 2,94Mpa). O aumento de resistência mecânica dos compactados possibilita o manuseio e operações de transporte nas etapas de produção subsequentes, reduzindo o risco de quebra das peças.

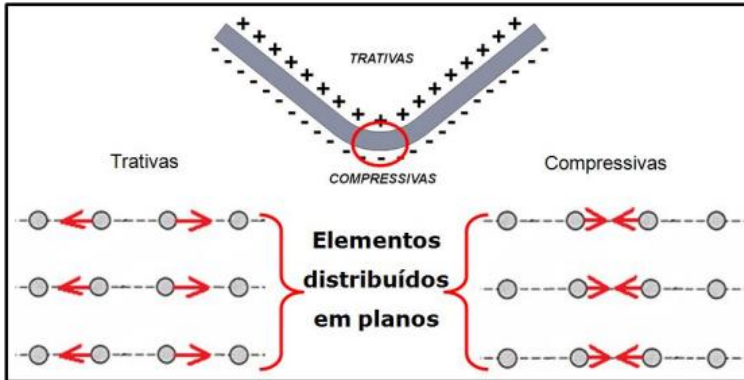
## 2.3 DEFORMAÇÃO DAS PLACAS NA ETAPA DE PRÉ-QUEIMA

Em geral o processo de deformação é determinado pelo estado de tensões internas residuais resultantes. Ou seja, a diferença de

distribuições de tensões é um raciocínio válido quando se pensa no efeito que as tensões residuais têm sobre a resposta de um corpo frente à deformação apresentada (SOUZA, 2012).

Quanto à natureza das tensões residuais, estas podem ser: trativas e compressivas, como apresentado na figura 2.

Figura 2 - Natureza das tensões residuais: trativas e compressivas.



Fonte: (SOUZA, 2012).

### 2.3.1 Deformação em placas cerâmicas

No processo de produção de porcelanatos, a esmaltação se tornou uma alternativa na melhoria de características superficiais em relação ao porcelanato técnico (ZANARDO, BERTAN e MONTEDO, 2010). Após o polimento, a porosidade superficial do porcelanato aumenta, e com o advento da esmaltação é possível recuperar a resistência a manchas e a riscos.

Durante o processo de esmaltação, é aplicada uma suspensão aquosa de esmalte sobre o suporte (BERTO, 2000). Conforme essa suspensão estabelece uma interface com a peça, a camada de esmalte gradativamente sofre uma redução de água, onde uma parte dela evapora para o ambiente e outra é absorvida pelo suporte (RODRIGO *et al.*, 1994).

A zona úmida, onde concentra-se a maior parte da umidade absorvida do esmalte, sofre uma expansão, da qual originam tensões internas que são balanceadas pela deformação do suporte, que adota uma curvatura convexa. Por sua vez, as regiões internas aumentam

gradativamente seu teor de umidade por absorver água do meio ambiente e principalmente pela migração de água da superfície esmaltada da peça (região saturada de umidade). Esta dinâmica de absorção provoca uma expansão da camadas internas não esmaltada, gerando uma deformação que pode evoluir desde uma curvatura convexa inicial até uma curvatura côncava final. Esta tendência de deformação é favorecida ainda mais pela progressiva secagem da camada esmaltada e sua correspondente retração. Na figura 3 é apresentado esse comportamento em uma placa de tamanho 30 x 90cm, na indústria.

Figura 3 - Peça deformada após aplicação das camadas de decoração (intervalo 0-3 minutos).

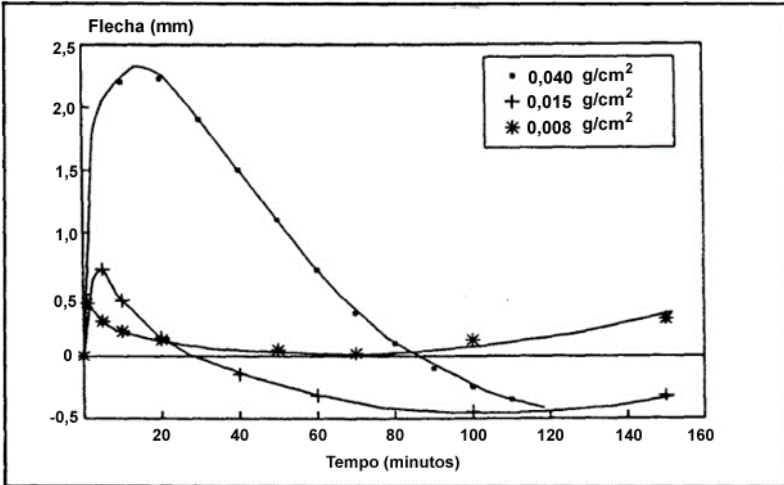


Fonte: Do Autor, 2017.

### 2.3.2 Efeito da umidade na deformação

A quantidade de água absorvida pelo suporte oriunda dos processos de decoração (BOIX et al, 2013) influencia diretamente o efeito da deformação, podendo este ser observado na figura 4.

Figura 4 - Evolução da curvatura em função da quantidade de água absorvida.



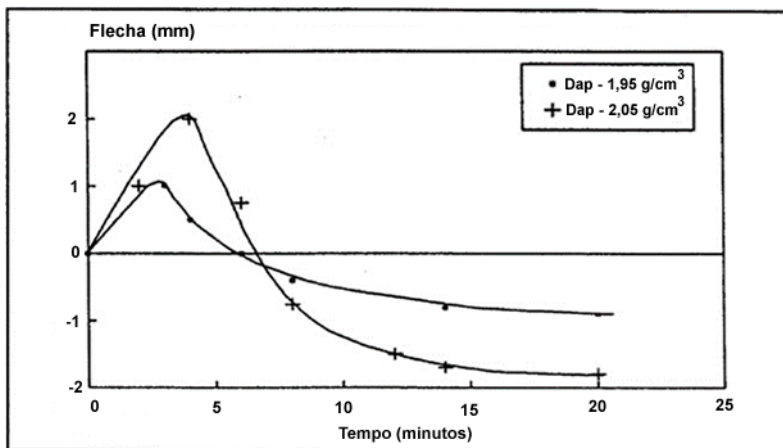
Fonte: Rodrigo *et al.*, 1994.

Quanto maior a quantidade de água absorvida pelo suporte, mais intensamente ocorre este efeito. Para teores maiores de absorção a curvatura inicial é expressivamente acentuada, no entanto, a curvatura côncava final se estabelece em patamares variados. Este comportamento indica que, quanto mais água absorvida, maiores são as tensões internas na peça.

### 2.3.3 Efeito da compactação na deformação

O efeito do estado de compactidade do suporte sobre as deformações que este experimenta ao ser esmaltado pode ser verificado na figura 5:

Figura 5– Evolução da curvatura em função da densidade aparente do suporte.



Fonte: Rodrigo *et al.*, 1994.

O gráfico mostra que, tanto o máximo da curvatura convexa, quanto o mínimo da curvatura côncava, são mais pronunciados quando a densidade aparente é maior, portanto, quanto mais compactado encontra-se o suporte, mais sensível a peça se torna sob os efeitos das tensões internas causadas pela absorção de água. Outro fator influenciador é a umidade inicial do pó para compactação. As peças fabricadas compostas por pó atomizado mais seco experimentam maior deformação quando compactadas e umidificadas (RODRIGO *et al.*, 1994).

### 2.3.4 Problemas industriais causados pela deformação

Os principais problemas ocasionados pelo comportamento de deformação observados na indústria estão listados na tabela 01:

Tabela 1 - Efeitos da deformação.

<b>Curvatura</b>	<b>Etapa do processo</b>	<b>Problemas</b>
Convexa	Decoração rotativa ou tela	Quebra de peças.
Convexa/Côncava	Decoração rotativa ou tela	Impressão irregular
Convexa/Côncava	Decoração Jato de Tinta	Impressão irregular
Convexa	Linha	Fissuras na camada de esmalte
Côncava	Armazenagem	Dificuldade em retirar peças dos "cestones"
Côncava	Queima	Desalinhamento das peças no interior do forno
Côncava	Queima	Migração de esmalte para o centro da peça

Fonte: Do Autor, 2017.

## 2.4 ABSORÇÃO DE ÁGUA

Como a deformação está relacionada com a quantidade de água absorvida no corpo cerâmico verde e com a densidade aparente, supõe-se então que a estrutura interna gerada durante o processamento afeta diretamente a deformação. A absorção de água para cerâmicas é conhecida como a razão entre a massa de água nos poros e a massa do material sem água. Este parâmetro é afetado principalmente pela estrutura interna da massa seca, que é relacionada ao seu processamento e que está correlacionada com a sua porosidade residual aberta (CHEN et al., 2013).

A presença de poros no corpo de um revestimento cerâmico está interligada com a tecnologia de fabricação utilizada. Em grande parte, a porosidade do produto (volume total, distribuição de tamanhos e morfologia) será definida pelas características de composição da massa empregada e pelas condições em que são realizadas as operações de prensagem (ARANTES et al.2001).

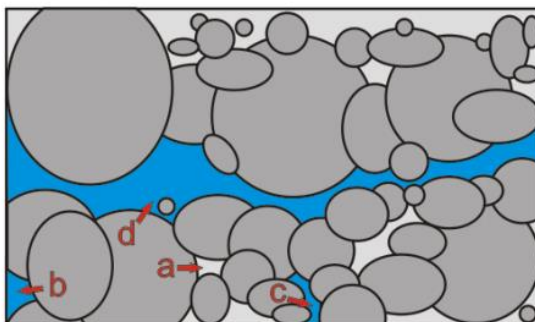
### 2.4.1 Meios porosos

Poros muitas vezes são intuitivamente definidos como espaços vazios distribuídos através de uma matéria densa. No entanto a porosidade efetiva, que é um parâmetro fundamental na previsão da



permeabilidade dos materiais, está relacionada principalmente com a quantidade de poros interconectados/abertos em função do total de espaços vazios (SENTONE, 2011). São considerados poros interconectados os que têm ligação direta com o meio externo e possuem ligação com outros poros internos e estes tipos de poros podem estar associados aos fenômenos de transporte de massa: difusão, capilaridade e permeabilidade. A figura 06 apresenta diferentes tipos de poros.

Figura 6 - Tipos de poros: a) Fechado ou isolado; b) Aberto; c) e d) Interconectados e permeáveis.



Fonte: SENTONE, 2011.

O tamanho dos poros, a quantidade, assim como sua continuidade, estão diretamente ligados aos fenômenos de transporte de massa em meios porosos, como o próprio processo de absorção de água encontrado nas placas cerâmicas verdes. A dinâmica do fluxo de massa que ocorre através deste tipo de material é definida pela interação entre o fluido percolante e pelo meio poroso propriamente. Outro aspecto que deve ser considerado e que dependendo do meio, há a possibilidade do meio ser reativo. Isso significa que, com a presença de um reagente que interage com o meio (exemplo: água e argila), os poros constituintes do meio sofrem uma mudança de estrutura (TAYLOR, 1990).

#### 2.4.2 Fenômenos de transporte em meios porosos

O transporte de massa em meios porosos pode ocorrer basicamente através de três fenômenos diferentes: 1) Difusão; 2) Capilaridade e 3) Permeabilidade. É importante salientar que na

natureza os três fenômenos podem aparecer associados e cada fenômeno está relacionado à determinada estrutura interna dos poros constituintes. Além disso, o que fundamentalmente os distingue são as suas forças motrizes, diferentes em cada caso (SENTONE, 2011).

1) Difusão: fenômeno de transporte de massa a nível molecular, individual e aleatório, impulsionado pela ocorrência de um gradiente de concentração entre dois meios. (CALLISTER JÚNIOR, 2002). Este fenômeno tem relação com a tendência das moléculas migrarem de uma região de maior concentração para uma de menor concentração, até encontrarem um estado de equilíbrio. Este movimento de arraste somente ocorre se a vacância destino estiver vazia e se as moléculas tiverem energia suficiente para quebrar as ligações com os vizinhos.

O processo de difusão pode acontecer no estado estacionário ou não. No estado estacionário a difusão é regida pela 1ª Lei de Fick. Porém grande parte dos casos práticos ocorrem em regimes não estacionários e a 2ª Lei de Fick é a que as regem.

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)x = D\left(\frac{d^2C}{dx^2}\right)$$

(equação 01)

Onde  $C$  corresponde à concentração ( $\text{g/cm}^3$ );  $t$  ao tempo (s);  $D$  ao coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) e  $x$  à distância (cm).

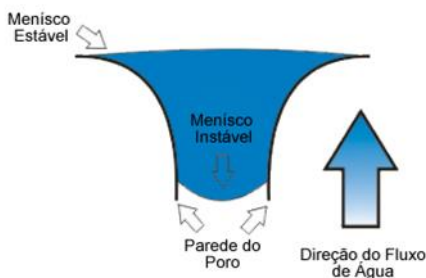
O coeficiente de difusão indica o quão susceptível os átomos da espécie difusora estão ao movimento difusor, isto mostra que o fenômeno pode ocorrer em maior intensidade para diferentes materiais com diferentes coeficientes. A temperatura possui uma grande influência, pois é o parâmetro ligado a energia que pode ser suficiente ou não na ativação para que os átomos iniciem o processo de migração.

2) Capilaridade ou absorção capilar: fenômeno ocasionado por tensões capilares, ocorrendo imediatamente após o contato superficial do líquido com o material poroso. Possui ligação direta com a energia de molhamento e com as tensões superficiais (MARTY e FERRARIS, 1997). A capilaridade também é definida como a medida do fluxo de um líquido em materiais não saturados (HELENE, 1993).

Sua relação com materiais porosos está ligada a resultante das forças capilares (adesão e coesão). Em poros de diâmetro menor, estas forças são maiores, logo, quanto maiores os diâmetro dos poros, menor o efeito da capilaridade. Isto significa que a diferença entre os tipos de poros entre as camas superficiais (onde se localizam os poros mais abertos e conectados) e mais internas de um material poroso cerâmico

(com tendência de menor diâmetro), favorece o transporte capilar. Observa-se que os poros podem assumir formatos diferentes, gerados pelo movimento da interface água/ar e este movimento pode se estabilizar quando se atinge a situação conhecida por menisco estável (SENTONE 2011). A figura 07 apresenta a formação deste tipo de menisco por consequência do aumento do diâmetro de um poro.

Figura 7 – Menisco estável e instável.



Fonte: MARTYS e FERRAIS, 1997.

3) Permeabilidade: Define-se como a medida macroscópica da facilidade com a qual um fluido pode fluir através dos espaços de um meio poroso (INNOCENTINI; SEPULVEDA; ORTEGA, 2005). Sua medida está diretamente relacionada a microestrutura dos meios porosos e é influenciada pela interação entre o próprio meio poroso e o fluido passante e não exclusivamente de uma propriedade de um dos elementos individuais. É característico para que ocorra este fenômeno a existência de um gradiente de pressão entre dois meios, capaz de impulsiona o fluido de uma região de maior pressão para a menor (SENTONE, 2011).

A teoria dos fenômenos de permeabilidade é baseada na lei formulada a partir dos experimentos de Henry Darcy de 1856 (SCHEIDEGGER, 1974). Darcy comprovou que a velocidade de um fluido que percola um meio poroso homogêneo é constante (regime laminar).

$$Q = \frac{-K A (\Delta h)}{L}$$

(equação 02)

Onde Q corresponde ao volume total do fluido percolante por unidade de tempo (m<sup>3</sup>/s); K à condutividade hidráulica, que depende das

propriedades do fluido e do meio poroso (m/s);  $A$  à área da seção transversal pela qual percola o fluido (m<sup>2</sup>);  $\Delta h$  à carga hidráulica medida pela diferença de altura nos piezômetros(m);  $L$  à distância da trajetória do fluxo.

A lei de Darcy também descreve que a variação da carga hidráulica ( $\Delta h$ ) em função da trajetória do fluxo ( $L$ ) representa a condutividade hidráulica. Este termo é dependente do meio percolante e de duas propriedades do fluido: densidade e viscosidade. Desta forma a equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k_1} V_s \quad (\text{equação 03})$$

Onde  $-dP/dx$  corresponde ao gradiente de pressão ao longo da direção do fluxo;  $\mu$  à viscosidade do fluido (Pa.s<sup>-1</sup>),  $V_s$  à velocidade superficial do fluido (m/s) e  $k_1$  à constante de permeabilidade Darciana (m<sup>2</sup>).

A lei de Darcy tem validade apenas para regimes de escoamento laminar. Diversas condições de contorno como a adsorção, condensação capilar, difusão molecular efeitos de borda e presença de íons no fluido, podem influenciar a medida da permeabilidade o que torna a resolução clássica inválida. Para as diferentes situações e condições apresentadas durante transporte de massa, a equação de Forchheimer é uma das que se apresenta de forma mais simplificada para uma grande maioria de situações e acaba contemplando diversas condições de interação entre o fluido percolante e o meio poroso (SCHEIDEGGER, 1974).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} V_s + \frac{\rho}{k_2} V_s^2 \quad (\text{equação 04})$$

## 2.5 ARGILAS

A argila é um material natural, terroso de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. Quimicamente são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, e sua composição é formada por partículas de argilominerais ou por uma mistura destes, porém com uma composição química diferente, sendo que, geralmente contém certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Além dos argilominerais, as argilas podem

conter outros materiais como: matéria-orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, podendo conter também minerais não-cristalinos ou amorfos (SANTOS, 1998). As argilas são utilizadas para muitos fins industriais, tais como agentes absorventes, aceleradores, compostos químicos de alumínio, eliminação de resíduos radioativos, matérias-primas para materiais estruturais entre muitos outros.

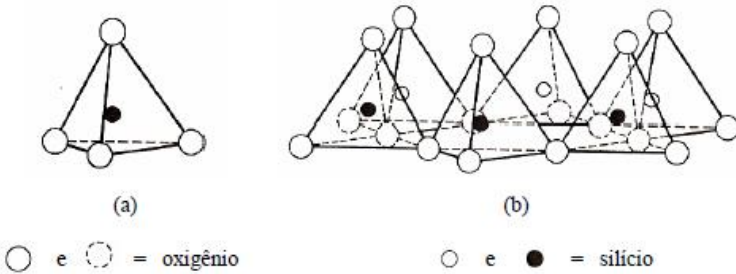
Dentro da indústria de revestimentos, as argilas têm como principal característica, promover o efeito de plasticidade quando misturadas com uma quantidade limitada de água. Por plasticidade, entende-se de modo amplo, a propriedade de o material úmido ficar deformado (sem rompimento) pela aplicação de uma tensão, sendo que a deformação permanece quando a tensão aplicada é retirada. Em argilas, a plasticidade é essencialmente resultante das forças de atração entre partículas de argilominerais e a ação lubrificante da água (SANTOS, 1998).

O termo “material argiloso” pode ser aplicado a qualquer material natural de granulometria fina e de textura terrosa ou argilácea. Muito embora não exista uma divisão universalmente aceita entre a granulometria dos argilominerais nos sedimentos argilosos, um grande número de análises granulométricas mostrou que há uma tendência geral de os argilominerais se concentrarem na fração de diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$ .

### **2.5.1 Estrutura dos argilominerais**

A configuração dos argilominerais é descrita em termos de planos, folhas, camadas, intercamadas e unidade estrutural, correspondendo, respectivamente, a partes cada vez mais espessas da estrutura dos argilominerais. Os argilominerais podem ser constituídos por dois tipos de folhas: tetraédricas e octaédricas. A figura 08 apresenta um tetraedro de  $\text{SiO}_4$  e sua estrutura em folha.

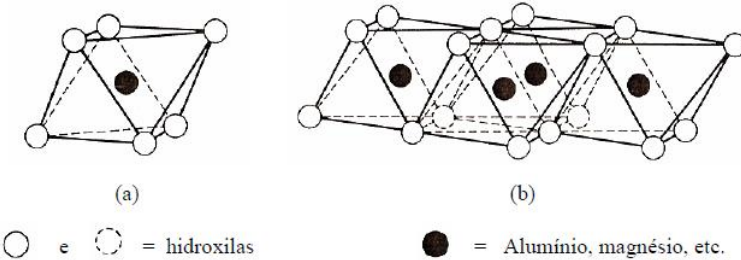
Figura 8 - Diagrama: (a) tetraedro de  $\text{SiO}_4$  (b) folha tetraédrica.



Fonte: GRIM, 1968.

Para as estruturas octaédricas, um cátion comumente de alumínio está ligado a seis hidroxilas, formando os octaedros e a figura 09 apresenta um octaedro de  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  e sua estrutura em folha.

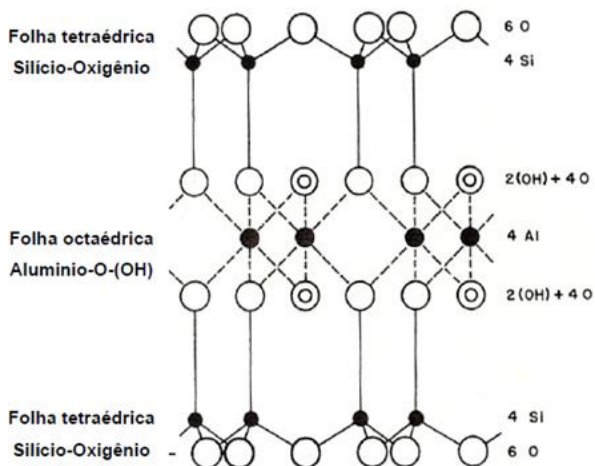
Figura 9 - Diagrama: (a) octaedro de  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  (b) folha octaédrica.



Fonte: GRIM, 1968.

Devido à simetria análoga entre as folhas tetraédricas e octaédricas, há possibilidade de compartilhamento de átomos de oxigênio. Desta forma, uma estrutura tipo 2:1 de empilhamento pode ser formada, onde camadas octaédricas são posicionadas de forma intermediária entre camadas tetraédricas. As caulinitas, como mostradas na figura 10, são formadas por este tipo de estrutura de empilhamento.

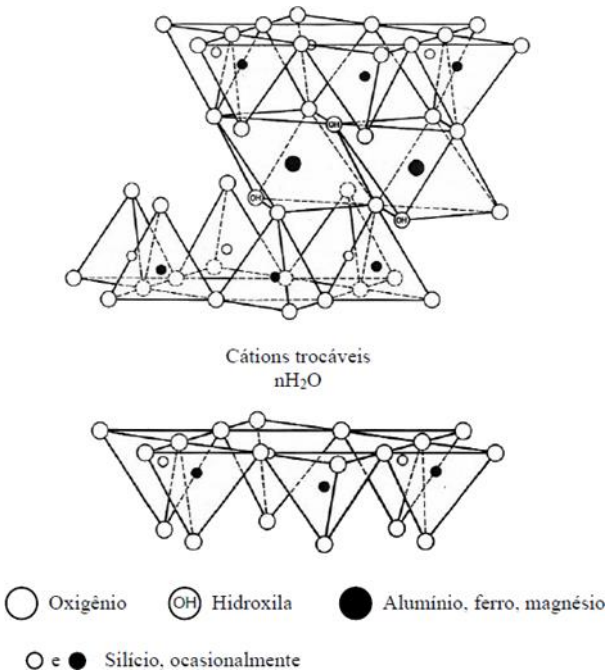
Figura 10 - Estrutura de empilhamento para o argilomineral Caulinita.



Fonte: GRIM, 1968.

Esta estrutura não é eletrostaticamente estável quando cátions com valências mais altas são substituídos por outros de valências mais baixas ( $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$ ) (AMORIM, 2009). Nesta situação, o excesso de carga é neutralizado por vários materiais que se posicionam entre as camadas com distância aproximada de  $15\text{Å}$ , normalmente são outros cátions ou até mesmo moléculas de água. Os silicatos ou argilominerais se diferenciam muito pela composição química e por estes cátions em intercamadas: Potássio nas micas (ilita) e cátions hidratados nas montmorilonita, como apresentado na figura 11 (ALVES, 1990).

Figura 11 - Estrutura característica de uma montmorilonita.



Fonte: GRIM, 1968.

### 2.5.2 Sistema argila + água, plasticidade e inchamento

Muitas das propriedades importantes que as argilas desenvolvem, como plasticidade, resistência mecânica à flexão e retração de secagem, estão intimamente ligadas com a presença de água, especialmente da natureza desta quando está ligada à superfície das partículas dos argilominerais. Sabe-se que esta água é de uma natureza diferente da água líquida, pois ela se organiza em uma estrutura rígida, que mais se assemelha ao gelo (SANTOS, 1998).

Quando encontradas na natureza, as argilas de forma geral, possuem água em sua estrutura, localizadas nos vazios entre as partículas de seus argilominerais na forma de hidroxilas ( $OH^-$ ), sendo que a espessura da camada de água não-líquida orientada pode ser de três ou mais moléculas e a transição entre os dois tipos de água pode ser brusca ou gradual. Estabilidade e espessura das camadas de água rígida



são dependentes das características da estrutura cristalina do argilomineral, como também da natureza dos cátions e dos ânions trocáveis e absorvidos.

A plasticidade das argilas, ou seja, a propriedade que o sistema água + argila têm de se deformar pela aplicação de uma força e manter essa deformação quando a força é retirada, está ligada essencialmente a resultante das forças de atração entre as partículas de argilominerais lamelares e a ação lubrificante da água. Entende-se que a plasticidade se desenvolve quando a argila tem água suficiente para cobrir toda a superfície acessível dos argilominerais com uma película de água “rígida” (estruturada) com ainda certo teor de água “líquida” (não orientada), que age como lubrificante, facilitando o deslizamento das placas estruturais umas sobre as outras, quando uma tensão tangencial for aplicada. Esta característica mostra que além de servir como um meio inerte para separar as partículas das argilas, a água que se encontra com uma estrutura organizada, desempenha um papel importante nas ligações por pontes de hidrogênio, servindo para ligar as partículas de forma úmida, desta forma, contribuindo para às várias formas de resistência mecânica.

As ilitas e montmorilonitas são grupos de argilominerais que se destacam neste estudo pelo seu uso no processamento de placas cerâmicas, pois argilas constituídas por estes materiais geralmente possuem em elevado grau, propriedades plásticas interessantes para o processamento de prensagem. Especialmente as montmorilonitas, que possuem uma especial capacidade de hidratação quando comparadas com outros argilominerais (AMORIM, 2009).

A presença de água entre as superfícies das camadas estruturais, que possuem elevada afinidade com estas moléculas de OH<sup>-</sup>, pode resultar, ao invés de um simples aumento de espaçamento basal (entre planos), uma contínua distribuição de distâncias interplanares. Este fenômeno de espaçamento médio pode aumentar indefinidamente e é denominado como inchamento (BRINDLEY e BROWN, 1980).

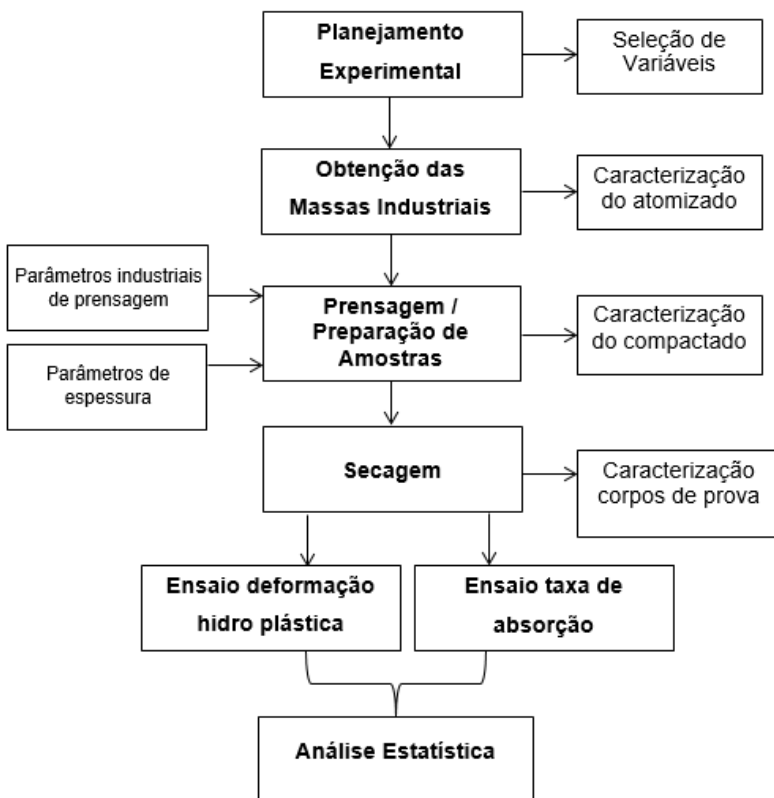
Parte da capacidade de hidro deformação das placas está relacionada com a propriedade de inchamento do material, ou seja, a expansão dimensional quando em contato com água. Uma das variáveis que podem ser estudadas é o efeito que massas com alto teor de argilas, ou seja, com esta propriedade de inchamento, podem desenvolver.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e os métodos que foram empregados no desenvolvimento das atividades experimentais deste estudo. Baseado em experiências anteriores e ensaios preliminares, o estudo partiu de um planejamento experimental e as etapas principais subsequentes são mostradas no fluxograma da figura 12.

Figura 12 - Fluxograma mostrando as matérias-primas utilizadas e as principais etapas desenvolvidas neste trabalho.



Fonte: Do Autor, 2017.

Para a realização deste trabalho foram utilizados alguns laboratórios disponibilizados na Universidade Federal de Santa Catarina

(UFSC) e Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), como também, parte de experiências de trabalho de campo da empresa internacional NEOS-CERAMICS conforme denominações a seguir:

- a) VITROCER – Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (UFSC)
- b) LABMAT – Laboratório de Materiais (UFSC)
- c) GMC – Grupo de Materiais Cerâmicos (UNESC)
- d) IDT – Instituto de Engenharia e Tecnologia (UNESC)

### 3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Dentre os métodos de planejamento experimental estatístico (DoE), foi selecionado o método de planejamento fatorial  $2^k$ . Este tipo de planejamento é recomendado para a fase inicial do procedimento experimental, quando ainda há necessidade de se definir os fatores mais importantes e os efeitos que estes fatores têm sobre a variável resposta escolhida (OLIVEIRA N., 1999).

Para o planejamento de experimento é importante que seja utilizada uma matriz experimental, pois assim é possível garantir que as informações obtidas sejam confiáveis e que os recursos disponíveis (equipamentos, materiais, pessoas e informações) sejam bem utilizados.

#### 3.1.1 Análise fatorial $2^k$ com pontos centrais

Um planejamento fatorial com  $k$  fatores com dois (2) níveis é denominado de experimento fatorial  $2^k$  (JURAN, GRZYNA e BINGHAN, 1951). Esta técnica consiste em realizar os ensaios com cada uma das combinações da matriz experimental, para em seguida, determinar e interpretar os efeitos principais e de interação dos fatores investigados e assim identificar as melhores condições (GALDAMÉZ, 2002). Muitas vezes, devido à dificuldade em definir qual é a significância dos níveis dos fatores escolhidos, recomenda-se o uso de análise de variância de softwares estatísticos.

Quando se realiza um delineamento  $2^k$ , assume-se antecipadamente um ajuste linear, devido à possibilidade de linearidade no delineamento experimental. Entretanto, se alguma das variáveis possuir caráter quantitativo, há a possibilidade desta relação não ser linear. Sendo assim, foi inserido na matriz experimental o método “Ponto Central”, que trata-se da adição de um nível adicional originado pela média aritmética dos níveis utilizados, para identificar as possíveis

interações de forma não linear, verificando assim, possíveis modelos quadráticos (segunda ordem) (BIRCK e MARTINS, 2016).

### **3.1.2 Seleção de Variáveis**

Para esta pesquisa, a matriz experimental foi projetada utilizando três fatores que influenciam a curvatura das peças na etapa de pré-queima. As variáveis foram selecionadas com base em estudos de parâmetros conhecidos que alteram a deformação, como a densidade aparente e espessura (RODRIGO *et al.*, 1994). Para a terceira variável, procurou-se estudar o efeito composicional de massas para uma mesma tipologia (porcelanatos) com diferentes teores de argilas. Os materiais argilosos além de serem amplamente utilizados na produção de revestimento cerâmicos do tipo porcelanato (BARBA, 1997), possuem ligação direta na formação de tensões internas, devido a sua característica de inchamento (AMORIM *et al.*, 2006).

Os níveis selecionados para a matriz experimental foram baseados em parâmetros indústrias de produção de porcelanato, obtidos de uma empresa de fabricação de revestimentos cerâmicos.

### **3.1.3 Massa cerâmica**

Visando obter massas de porcelanato com características diferenciadas (variável do planejamento experimental) e com a finalidade de trabalhar com composições mais próximas possíveis às da indústria, duas massas atomizadas foram analisadas. A massa identificada por E é destinada à produção da tipologia de porcelanatos esmaltados e a massa com denominação T é utilizada para a produção de porcelanatos técnicos. Para cada material, 30 kg de pó atomizado foram coletados diretamente dos silos de armazenamento e contidos em recipientes protegidos contra umidade e luz. Na tabela 02 é apresentada a composição individual das matérias-primas utilizadas nas formulações.

Tabela 2 - Composição de formulação das massas de porcelanato fornecidas pela empresa.

<b>Matérias-Primas</b>	<b>Porcelanato Esmaltado (E)</b>	<b>Porcelanato Técnico (T)</b>
Feldspatos e materiais rochosos	45,5%	48,5%
Argilas diversas	43,0%	7,00%
Caulim	-	30,0%
Quartzo	-	10,0%
Silicato de zircônio	-	4,5%
Reuso Processo	11,5%	-
<b>Total</b>	<b>100,0%</b>	<b>100,0%</b>

Fonte: Do Autor, 2017.

### **3.1.4 Espessura**

Há uma tendência de se produzir formatos maiores com menor espessura (VIVONA e PICCININI, 2009), porém placas maiores com menores espessuras, durante o seu processo, tendem a ter suas características técnicas comprometidas, que poderão alterar a qualidade final do produto, justificando assim uma atenção especial a este parâmetro (SILVA et al., 2014). Atualmente na empresa onde foram coletadas as massas, o porcelanato esmaltado, possui dimensões finais (pós queima) de 450mm x 450mm, 600mm x 600mm e 30mm x 90mm, com espessura média de 7mm. Para o porcelanato técnico, as dimensões processadas são 600mm x 600mm, 900mm x 900mm e 600mm x 1200mm com espessura média de 9mm.

Sabe-se industrialmente que produtos com espessuras mais finas tendem a desenvolver flechas de curvatura maiores quando são submetidos aos subprocessos onde absorvem umidade. Este efeito é semelhante ao efeito que ocorre com os produtos que se deformam durante o processo de queima. Isto ocorre devido à relação entre o alívio de tensões internas e as dimensões do material, (DE NONI JÚNIOR, 2007). Para este trabalho foi definida a espessura de 6 mm, por ser um valor próximo da média de espessura dos porcelanatos esmaltados. O segundo nível foi definido para a metade da espessura, ou seja, 3 mm, uma vez que se quer estudar o comportamento de deformação em

função da redução de espessura. Este valor também leva em consideração a relação entre espessura e área das placas industriais em relação às dimensões de corpos-de-prova menores e limites de prensagem em laboratório.

### **3.1.5 Pressão de compactação**

Para obter a densificação adequada das placas cerâmicas é necessário aplicar pressões de compactação apropriadas durante o processo de prensagem (BARBOSA, 2011). Para a produção da tipologia de porcelanatos esmaltados, a média de pressão de compactação específica utilizada na empresa é de  $362 \text{ kgf/cm}^2$ . Para a produção do porcelanato técnico, a pressão utilizada é de  $508 \text{ kgf/cm}^2$ .

As massas atomizadas utilizadas neste estudo foram compactadas sob pressões específicas iguais às utilizadas na indústria. Convertendo as unidades, o primeiro nível foi estabelecido em  $35,5 \text{ MPa}$  e o segundo em  $49,8 \text{ MPa}$ .

### **3.1.6 Matriz Experimental**

Uma vez definidos os níveis e as variáveis de controle a serem estudados, os experimentos foram organizados em uma matriz, e foram conduzidos de forma aleatória. Os pontos centrais (C) são as médias aritméticas dos níveis selecionados. Para a variável massa cerâmica, o nível intermediário foi definido como a mistura de 50% em volume de cada uma das tipologias de porcelanato coletados. Um lote de amostra desta mistura de 20 kg foi produzido, sendo armazenado da mesma maneira que as amostras iniciais. A tabela 03 apresenta a matriz experimental gerada e utilizada para o estudo.

Tabela 3 - Matriz experimental fatorial  $2^k$ , números acompanhados com a letra C representam os pontos centrais.

<b>Amostra</b>	<b>Massa</b>	<b>Espessura (mm)</b>	<b>Pressão de Compactação (MPa)</b>
01	Esmaltado	3	35,5
02	Esmaltado	3	49,8
03	Esmaltado	6	35,5
04	Esmaltado	6	49,8
<b>Amostra</b>	<b>Massa</b>	<b>Espessura (mm)</b>	<b>Pressão de Compactação (MPa)</b>
05	Técnico	3	35,5
06	Técnico	3	49,8
07	Técnico	6	35,5
08	Técnico	6	49,8
09C	Mistura	4,5	42,7
10C	Mistura	4,5	42,7
11C	Mistura	4,5	42,7

Fonte: Do Autor, 2017.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ ATOMIZADO

Para identificação das propriedades físico-química das massas atomizadas uma série de ensaios foram realizados. O aspecto visual de ambas as massa podem ser visualizadas na figura 13.



Figura 13 - Comparação visual das massas de porcelanato esmaltado (à esquerda) e porcelanato técnico (à direita).



Fonte: Do Autor, 2017.

### 3.2.1 Análise química por FRX

Os elementos químicos presentes foram analisados quantitativamente. Para cada composição de massa, uma amostra de 100 g foi moída cuidadosamente em almofariz e pistilo de alumina. O pó obtido, passante em peneira equivalente à 74 $\mu$ m, foi destinado à análise química via fluorescência de raios X (FRX) em equipamento S2 Ranger da Bruker. As amostras foram preparadas como pérolas fundidas em tetraborato de lítio.

### 3.2.2 Difração de Raio X - DRX

Para identificação das fases cristalinas existentes nas composições, os atomizados foram analisados por ensaio de difração de raios X. O difratômetro utilizado para o estudo foi da marca Bruker, modelo D2 Phaser, acoplado a um tubo de cobre, ajustado para incidir radiação  $\text{Cu}_{K\alpha}$ ,  $\lambda=1,54060$ . As condições de ensaio foram: voltagem de 30 kV, corrente de 10mA e taxa de leitura 1 $^\circ$ /min. Para o intervalo de medida em  $2\Theta$  foi feita a varredura de 3,5 a 80 $^\circ$ , que segundo o fabricante, trata-se da varredura ideal para materiais cerâmicos com baixo percentual de ferro e para identificação de argilominerais. Para a confirmação das fases cristalinas foi utilizado o banco de dados JCPDS.

### 3.2.3 Análise termogravimétrica –TG

Para a análise de termogravimetria, foi utilizado o equipamento NETZSCH modelo STA 449 JUPITER. Para este ensaio as amostras de massa foram secas em estufa (SERVITECH) em 110 °C.

Para avaliar os teores de água livre e principalmente a umidade adsorvida na superfície das partículas, foi utilizada a técnica de termogravimetria, utilizando os seguintes parâmetros de ensaio: 5mg de amostra em cadinho de alta alumina, atmosfera de ar sintético com fluxo intervalo de temperatura de 25 °C a 250 °C, taxa de aquecimento de 5 °C/min. Este método relaciona indiretamente a quantidade de água adsorvida na superfície com a característica de plasticidade que as composições cerâmicas possuem (NETO, 1999). Para esta técnica, uma alíquota de 30g de cada uma das massas foi saturada com 20g de água deionizada em um béquer de 50ml e deixada em repouso por 48h. Em seguida, foi vertida a água em excesso, e com a massa úmida restante, com auxílio de um bastão de vidro, foi homogeneizada, deixando a amostra preparada para o ensaio.

### 3.2.4 Análise de área superficial específica total

A técnica de caracterização Brunauer, Emmet e Teller BET consiste na adsorção física de um gás inerte ( $N_2$ ) a baixas temperaturas. Para este trabalho, utilizou-se um equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova 1200e. Por meio da isoterma de BET é possível determinar a área superficial dos pós atomizados.

### 3.2.5 Distribuição de tamanho de partícula

Uma das técnicas utilizadas para caracterizar a distribuição do tamanho de partículas é a análise da difração de um raio laser incidente sobre a amostra, que por intermédio de um detector posicionado do lado oposto de incidência do raio, faz a detecção dos tamanhos das partículas presentes na amostra (BEUSELINCK *et al.*, 1998).

Para este estudo foi utilizado um equipamento CILAS, modelo 990. Este equipamento permite medir intervalos de tamanhos de partículas de 0,20 a 500µm.

### 3.2.6 Distribuição de tamanho de grânulos

Para caracterização da distribuição de tamanho dos aglomerados formados na etapa de atomização, o ensaio com agitadores vibratórios de peneiras é amplamente utilizado dentro da indústria cerâmica de revestimentos (PRADO *et al.*, 2008). Nesta pesquisa foi utilizado o agitador TERFEL eletromagnético com tempo de peneiramento de 10 min e com reostato ajustado para 2.000 vibrações/min.

As peneiras selecionadas para o ensaio foram indicadas pela mesma indústria do fornecimento das massas, formando a seguinte ordem do topo para a base: 20mesh, 35mesh, 65mesh, 100mesh e 200mesh (ASTM), para escala em micrometros respectivamente de: 841 $\mu\text{m}$ , 500 $\mu\text{m}$ , 212 $\mu\text{m}$ , 149 $\mu\text{m}$  e 74 $\mu\text{m}$ .

### 3.2.7 Plasticidade

Para medição de um índice de plasticidade relativo foi utilizado um plasticímetro desenvolvido por Constantino, 2007, que consiste em medir a plasticidade por um método de indentação, avaliando-se a resistência que uma massa cerâmica impõe quando submetida a uma força aplicada por um punção, medida em quilograma. A interpretação gráfica é dada pela representação da força máxima aplicada em função do percentual de umidade da massa. A figura 14 mostra o equipamento utilizado.

Figura 14 – Plasticímetro de indentação.



Fonte: ELYSEU, 2014.

Calculou-se a umidade inicial dos pós atomizados e misturou-se em 200 gramas de cada material, água suficiente para formar uma massa homogênea, até a amostra ter 15% e 20% umidade. Após a mistura com água cada amostra úmida permaneceu em repouso para homogeneização, pelo intervalo de 2 horas.

O índice de plasticidade pode ser obtido através da razão entre a força máxima de indentação em dois diferentes percentuais de umidade. Cada análise foi realizada em triplicata para medida do desvio padrão.

### **3.2.8 Curva de compactação**

A curva de compactação é industrialmente um dos ensaios realizados para avaliar a compacidade, ou seja, o aumento da densidade aparente mediante ao aumento de pressão de compactação de uma massa cerâmica atomizada (NEGRE e SANCHEZ, 1998). Para este trabalho, as amostras foram prensadas com a prensa de laboratório NANNETTI modelo Press EA, com conjunto molde/estampo no formato 110 mm x 55 mm (com tempo de pressão máxima definido em 1 segundo). Os corpos-de-prova foram prensados em intervalo de pressão específica de compactação de 300 kgf/cm<sup>2</sup> a 650 kgf/cm<sup>2</sup> ou, 29,42 MPa e 63,74 MPa, respectivamente, sendo que para cada condição de prensagem, foram geradas 3 amostras, com massa de 80g por corpo-de-prova.

### **3.3 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS**

Inicialmente, analisou-se a umidade residual das massas atomizadas secando-as em uma estufa SERVITECH modelo 01-035, 110°C por 24 h. Cinco amostras de cada massa foram pesadas em balança MARTE modelo BA-002 (também utilizada em ensaios posteriores) antes e após a secagem. Cada amostra foi retirada do recipiente de armazenagem após homogeneização. Devido à diferença de umidade entre os pós, e para evitar mais uma variável no estudo, adicionou-se água ao atomizado de porcelanato técnico por aspersão utilizando um borrifador, obtendo-se ao final do procedimento, os atomizados com os percentuais de umidade mostrados na tabela 04.

Tabela 4 - Umidade residual das massas de porcelanato estudadas.

n.	Porcelanato Esmaltado	Porcelanato Técnico
1	6,38%	6,49%
2	6,15%	6,39%
3	6,42%	6,42%
4	6,33%	6,38%
5	6,30%	6,38%
<b>Média</b>	<b>6,32%</b>	<b>6,41%</b>

Fonte: Do Autor, 2017.

Em sequência, foi aguardado um período de 24 horas para a homogeneização da umidade residual em ambos os pós das massas de porcelanato, obtendo-se como resultado final 6,35% e 6,39%, respectivamente, para as massas E e T. Em um novo recipiente de proteção contra luz e umidade, realizou-se a mistura em fração volumétrica de 50% entre ambas as massas para compor a massa M, referente à variável do ponto central.

Para a prensagem, foi utilizada a prensa hidráulica NANNETTI modelo Press EA (utilizada para o ensaio de curva de compactação), porém houveram ajustes para se obter as espessuras referentes àquelas definidas na matriz experimental, resultando no valor exato para todas as amostras em 2,99 mm ( $\pm 0,01$  mm), 4,5 mm ( $\pm 0,01$  mm) e 6,01 mm ( $\pm 0,02$  mm).

As medidas de expansão de prensagem (equação 05) para todas as massas, independentemente da espessura e pressão de compactação, resultaram nos seguintes valores para as massas E, T e M, respectivamente: 0,18%; 0,17%; 0,18% (média de 5 ensaios).

$$\text{Expansão pós prensagem} = \left( \frac{\text{Comp. Final} - \text{Comp. Inicial}}{\text{Comp. Inicial}} \right) * 100\% \quad (\text{equação 05})$$

Após a prensagem, todos os corpos-de-prova foram secos para retirada de umidade de compactação em estufa SERVITECH modelo 01-035. A estufa foi ajustada para 180 °C e o tempo de secagem utilizado para todos os corpos-de-prova foi de 60 min. Foram realizadas as análises de retração de secagem (equação 06) e umidade residual (equação 07), resultando para as três massas nos valores de retração de secagem de 0,10%; 0,12%; 0,10% e de umidade residual de 0,72%; 0,74%; 0,74%, respectivamente.

$$\text{Retração de secagem} = \left( \frac{\text{Comp.Inicial} - \text{Comp.Final}}{\text{Comp.Final}} \right) * 100\% \quad (\text{equação 06})$$

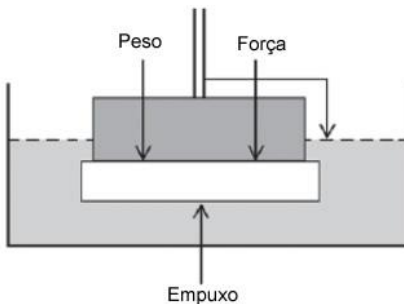
$$\text{Umidade residual} = \left( \frac{\text{Massa.Inicial} - \text{Massa.Final}}{\text{Massa.Final}} \right) * 100\% \quad (\text{equação 07})$$

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRENSADAS

#### 3.4.1 Densidade aparente

Para obtenção da densidade aparente foi usado o equipamento SERVITECH modelo CT-295, com imersão em mercúrio. E um esquema básico da aparelhagem está apresentada na figura 15.

Figura 15 - Método de densidade aparente utilizando mercúrio e balanço de forças.



Fonte: Dal Bó, das Neves, do Amaral 2002.

Para obtenção da densidade aparente o cálculo da equação 08 deve ser utilizado:

$$\rho_{Ap} = \frac{m_1}{(m_1+m_2)/\rho_{Hg}} \quad (\text{equação 08})$$

Onde:

$\rho_{Ap}$  = Densidade aparente.

$m_1$  = Massa da amostra.

$m_2$  = Peso do empuxo (dado em gramas convertidos pela balança).

$\rho_{Hg}$  = Densidade do Mercúrio.

### 3.4.2 Densidade real e porosidade

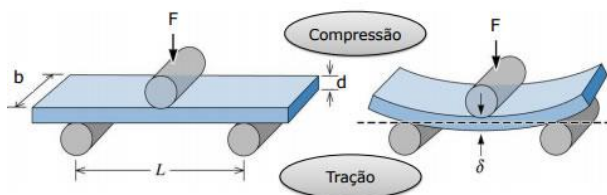
Para análise de densidade real, foi utilizada a técnica de picnometria a hélio em equipamento QUANTACHROME modelo Upyc 1200e. Com os dados obtidos desta análise, juntamente com os resultados obtidos nos ensaios de densidade aparente, é possível aplicar a equação 09 para medir a quantidade de porosidade total dos corpos-de-prova obtidos ao final da prensagem.

$$\text{Porosidade total} = 1 - \frac{\text{Densidade aparente}}{\text{Densidade real}} \quad (\text{equação 09})$$

### 3.4.3 Módulo de resistência mecânica à flexão

Para avaliar o módulo de resistência mecânica à flexão das peças secas retangulares, foi utilizado o equipamento GABBRIELLI modelo Crometro MINI CRC 2. Este ensaio é muito utilizado na indústria cerâmica como parâmetro de controle durante a linha de produção, pois este ensaio avalia de forma indireta se as peças estão aptas a resistirem ao longo dos subprocessos até a queima. A norma NBR 13818-1997 descreve como o ensaio é realizado, sendo que a técnica utilizada foi a de três pontos, apresentada esquematicamente na figura 16, utilizando 05 corpos-de-prova para cálculo da média.

Figura 16 - Descrição do ensaio para determinar o módulo de resistência à flexão.



Fonte: Garcia, J.A. Spim & C.A, 2000.

A equação 10 é utilizada para se obter os resultados em MPa.

$$MRF = \frac{3FL}{2be^2} \quad (\text{equação 10})$$

Onde:

$MRF$  = Módulo de resistência à flexão.

$F$  = Força de ruptura.

$L$  = Distância entre barras de apoio.

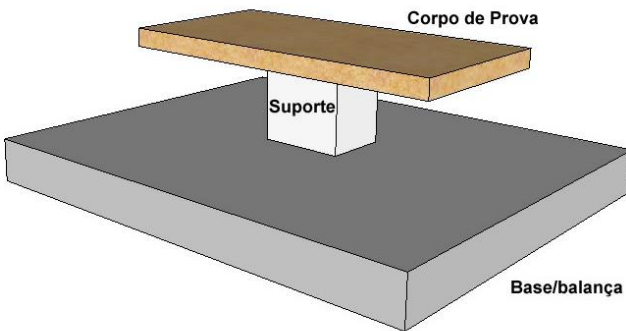
$b$  = Largura do corpo-de-prova ao longo da ruptura após o ensaio.

$e$  = Mínima espessura do corpo-de-prova.

### 3.4.4 Hidro deformação

Alguns ensaios específicos para análise de tensões internas e desenvolvimento de curvaturas, como o método stager (PETERSON *et al.* 2016) podem fornecer informações diversas e importantes para o entendimento do fenômeno de hidro deformação, porém para este estudo foi realizado um ensaio prático para medição da deformação em função do tempo. Ainda que pouco praticado dentro da indústria, este método simples pode levantar informações importantes sobre o comportamento durante o processamento. Para avaliar a deformação desenvolvida nos corpos-de-prova, quando submetidos à absorção de água superficial, foi utilizado o aparato mostrado na figura 17:

Figura 17 - Corte em perspectiva do aparato utilizado para o ensaio de hidro deformação.



Fonte: Do Autor, 2017.



As peças secas foram retiradas da estufa e aguardou-se o equilíbrio térmico com o ambiente durante 60 min (22 °C). Após montagem do sistema peça/suporte/balança, conforme a figura 14, água deionizada com condutividade inferior a 5 $\mu$ S/cm foi aplicada na superfície da peça com um borrifador. A quantidade de água aplicada foi definida analisando-se uma média da quantidade de água absorvida durante os subprocessos industriais de arrefecimento e da aplicação de engobe/esmalte em porcelanatos esmaltados. A tabela 05 apresenta dois dos materiais produzidos e a relação teórica de absorção superficial pela peça durante os subprocessos (não foi considerada a perda por evaporação para o ambiente), sendo P1, dentre os produtos produzidos, o que possui a maior relação de água aplicada e P2 o de menor relação. Ambos os produtos são produzidos em formato 60cm x 60cm, ou seja, possuem 3600 cm<sup>2</sup> de área em contato com o esmalte.

Tabela 5 - Parâmetros industriais para o total de água aplicada no ensaio de deformação.

Subprocessos	Aplicação de água (g) / Peça		% de água constituinte		Água/cm <sup>2</sup> (g/cm <sup>2</sup> )	
	P1	P2	P1	P2	P1	P2
Resfriamento	40,00	42,00	100,00%	100,00%	0,011	0,012
Engobe	215,00	178,00	24,17%	23,26%	0,014	0,012
Esmalte	195,00	130,00	52,34%	62,62%	0,028	0,023
<b>Total</b>	<b>450,00</b>	<b>350,00</b>	-	-	<b>0,054</b>	<b>0,046</b>
<b>Média</b>					<b>0,050</b>	

Fonte: Do Autor, 2017.

Uma vez determinada quantidade de água a ser borrifada no corpo-de-prova, sendo 0,050g/cm<sup>2</sup> (500 g/m<sup>2</sup>), 05 peças para cada amostra foram caracterizadas para se obter a média e desvio padrão. Após a aplicação da umidade, foi medida a flecha de deformação com o auxílio de um micrômetro digital eletrônico da marca JOMARCA, de forma semelhante ao método utilizado para medir flecha de deformação para o cálculo de índice de piroplasticidade (CONSERVA *et al.* 2016).

Para este ensaio, registrou-se a deformação de 0 a 180 min em 10 intervalos regulares de tempo, com 03 registros em cada ponto. Cada corpo-de-prova recebeu uma pequena marcação na superfície, na qual foi aplicada a água, tornando mais fácil avaliar quando a peça alterou seu estado de deformação convexa para côncava. A figura 18 apresenta um esquema para fazer a medição.

Figura 18 - Esquema para medição da flecha de deformação.



Fonte: Do Autor, 2017.

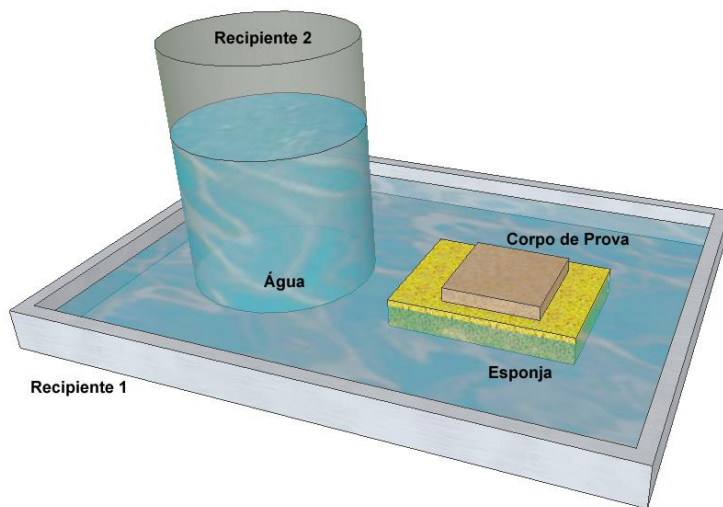
### 3.4.5 Taxa de absorção de água por unidade de superfície

Visando estudar a velocidade de absorção de água em apenas uma das faces, ou seja, em uma direção específica dos corpos-de-prova, e principalmente a dinâmica com que isso ocorre, desenvolveu-se uma técnica para verificar este parâmetro. Estas análises são importantes, pois entender a velocidade com que a água é absorvida e compará-la ao comportamento de deformação tornará possível estudar que tipo de relação a absorção de água possui com o fenômeno de curvaturas ao longo do tempo.

Uma vez que as peças cerâmicas secas (não queimadas) facilmente dissolvem-se quando em contato com água, técnicas tradicionais de absorção de água que poderiam ser utilizadas acabam não sendo eficazes (MENEZES *et al.* 2003).

A técnica desenvolvida constitui-se da montagem do aparato mostrado em perspectiva na figura 19.

Figura 19 - Esquema para medição da taxa de absorção de água por unidade de área.



Fonte: Do Autor, 2017.

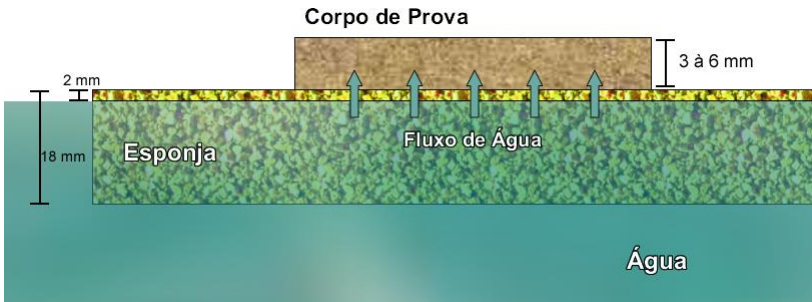
Em um recipiente impermeável e resistente à corrosão (Recipiente 1), foi adicionada água deionizada  $<5\mu\text{S}/\text{cm}$ , e em outro recipiente também impermeável com abertura na base (Recipiente 2), formou-se um sistema onde o nível volumétrico de água no recipiente base permanecesse sempre constante. Em seguida, uma esponja de poliuretano da marca 3M com dimensões de 75 mm x 105 mm x 18 mm foi inserida no recipiente, de modo que apenas 2 mm ficasse emersa, criando assim, uma técnica onde a esponja pudesse atuar como um elemento de fluxo constante de água para o corpo-de-prova em uma única superfície, sustentando-o.

A esponja teve sua porosidade calculada pela diferença de densidade, utilizando a equação 09, resultando em 92,84%. Esta porosidade promove um fluxo de água suficientemente maior que a própria capacidade de absorção dos corpos-de-prova (diferença de porosidade ~30%), ou seja, a taxa de absorção das amostras são menores que as de fluxo de água entre a esponja e a amostra.

Para iniciar a caracterização das amostras, a esponja permaneceu 5 min no sistema com água para homogeneização da umidade por todo o

seu volume e a figura 20 mostra em corte, como ocorre a transferência de água para a amostra.

Figura 20 - Sistema de transferência de água no sistema esponja/corpo-de-prova.



Fonte: Do Autor, 2017.

Para cada uma das 11 amostras foram utilizados 05 corpos-de-prova que foram cortadas cuidadosamente com um estilete, resultando em dois novos corpos-de-prova com dimensões superficiais de 55 mm x 55 mm, que foram medidos com um paquímetro digital MITUTOYO, modelo CSX-B. Esta técnica foi empregada principalmente para que possíveis efeitos de curvatura, originados na hidratação superficial da peça não influenciassem de forma negativa os resultados obtidos. Uma vez que a relação comprimento x largura de cada corpo-de-prova foi reduzida pela metade, a interface das superfícies de contato entre esponja/corpo-de-prova se tornou mais uniforme durante todo o ensaio.

Para o ensaio de absorção propriamente dito, os corpos-de-prova foram sobrepostos na esponja permanecendo em contato superficial com a mesma. Esta interface de contato era interrompida brevemente (3s) apenas para medir a variação de massa inicial e massa absorvida em intervalos regulares de tempo, de um total de 0 a 320 segundos.

Os resultados obtidos possuem unidade semelhante à de fluxo de massa do Sistema Internacional de Unidades, ou seja, a massa de água absorvida (transporte para o interior da peça) que passa por uma unidade de área, por unidade de tempo,  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  (WELTY, 2000).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ANÁLISE QUÍMICA

Os resultados da análise química das massas utilizadas neste trabalho são apresentados na tabela 06.

Tabela 6 - Composição química dos porcelanatos analisados.

Óxidos Constituintes	Porcelanato Esmaltado (%)	Porcelanato Técnico (%)
SiO <sub>2</sub>	68,66	64,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,92	21,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,56	0,42
CaO	1,49	0,47
K <sub>2</sub> O	2,47	1,54
MgO	1,38	0,46
Na <sub>2</sub> O	1,71	1,36
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,19	-
ZrO <sub>2</sub>	0,31	3,94
P.F.	4,27	5,68

Fonte: Do Autor, 2017.

Como pode ser verificado, há uma diferença na composição química dos dois materiais. Isso ocorre porque mesmo sendo massas destinadas à produção de porcelanatos diferenciados, ainda precisam ter características que favoreçam de forma semelhante o seu processamento nas etapas de conformação e sinterização.

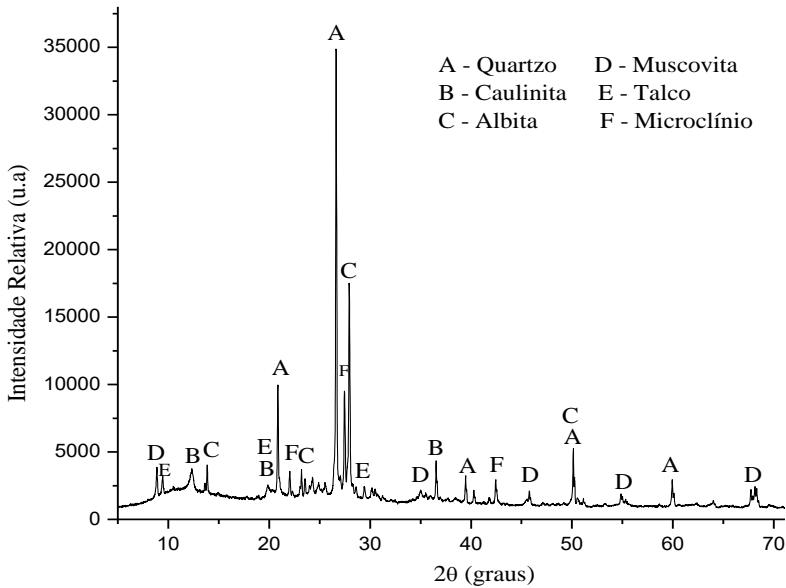
Além da perda ao fogo (P.F. – normalmente originada da oxidação de matéria orgânica e de reações pelo compostos de carbonatos) uma das diferenças é a quantidade de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proveniente das argilas utilizadas na composição do porcelanato esmaltado, conferindo a coloração característica da figura 11. Os percentuais levemente mais altos dos óxidos fundentes de CaO, K<sub>2</sub>O, MgO e Na<sub>2</sub>O, encontrados na massa E, favorecem a sinterização com presença de fase líquida durante a queima (RIELLA, FRANJNDLICH e DURAZZO, 2002), uma vez que o ciclo de queima do porcelanato esmaltado é de 38 minutos em média, enquanto o porcelanato técnico pode chegar a um ciclo de aproximadamente 60 minutos.

Como principal elemento distinguível entre as massas está o  $ZrO_2$ . Este material é utilizado na formulação de porcelanatos técnicos para conferir maior alvura ao substrato, além de conferir melhor acabamento estético, uma vez que esta tipologia de produto não possui aplicações de engobes e esmaltes em sua fabricação.

#### 4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX

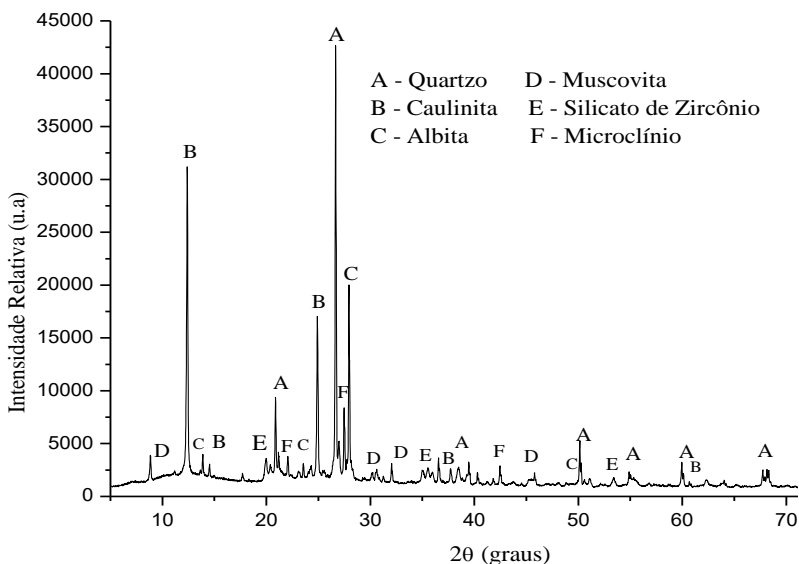
Nas figuras 21 e 22 são apresentadas as análises de difração de raios X para identificação qualitativa das fases formadas:

Figura 21 - Resultado da análise de difração de raios X para a massa E.



Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 22 - Resultado da análise de difração de raios X para a massa T.



Fonte: Do Autor, 2017.

Ambas as difrações apresentam fases cristalinas semelhantes. Nos difratogramas identificou-se quartzo ( $\text{SiO}_2$  – JCPDS: 5-490), caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  – JCPDS: 14-164), albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  – JCPDS: 9-466), muscovita ( $\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$  – JCPDS: 7-25/7-42) e microclíneo ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  – JCPDS: 22-687/19-932) característicos da composição de porcelanatos. Destacam-se em cada uma das massas a presença da fase cristalina: talco ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  – JCPDS: 13-558) e silicato de zircônio ( $\text{ZrSiO}_4$  – JCPDS: 6-266) para as massas E e T respectivamente.

As análises cristalinas estão condizentes com as matérias primas utilizadas. O argilomineral caulinita está presente nos materiais argilosos, que correspondem à grande parte da formulação do porcelanato esmaltado e encontra-se também na forma de caulim na composição do porcelanato técnico.

Quartzo além de ser adicionado na composição da massa T pode estar presente também em argilas e feldspatos. Albita, muscovita e microclíneo são encontrados nas matérias-primas feldspáticas, rochosas e em filitos, constituintes de ambas as massas.

A quantidade maior de MgO da análise química está condizente com a presença de talco, uma vez que este material favorece o processo de sinterização, facilitando a obtenção de materiais com absorção de água abaixo dos 0,5%. A massa T apresenta a fase silicato de zircônio, condizendo com a presença do  $ZrO_2$ , identificado na análise química apresentada na tabela 02. Essa fase cristalina representa de fato a matéria-prima utilizada, chamada na indústria somente como zircônio, comumente utilizada na formulação de massas destinadas aos produtos polidos e de maior alvura (SELLI, 2015).

Para o grau de cristalinidade das massas, o resultado foi de 50,6% e 65,4% para as massas E e T, respectivamente. Este resultado é esperado, uma vez que na análise química, os elementos que favorecem a vitrificação são mais elevados (ASKELAND, 2008). Exemplo:  $Na_2O$ , MgO e  $K_2O$ .

#### 4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TG.

A tabela 07 apresenta os resultados da análise termogravimétrica e com isso, foi possível avaliar as quantidades de água adsorvida/absorvida e o valor total de água incorporada em cada massa.

Tabela 7 - Perda percentual de água em análise termogravimétrica para as massas de porcelanato esmaltado e técnico.

Massa	Perda em massa (%)			g $H_2O$ / g argila
	100-200 °C	100-120 °C	120-200 °C	
Esmaltado	16,45	3,67	12,78	0,16
Técnico	12,80	8,07	4,73	0,13

Fonte: Do Autor, 2017.

Considera-se como água adsorvida aquela que os materiais argilosos perdem no intervalo de temperatura entre 100 e 120 °C, ou seja, é a quantidade de água que não está ligada quimicamente ao material, porém apresenta uma interação física com a superfície das partículas sólidas. A água absorvida, perdida entre 120 e 200 °C, por outro lado, não está associada à superfície, e sim à água que de alguma maneira está ligada quimicamente às argilas, ou seja, é um dos tipos de água de hidratação das argilas, além de ser água de solvatação dos



cátions de metais alcalinos e alcalino-terrosos, presentes nos espaços interlamelares da estrutura cristalina das argilas (NETO, 1999).

Para a massa do porcelanato esmaltado há uma maior retenção de água, cerca de 0,16 g de água para cada grama de argila, em comparação ao técnico, que apresentou 0,13 g. Esta variação aparentemente não é significativa, porém a grande diferença está nos intervalos de perda de massa. Depois dos 100 °C, 77,6% de toda água que ainda estava contida no material foi somente extraída no intervalo entre 120-200 °C. Isto evidencia a capacidade de retenção de água devido à composição desta massa (43% de materiais argilosos). Para a composição da massa T, que possui uma relação de materiais argilosos muito menor, a quantidade de água perdida no intervalo de 120-200 °C proporcionalmente foi muito menor (36,9%), o que mostra que a capacidade de retenção de água adsorvida na superfície das partículas do material foi menor que a da massa E.

#### 4.4 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS

##### 4.4.1 Distribuição de tamanho de partículas

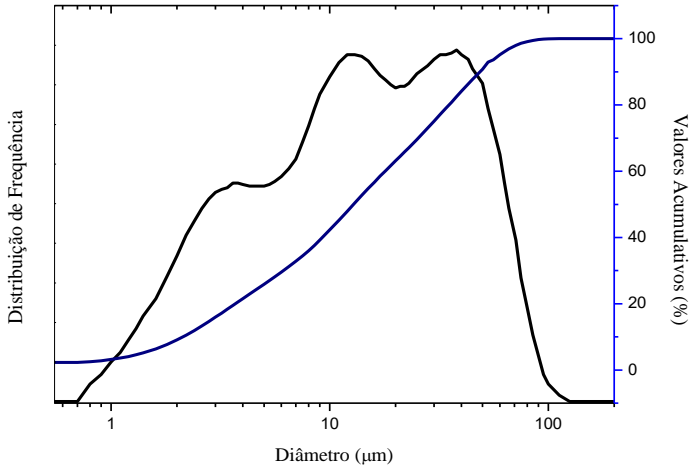
O resultado da análise da distribuição de tamanho de partículas para a massa de porcelanato esmaltado é apresentado na tabela 08 e na figura 23.

Tabela 8 - Distribuição de tamanho de partículas para a massa E.

<b>Porcelanato Esmaltado</b>	<b>Resultado (µm)</b>
Diâmetro inferior a 10%	2,12
Diâmetro inferior a 50%	12,84
Diâmetro inferior a 90%	48,74
Diâmetro Médio	19,81

Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 23 - Distribuição de tamanho de partícula para a massa E.



Fonte: Do Autor, 2017.

Além da informação da tabela 08, a qual apresenta o tamanho médio aproximado de 18  $\mu\text{m}$  e o percentual parcial para cada fração de diâmetro, a figura 22 mostra o diâmetro das partículas em função da distribuição de frequência e valores acumulativos.

Observa-se uma distribuição característica trimodal, isto ocorre devido à presença de material argiloso na formulação, com tamanho de diâmetro entre 2,5  $\mu\text{m}$  a 5,0  $\mu\text{m}$ , que aparentemente é pouco influenciado pela moagem, sem grandes reduções de tamanho de partícula durante o processo industrial.

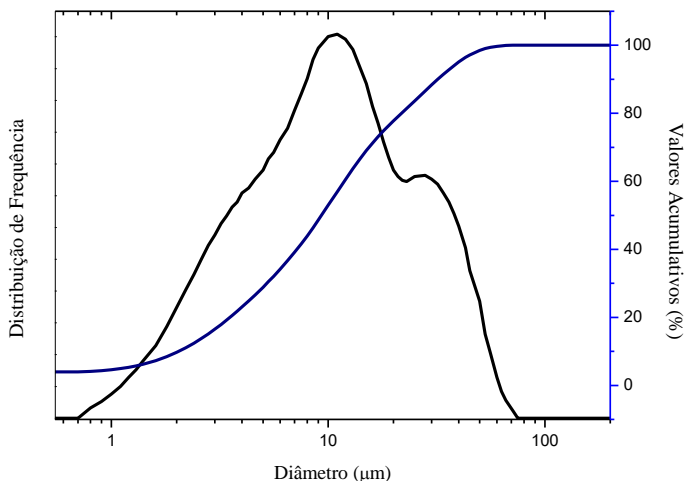
Para a massa de porcelanato técnico, os resultados das análises são mostrados na tabela 09 e na figura 24.

Tabela 9 - Distribuição de tamanho de partículas para a massa T.

<b>Porcelanato Técnico</b>	<b>Resultado (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Diâmetro inferior a 10%	2,04
Diâmetro inferior a 50%	9,31
Diâmetro inferior a 90%	32,01
Diâmetro Médio	13,31

Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 24 - Distribuição de tamanho de partícula para a massa T.



Fonte: Do Autor, 2017.

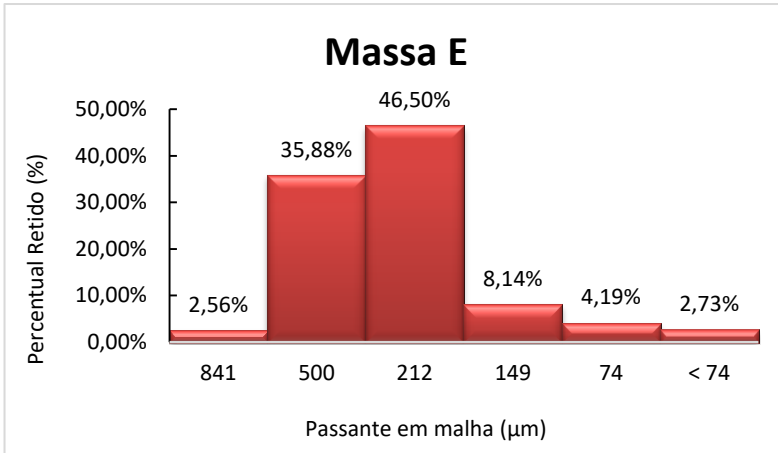
O tamanho médio das partículas é aproximadamente 13  $\mu\text{m}$ , e em todas as faixas percentuais o diâmetro é levemente inferior às encontradas para a massa E. A base de distribuição também é menor quando comparada com a massa anterior, evidenciando uma distribuição concentrada na região de 10  $\mu\text{m}$ . Não se verifica uma distribuição trimodal para este caso, mas uma distribuição bimodal. Esse fato pode estar ligado a menor quantidade de materiais argilosos na formulação deste material.

A distribuição do tamanho de partícula altera de forma substancial o empacotamento das partículas durante o processo de prensagem e por consequência na densificação do corpo verde. Isto ocorre devido a um preenchimento dos espaços vazios entre partículas de mesmo tamanho por partículas menores. Este preenchimento se dá de forma mais acentuada quando há variação de tamanho de partículas dentro da amostra (OLIVEIRA R., 2000).

#### 4.4.2 Distribuição de tamanho de grânulos

A figura 25 apresenta o resultado do ensaio de classificação de tamanho de grânulos via peneiramento por vibração magnética para a massa E.

Figura 25 - Distribuição de tamanho de grânulo para a massa E.

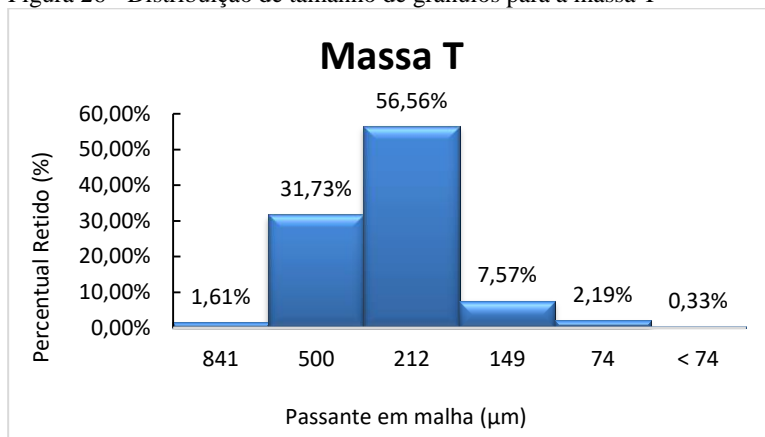


Fonte: Do Autor, 2017.

Para cada peneira (que possui uma abertura em micrometros) houve uma retenção de material correspondente à malha. Neste caso 2,56% do material possui grânulos maiores que 841 µm, 35,92% maior que 500 µm e assim sucessivamente, sendo que o último valor que não apresenta uma indicação refere-se ao material que ficou retido no fundo da torre de peneiras, ou seja, tamanhos menores que 74 µm.

A figura 26 apresenta a distribuição de tamanho de grânulos para a massa de porcelanato técnico. Quando comparada com a massa E, há um pequeno desvio para a maioria das peneiras. Para cada faixa de malha passante, nota-se que a massa T possui valores inferiores aos da massa E, exceto para o material retido em malha de 212 µm, onde a variação foi de 46,55% para 56,56%. Isto significa que há uma base de distribuição mais estreita, isto é, existe uma concentração de aglomerados com tamanho médio de 212 µm. Isso corrobora a informação do capítulo anterior quanto à compacidade das massas, pois, quanto mais ampla a distribuição, maior a probabilidade do preenchimento dos espaços entre partículas.

Figura 26 - Distribuição de tamanho de grânulos para a massa T



Fonte: Do Autor, 2017.

Outro ponto importante é que a distribuição de ambos os pós está relativamente fora de uma condição otimizada. Frações entre 125 e 500 µm apresentam maior fluidez como consequência da ocorrência de grânulos em forma esférica e de superfície mais lisa. Grânulos abaixo de 125 µm apresentam considerável quantidade de partículas não aglomeradas e de elevada razão área superficial/volume dos seus aglomerados constituintes. Acima de 500 µm também há um comprometimento da fluidez, devido a que os aglomerados desse diâmetro se formam pelo achatamento de grânulos menores, aumentando desta forma as forças de fricção (NEGRE E SANCHES, 1998).

Aproximadamente 40% da massa E e 36% da massa T possuem grânulos que não estão inclusos entre a faixa otimizada para fluidez na compactação.

#### 4.4.3 Área superficial específica

Complementando ainda a caracterização das partículas, os resultados das análises de área superficial específica podem ser visualizados na tabela 10.

Tabela 10 - Área superficial específica para a massa E.

<b>Massas</b>	<b>Resultado (m<sup>2</sup>/g)</b>
E	10
T	8

Fonte: Do Autor, 2017.

Fazendo uma comparação entre as análises, não foi possível estabelecer uma relação direta entre os resultados, no entanto, dois fatores importantes existem e devem ser levados em consideração quanto aos resultados de área superficial. O primeiro diz respeito à forma ou ao aspecto superficial da partícula, ou seja, partículas de um sólido com forma e superfície muito irregulares possuem área superficial elevada, e este é um dos motivos que levam o processo de moagem a contribuir muito para o aumento da área superficial de um pó. O outro fator a ser avaliado está relacionado à estrutura cristalina. Existem argilominerais que possuem áreas superficiais maiores que outros, um exemplo seria a montmorilonita (estrutura 2:1) e algumas que têm elevada área superficial devido à existência de espaços interlamelares em sua estrutura (NETO, 1999).

Os resultados mostram que a composição da massa E tende a ter uma maior área superficial. Mesmo com tamanho de partículas maiores que em teoria deveria contribuir para uma área específica menor. A massa E, por ser constituída em sua maior parte de argilas diversas (podendo ser constituídas por argilas ilíticas e bentonitas), possui uma área superficial relativamente maior.

#### 4.4 PLASTICIDADE

A tabela 11 apresenta os resultados obtidos no ensaio de plasticidade por indentação.

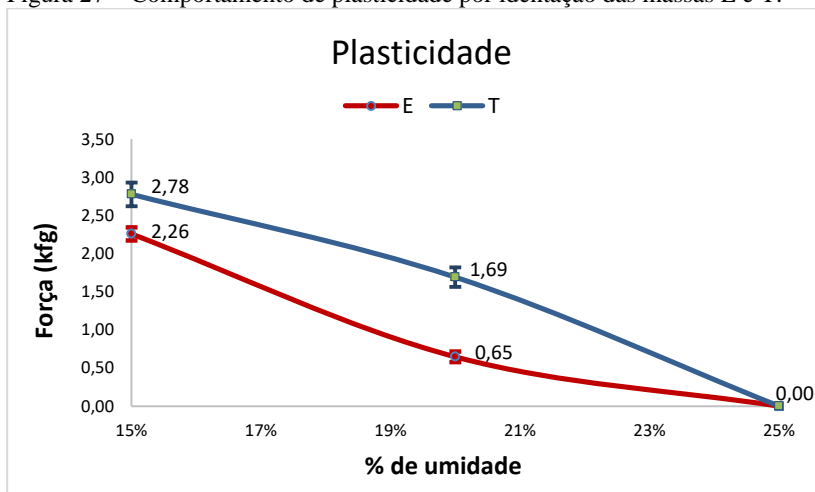
Tabela 11 – Medidas de plasticidade por indentação.

<b>Massas</b>	<b>Força kgf</b>		
	<b>15% umidade</b>	<b>20% Umidade</b>	<b>25% Umidade</b>
E	2,26 kg (±0,08)	0,65 kg (±0,06)	0,00 kg
T	2,78kg (±0,15)	1,69 kg (±0,12)	0,00 kg

Fonte: Do Autor, 2017.

O comportamento de plasticidade das massas de porcelanato esmaltado e técnico podem ser visualizadas no gráfico da figura 27. E os índices de plasticidade obtidos para o intervalo de 15-20% de umidade foram de 3,59 para a massa E e 1,64 para a massa T.

Figura 27 – Comportamento de plasticidade por identificação das massas E e T.



Fonte: Do Autor, 2017.

O índice de plasticidade pelo método de identificação mostra que a massa E com maior percentual de argilas (43%), desenvolve uma plasticidade maior que a encontrada na massa de porcelanato Técnico.

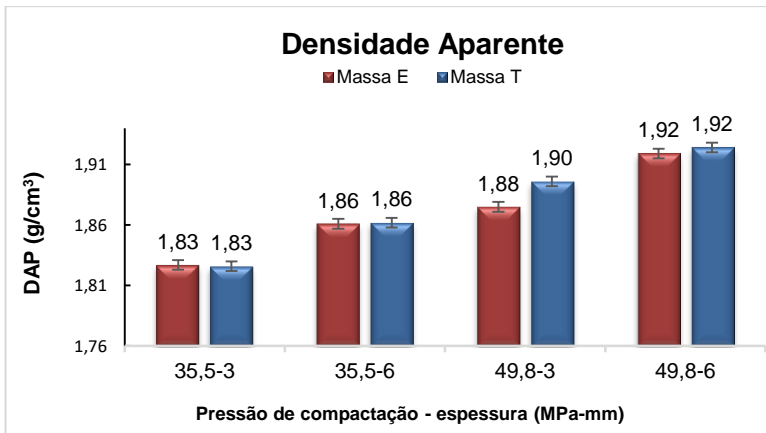
#### 4.5 DENSIDADE

Após a compactação, todos os corpos-de-prova foram medidos para aferição de espessura. Para as espessuras de 3, 6 e 4,5 mm do ponto central, as 05 amostras resultaram em um desvio padrão amostral de 0,01 mm, para as três espessuras, mostrando o controle efetivo de espessura na compactação. Isto é relevante para os demais ensaios na sequência do trabalho.

##### 4.5.1 Densidade aparente

A avaliação da densidade aparente, conforme procedimento experimental, é apresentada na figura 28, com desvio padrão de 0,004 ( $\text{g/cm}^3$ ).

Figura 28 - Densidade aparente (DAP) dos corpos-de-prova, relacionando tipo de massa com pressão de compactação (MPa) e espessura (mm).



Fonte: Do Autor, 2017.

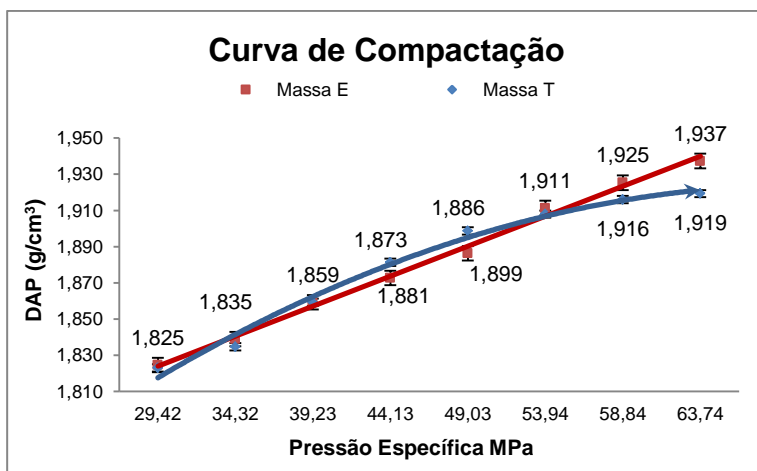
O gráfico acima relaciona os dois tipos de massas de porcelanato (esmaltado e técnico) com cada condição de combinação das variáveis: pressão de compactação e espessura, no eixo das abscissas e densidade aparente (DAP) no eixo da ordenada. Além da característica natural do aumento da DAP em função do aumento da pressão de compactação, pode-se observar dois comportamentos diferenciados. 1) Quando se fixa o parâmetro de espessura, a variação de densidade aparente é praticamente inexistente entre as massas. Para cada prensagem a quantidade de massa foi ajustada para se obter a espessura desejada (prensagem com quantidades iguais geravam diferentes espessuras entre os dois tipos de massa). 2) Aumento da densidade aparente quando se altera somente a espessura (exemplo 35,5-3 para 35,5-6, ou seja, mesma pressão de compactação, porém com espessuras diferentes), onde teoricamente não deveria haver diferença significativa. Este fenômeno se dá devido ao processo de prensagem uniaxial, logo em seu primeiro estágio, onde ocorre a redução do volume ocupado pelos poros intergranulares e de seu volume pelo deslocamento e reordenação dos grânulos (ALBERO, 2000a). Como teoricamente não há diferença de fluidez em uma mesma massa, a diferença de volume da cavidade de preenchimento, neste caso maior para os corpos-de-prova com 6 mm, resulta em maior volume útil para reposicionamento dos grânulos, favorecendo a compactação e por consequência, aumentando a densidade aparente de forma discreta.



## 4.5.2 Curvas de compactação

Curvas de compactação são interessantes para identificar o efeito das variáveis de conformação e das características do pó quanto a sua compactação. Variáveis como: fases mineralógicas específicas, distribuição do tamanho de partículas, tamanho de grânulos, umidade do pó, umidade do ar (ALBERO, 2000b), influenciam, além do comportamento de fluidez do pó, a própria plasticidade da massa, que em conjunto afetam diretamente a etapa de prensagem e as propriedades do compacto verde. A figura 29 apresenta as curvas de compactação das massas de porcelanatos E e T.

Figura 29 - Curvas de compactação para as massas E e T.



Fonte: Do Autor, 2017.

Nas curvas de compactação da figura 29 é possível avaliar o aumento de densidade aparente em função do aumento da pressão de compactação, com resultados que podem ser correlacionados aos resultados para densidade aparente em função dos parâmetros selecionados neste trabalho. Observa-se que as massas possuem praticamente um desempenho similar. No intervalo entre 29,42 a 39,32 MPa elas apresentam comportamento praticamente linear. No intervalo entre 39,23 e 63,74 MPa a massa de porcelanato esmaltado continua a apresentar um comportamento linear ( $R^2=0,9952$ ), enquanto a massa T apresenta um desvio em sua linearidade ( $R^2=0,9493$ ).

Por estar atingindo um patamar de pouca variação de densidade, pode-se dizer que, em teoria, a massa T está em seus estágios finais de máxima densificação, enquanto a massa E está em regime linear. Os mecanismos de aumento de densidade seguem atuando e provavelmente a massa E não atingiu o terceiro e final estágio de densificação, que rege a prensagem uniaxial de um material granulado, ou seja, não desapareceu toda a porosidade intergranular (ALBERO, 2000a). No estágio final a distribuição de tamanho de partícula tem especial importância, pois está ocorrendo o aumento de densificação interpartícula e não mais pelos efeitos de distribuição de grânulos. Desta forma, pela massa E possuir uma base de distribuição mais ampla e também um grande percentual de materiais argilosos, há corroboração com essa característica.

#### 4.5.3 Densidade real e porosidade

A tabela 12 apresenta os resultados obtidos para densidade real das amostras de massa E e T.

Tabela 12 - Densidade real das massas de porcelanato esmaltado (E) e técnico (T) via picnometria a hélio.

<b>Massas</b>	<b>Resultado (g/cm<sup>3</sup>)</b>
E	2,59 (±0,0011)
T	2,72 (±0,0049)

Fonte: Do Autor, 2017.

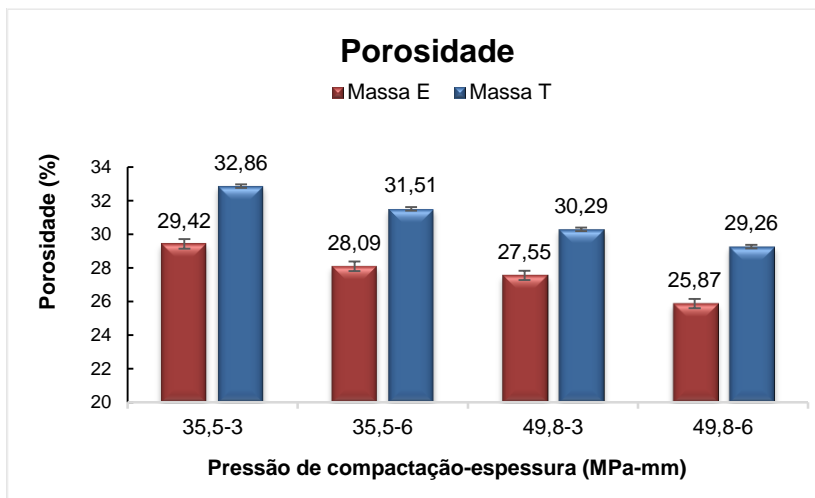
Os resultados de densidade real estão relacionados com a composição dos argilominerais e com outras matérias-primas encontradas em cada formulação de massa. Isto não ocorre provavelmente devido à densidade das próprias fases constituintes dos materiais, como por exemplo ZrO<sub>2</sub> (5,58 g/cm<sup>3</sup>) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,95 g/cm<sup>3</sup>), encontrados em maior quantidade na massa T.

A composição das massas também influencia o processo de moagem, que altera os resultados de densidade real, uma vez que a própria distribuição granulometria pode alterá-la. No entanto, não há uma correlação direta entre a granulometria e densidade real.

Com a densidade real e aparente se calcula quase que em totalidade a quantidade de poros total (abertos e fechados). A figura 30

apresenta a porosidade entre os dois tipos de massa, pressão de compactação e espessura.

Figura 30 - Porosidade entre as massas E e T (com barra de erros).



Fonte: Do Autor, 2017.

De forma similar ao gráfico de densidade aparente, os resultados observados na figura 30 relacionam os dois tipos de massas de porcelanato com as variáveis: pressão de compactação (MPa), espessura (mm) e porosidade. Este gráfico apresenta de forma geral que os corpos-de-prova da massa de porcelanato técnico apresentam porosidade maior quando comparados aos do porcelanato esmaltado.

Estes resultados estão relacionados diretamente com a distribuição do tamanho de partículas, distribuição do tamanho de grânulos e por fim, mas não menos importante, à própria composição dos porcelanatos, onde o percentual maior de argilas e o talco, constituintes da massa E, desempenham um papel de ligante e lubrificante (ALBARO, 2000a).

A redução de porosidade em função do aumento da pressão de compactação é consequência da ação de três principais mecanismos: 1) Redução do volume de poros e de seu volume pelo deslocamento e reordenação dos grânulos; 2) Deformação plástica e/ou destruição dos grânulos, inclusive os ocos, (atomização se torna benéfica para esse

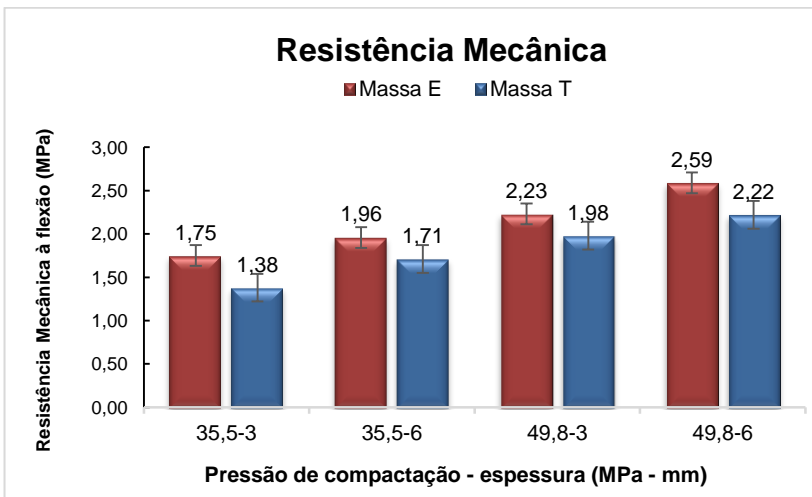
mecanismo) e 3) Diminuição dos poros intergranulares, devido ao deslizamento e reordenação das partículas (ALBARO, 2000a).

Esta diferença de porosidade afeta de forma marcante a taxa de absorção de água e o desenvolvimento de curvaturas côncavas e convexas.

#### 4.6 MÓDULO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Como parte ainda da caracterização dos corpos-de-prova, os resultados de módulo de resistência à flexão são apresentados na figura 31, relacionando as massas com as combinações de pressão e espessura selecionadas neste trabalho.

Figura 31 - Resistência mecânica à flexão em três pontos para as massas E e T em função da pressão de compactação e espessura dos corpos-de-prova.



Fonte: Do Autor, 2017.

Observa-se que os resultados são esperados quanto ao aumento do módulo de resistência com a variação na pressão de compactação. Estes estão relacionados de forma inversamente proporcional à porosidade relativa. Isto ocorre devido à redução de volume e tamanho de poros, que por consequência influenciam os mecanismos de propagação de trincas em materiais frágeis (CALLISTER JÚNIOR, 2002) e também de alta porosidade. A diferença de módulo encontrada entre as espessuras de 3mm e 6mm, mesmo com a pressão de

compactação igual, ocorre devido ao maior rearranjo das partículas durante o processo de compactação, resultando em uma porosidade relativa menor (figura 30).

Além do aumento do módulo em relação ao aumento da pressão de compactação, identifica-se que a massa de porcelanato esmaltado possui o valor de módulo maior para todas as situações, mesmo com densidades aparentes muitos semelhantes (figura 28). Além da correlação porosidade  $\times$  módulo de resistência, argilas com tamanho de partículas de tamanhos coloidais possuem propriedades ligantes (REED, 1995, p. 172), quando incorporadas em formulações para revestimentos cerâmicos. Uma vez que o percentual de materiais argilosos representa quase metade da composição do porcelanato esmaltado, esta propriedade ligante das argilas pode contribuir para a diferença encontrada entre as composições de porcelanatos.

#### 4.7 TAXA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

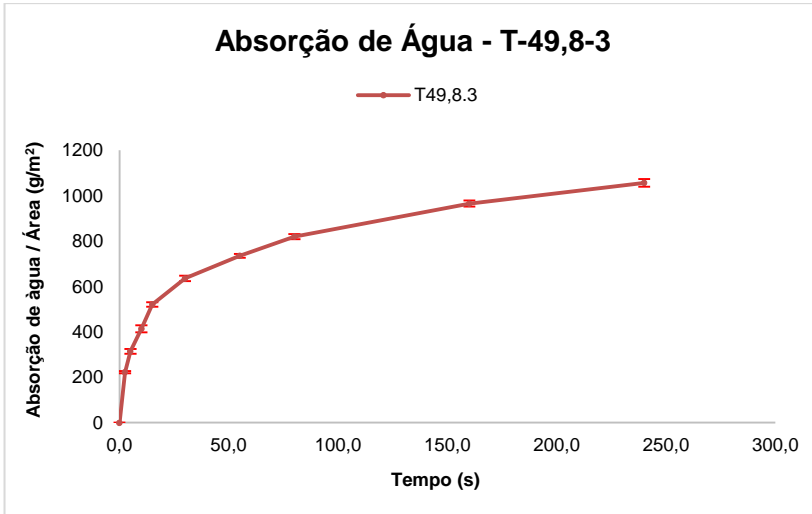
Os dados para taxa de absorção de água foram obtidos pelo método desenvolvido neste trabalho. A tabela 13 e a figura 32 apresentam, como exemplo, um dos resultados.

Tabela 13 - Absorção de água por unidade de área em função do tempo e absorção de água específica no intervalo. Corpo-de-prova: Massa T; Pressão 49,8 MPa; Espessura 3mm.

<b>Tempo (s)</b>	<b>Absorção de Água/área (g/m<sup>2</sup>)(<math>\sigma</math>)</b>	<b>Absorção de Água/área* tempo (g/m<sup>2</sup>s)</b>	<b>% de Absorção</b>
0,0	0,0 (0)	-	-
2,5	218,0 (4,7)	87,2	3,88
5,0	322,5 (10,8)	41,8	5,74
10,0	423,9 (15,3)	20,3	7,55
15,0	514,7 (10,0)	18,2	9,16
30,0	623,7 (12,2)	7,3	11,10
55,0	732,7 (8,5)	4,4	13,04
80,0	805,4 (11,0)	2,9	14,34
160,0	949,2 (13,5)	1,8	16,90
240,0	1038,4 (17,0)	1,1	18,48

Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 32 - Resultado de absorção de água por unidade de área do corpo-de-prova: Massa T; Pressão 49,8 MPa; Espessura 3 mm, com barra de erros.



Fonte: Do Autor, 2017.

A curva do gráfico da figura 32 apresenta os dados da tabela 13. Como a coluna “absorção de água no intervalo” já sugeria, há claramente um desvio do comportamento linear ( $R^2=69,59$ ). Inicialmente há uma absorção de água muito rápida (intervalo 0-5 s) onde ocorre o preenchimento dos poros de maior tamanho (VIEIRA, 2016), que remete à uma taxa média de absorção de água de  $64,5 \text{ g/m}^2\text{s}$ , a maior durante todo o ensaio.

A taxa de absorção sofre sua maior alteração entre os intervalos de 10-30 s (inflexão da curva) e cai para aproximadamente  $15,2 \text{ g/m}^2\text{s}$ . Nesta etapa há ainda preenchimento de porosidade pelo meio aquoso, contudo, para o preenchimento dos capilares mais estreitos há demanda de tempo. Para esta condição, aos 15 segundos, o corpo-de-prova atingiu o valor de  $514,7 \text{ g/m}^2$  de água, que é basicamente a quantidade de água utilizada para o ensaio de hidro deformação.

A partir dos 30 segundos, a taxa se torna praticamente constante, atingindo um patamar com valores médios de  $3,5 \text{ g/m}^2\text{s}$  e com taxa final de  $1,1 \text{ g/m}^2\text{s}$  aos 240 segundos. Além deste ponto, para esta condição de amostra em análise, tornou-se inviável a medição, uma vez que a amostra iniciou seu processo de perda de massa para o recipiente (início

de dissolução) logo que o material alcançou um estágio de saturação quanto à sua capacidade de armazenamento de água, que neste caso, correspondeu ao preenchimento de aproximadamente 64% de sua porosidade total (caso não houvesse interação com o meio percolante).

Esta curva descreve de forma muito semelhante os demais resultados obtidos, no que diz respeito às taxas mais aceleradas de absorção nos intervalos iniciais, quanto as taxas menores quando atingem um determinado grau de saturação. Muito da capacidade da amostra em absorver água está ligada à densidade aparente e por consequência à porosidade residual (VIEIRA, 2016). Logo, um comportamento de absorção deverá ser semelhante entre condições de prensagem e espessura (quantidade e morfologia). Isto pode ser verificado nos gráficos das figuras 33 e 34.

Figura 33 - Comparação dos resultados de absorção de água para a massa E em pressão de compactação de 35,5 e 49,8 MPa e espessura em 3 e 6 mm (ensaio interrompido para as condições de 3 mm devido à perda de massa), com barra de erros.

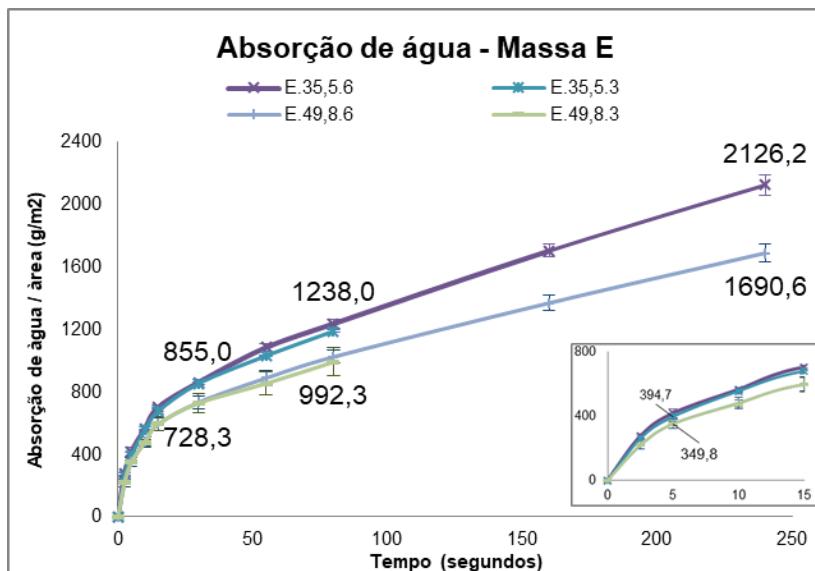
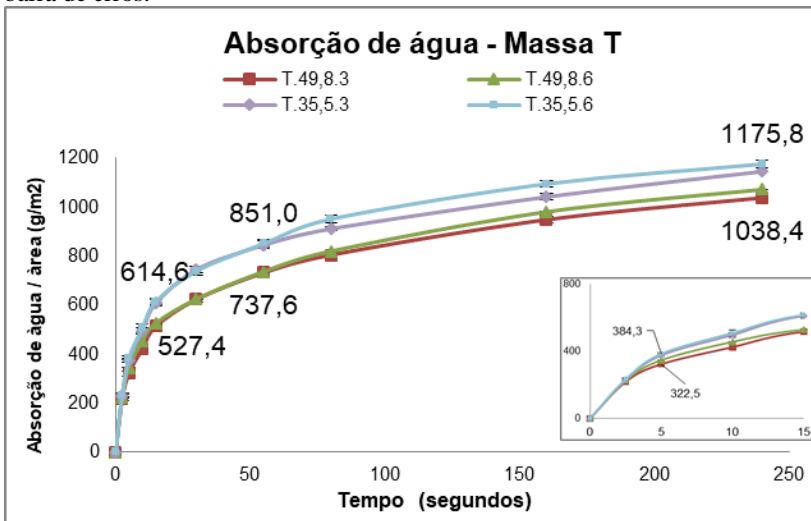


Figura 34 - Comparação dos resultados de absorção de água para a massa T em pressão de compactação de 35,5 e 49,8 MPa e espessura em 3 e 6 mm, com barra de erros.



Fonte: Do Autor, 2017.

As figuras 33 e 34, respectivamente comparam o comportamento de absorção de água em função do tempo das massas E e T nas diferentes pressões e espessuras. Há diferenças importantes a serem destacadas e a primeira a ser discutida refere-se à espessura. Ambas as massas demonstram, ainda que em patamares diferentes, que a variável espessura não altera de forma significativa a absorção de água durante todo o intervalo do ensaio (análise estatística). As linhas que descrevem o comportamento de absorção, quando em pressões iguais, praticamente se sobrepõem, mesmo com a diferença de porosidade aproximada de 1,35% entre cada situação de amostra. Ou seja, a diferença de densidade aparente entre elas (menor que  $0,02 \text{ g/cm}^3$ ) não causa variações consideráveis.

Quando a variável de espessura se mantém e altera-se a pressão de compactação, ocorre uma diferença muito mais perceptível. Com a diferença de pressão, há uma diferença no empacotamento dos aglomerados e partículas, que refletem diretamente na densidade aparente e por consequência na porosidade. A diferença de pressão aplicada foi suficiente para causar uma variação significativa (análise estatística) e o aumento de pressão reduziu em média as taxas de absorção em 18%, a partir da zona de inflexão (10-30 s). Vale destacar

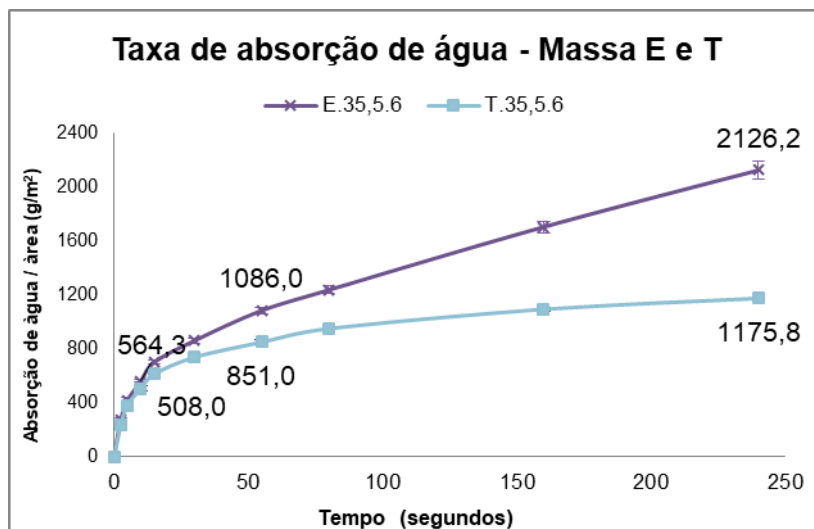


que houve uma alteração de porosidade média de 2,05 e 2,40% para as massas E e T, respectivamente, causada pela diferença de pressão de compactação. Porém, quando comparada com a diferença causada somente pela variação de espessura (1,35%) esse incremento na absorção talvez não seria suficiente para explicar tal efeito. No entanto, é importante lembrar que além da redução de porosidade, o processo de compactação também afeta a morfologia dos poros e consequentemente o formato dos capilares que alteram a velocidade de absorção (VIEIRA, 2016).

Como verificado, ainda que a porosidade e a sua morfologia alterem consideravelmente a absorção de água, há ainda uma segunda causa que afeta drasticamente o comportamento desses materiais quando em contato com água, trata-se da capacidade intrínseca de alguns argilominerais em absorver e adsorver água em sua própria estrutura.

As curvas da figura 35 correspondem à absorção de água das duas massas nas mesmas condições de prensagem e espessura.

Figura 35 - Comparação dos resultados de absorção de água entre as massas E e T, para pressão de compactação de 35,5 MPa e 6 mm de espessura, com barra de erros.



Fonte: Do Autor, 2017.

Observa-se claramente uma diferença entre as duas quanto a sua simetria, que parte da zona de inflexão até o tempo final de ensaio. As diferenças encontradas nos pontos destacados na curva são de 11, 27 e 80% respectivamente para os tempos de 10, 55 e 240 segundos.

Como o porcelanato técnico apresenta uma porosidade relativa 3,42% maior que o porcelanato esmaltado, apresentando assim maior volume de poros, segundo o critério de absorção por porosidade, seria de se esperar que a absorção desse material nas condições de ensaio seria maior que a do porcelanato esmaltado. No entanto, a diferença encontrada mostra de forma muito clara que a principal variável nas condições estudadas, para significância na absorção de água, é a tipologia de massa (análise estatística). Isto também possui correlação com os resultados de análise termogravimétrica (tabela 07), que mostram, sobretudo, que a massa de porcelanato esmaltado possui maior capacidade de retenção de água, enquanto a massa de porcelanato técnico não.

Ainda que nos tempos iniciais (absorção de água se assemelha à quantidade de água aplicada nos ensaios) as diferenças de absorção sejam pequenas, conforme as apresentadas na tabela 14, as diferentes condições de ensaio são suficientes para causarem diversos comportamentos de deformação. O formato das curvas de absorção dos corpos-de-prova está diretamente relacionadas com as variáveis estudadas.

Tabela 14 - Absorção de água superficial das diferentes amostras em seus intervalos iniciais de ensaio.

Absorção de Água Superficial (g/m <sup>2</sup> )								
Tempo (s)	E.35,5/3	E.35,5/6	E.49,8/3	E.49,8/6	T.35,5/3	T.35,5/6	T.49,8/3	T.49,8/6
2,5	258,5	273,8	218,7	216,2	229,5	233,3	218,0	225,3
5,0	394,7	416,8	349,8	350,2	374,4	384,3	322,5	346,1
10,0	553,7	564,3	476,5	479,6	495,1	508,0	423,9	454,9
15,0	677,7	702,7	595,6	593,9	608,3	614,6	514,7	527,4

Fonte: Do Autor, 2017.

#### 4.8 HIDRO DEFORMAÇÃO

Para cada condição de ensaio, os corpos-de-prova foram analisados quanto à hidro deformação, e mesmo que o método não seja

muito conhecido, consegue de forma eficiente mostrar o desenvolvimento das curvaturas que as placas sofrem ao longo do tempo. A tabela 15, apresenta este comportamento.

Tabela 15 - Resultados do ensaio de hidro deformação. Flecha de curvatura em função do tempo. Corpo-de-prova: Massa T; Pressão 35,5 MPa; Espessura 6 mm.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Flecha de Curvatura (mm)(<math>\sigma</math>)</b>
0,0	0,00(0,00)
2,5	0,47(0,045)
5,0	0,55 (0,035)
7,5	0,56(0,022)
10,0	0,54(0,022)
15,0	0,52(0,027)
30,0	0,41(0,042)
60,0	0,16(0,022)
120,0	-0,38(0,057)
180,0	-0,53(0,027)

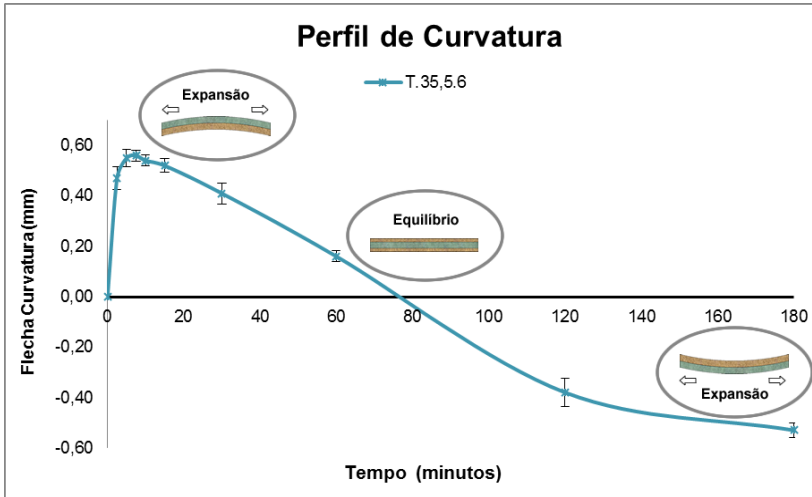
Fonte: Do Autor, 2017.

O gráfico apresentado na figura 36 mostra um perfil de flechas de curvaturas dos corpos-de-prova em função do tempo. Esta curva descreve basicamente o comportamento de todas as outras amostras ensaiadas e provavelmente, o comportamento de forma geral das placas cerâmicas quando em contato com água por uma de suas áreas de superfície. Entretanto, cada amostra apresentou características distintas devido às variáveis envolvidas em seu processamento.

Conforme exposto no capítulo 2.3, a água é uma das variáveis que altera o perfil de curvatura das placas, e isto está relacionado à capacidade que as matérias-primas possuem em absorver água em sua estrutura, causando uma expansão volumétrica. Nos instantes iniciais (0-15 min), ocorre uma concentração de água nas camadas superiores da placa. A quantidade de água aplicada ( $500 \text{ g/m}^2$ ) para esta amostra foi suficiente para causar uma expansão nestas camadas superficiais, que sofrem uma expansão dimensional. Por sua vez, a placa desenvolve uma curvatura côncava para acomodar as tensões internas geradas pela expansão. De forma análoga, este comportamento se assemelha ao

experimento de barras de aço paralelas, onde a variação de temperatura causa tensões internas no sistema devido à dilatação térmica (SOUZA, 2012).

Figura 36 - Curva do comportamento da flecha de curvatura em função do tempo. Dados da tabela 14. Corpo-de-prova: Massa T; Pressão 35,5 MPa; Espessura 6 mm.

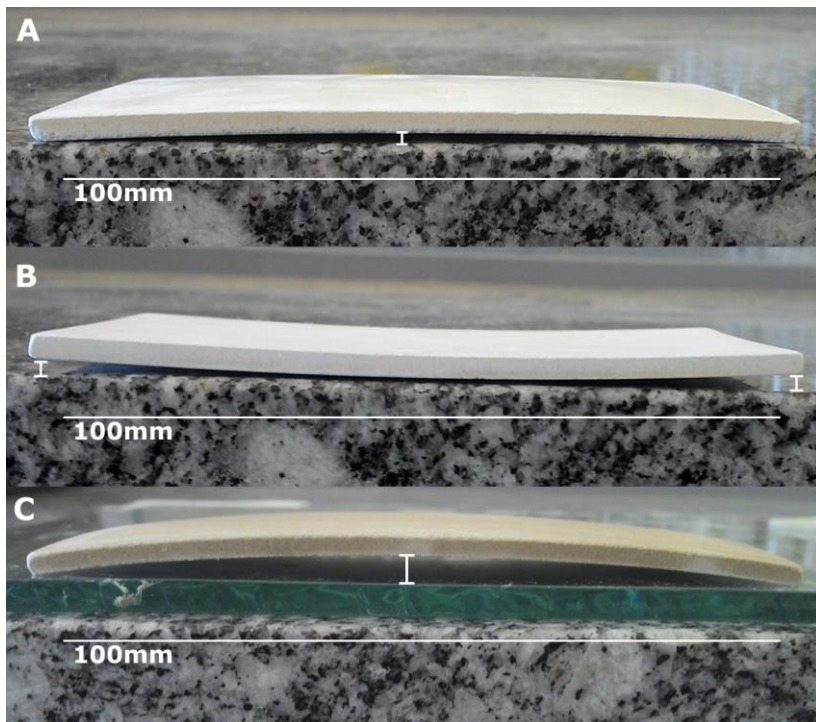


Fonte: Do Autor, 2017.

No intervalo entre 60 e 100 minutos a água, então absorvida superficialmente, começa a migrar de forma dinâmica para as camadas mais internas da placa e uma pequena parte da água absorvida pela peça é perdida para o ambiente, em torno de 5-7%. Como a água neste intervalo está provocando o inchamento destas camadas intermediárias sem aparentemente causar dilatações nas camadas superiores e inferiores, a mesma encontra um estágio de equilíbrio, onde a flecha é próxima a 0mm.

A partir dos 120 min até o tempo final de leitura (180min), a placa então desenvolve uma curvatura convexa. Isto ocorre devido à continuidade da migração de água para as camadas mais inferiores da placa, que provoca a expansão destas mesmas camadas, resultando na deformação convexa apresentada na figura 37 (B).

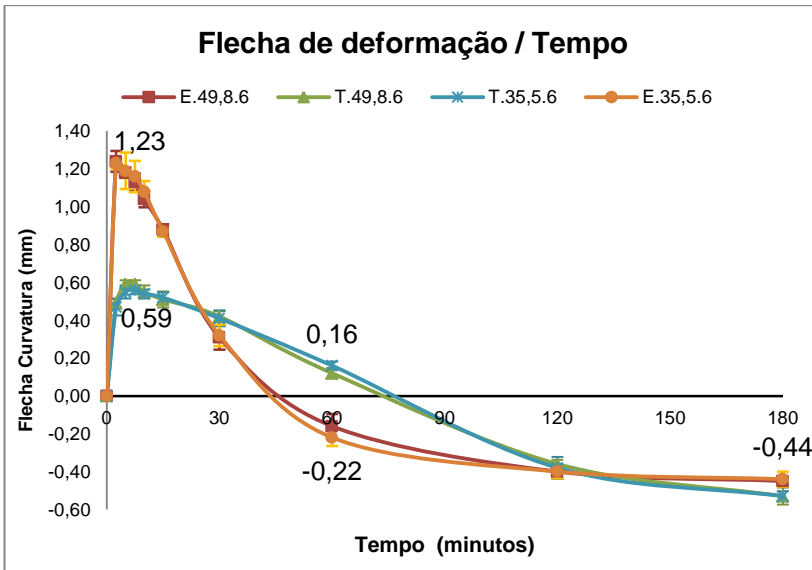
Figura 37 - Deformação das amostras com 3 mm de espessura. (A) Massa E, curvatura após 7 minutos. (B) Massa T, Curvatura após 120 minutos. (C) Corpo-de-prova sobre placa de vidro para medição de curvatura após 1 minuto, massa E.



Fonte: Do Autor, 2017.

Cada condição de amostragem apontou que as variáveis podem influenciar de forma peculiar diversos aspectos no perfil de curvatura ao longo do tempo. A figura 38 apresenta a flecha de curvatura das amostras em função do tempo.

Figura 38 - Perfis de deformação para as amostras da massa E e T com espessura de 6 mm e variação de pressão de compactação (com barra de erros).



Fonte: Do Autor, 2017.

As curvas mostram a variação da flecha de curvatura em função do tempo para as amostras com a espessura de 6 mm. O primeiro ponto a ser discutido é que a variação de pressão específica utilizada, de 35,5 para 49,8 MPa, não é suficiente para causar uma variação significativa (análise estatística) nos perfis de curvaturas entre uma mesma massa.

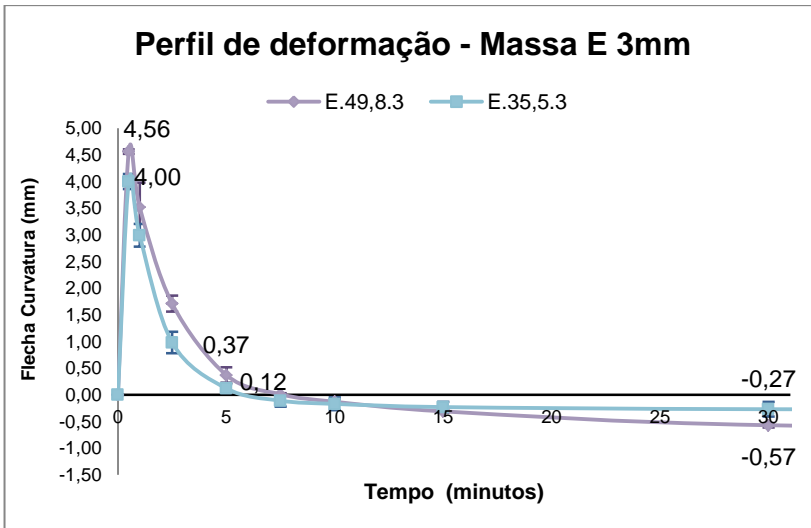
A diferença predominantemente visível no gráfico são os perfis entre os dois tipos de massas. Enquanto que para a massa E a máxima curvatura atingiu 1,2 mm em média (20% de 6 mm), a massa T atingiu somente 0,6 mm (10%). O porcelanato esmaltado devido à composição (mais argilas) absorve e adsorve água em sua estrutura. Além disso, conforme apresentado na análise térmica da tabela 07, este tipo de massa sofre inchamento e possui uma maior tendência de reter a água em sua estrutura, que por sua vez gera um nível maior de tensões internas. Esse comportamento acaba gerando uma maior expansão nas camadas superficiais, e para aliviar estas tensões internas produzidas, há o desenvolvimento de uma deformação mais evidente. Todas essas variáveis acabam por modificar a dinâmica de percolação de umidade pelo volume da amostra.

Observa-se que embora a massa E possua a maior flecha de deformação convexa nesta espessura, ela é a primeira a atingir seu estado de neutralidade (mudança entre convexo e côncavo), com o tempo aproximado de 43 min, enquanto a massa T com 74 min. Este comportamento está diretamente relacionado com as taxas de absorção de água do capítulo anterior, que mostraram que a massa E possui as maiores taxas relativas. Ainda que a porosidade seja menor na massa E (que poderia dificultar a percolação da água), a velocidade de absorção entre as amostras em condições iguais de pressão sugere que o mecanismo predominante de transporte de água está associado à difusão de água nos capilares da própria estrutura das matérias-primas.

Nos intervalos finais, a partir dos 120 min, as massas apresentaram flecha de deformação muito similar, média de -0,44 e -0,53 mm para as massas E e T, respectivamente, sendo que esta diferença de quase 8% em relação à espessura de 6 mm não possui significância (análise estatística). Isso indica que, mesmo com velocidades distintas, ambas as massas tendem a ter uma dilatação nas camadas inferiores semelhantes e curvaturas finais praticamente iguais.

Em relação às amostras com 3 mm de espessura, observa-se que as amostras de 6 mm são menos propícias à deformação e as de 3 mm são mais sensíveis às alterações provocadas pelas variáveis massa e pressão de compactação e este aspecto está relacionado a um fator de forma que, para placas, está associado às dimensões de uma superfície por uma determinada espessura. Basicamente, quanto maior a relação superfície/espessura entre essas dimensões, maior a facilidade em deformação. Pode-se constatar que, a diferença nas taxas de absorção para uma mesma massa (fig.33 e 34) não é suficiente para provocar uma diferença considerável nos perfis de curvatura na massa E. As figuras 39 e 40 apresentam os resultados do perfil de deformação para 3 mm em função das variáveis em estudo.

Figura 39 - Perfis de deformação para as amostras da massa E com espessura de 3 mm e variação de pressão de compactação (com barra de erros).



Fonte: Do Autor, 2017.

Enquanto que nas amostras com 6 mm de espessura a diferença na compactação é praticamente irrelevante (fig.38), nas amostras de 3 mm, devido à sensibilidade à deformação, é possível averiguar uma leve diferença nos perfis de curvatura da massa E. Percebe-se também a suscetibilidade de deformação destas amostras em relação à variável pressão, observada pela deformação convexa máxima de 4,56 e 4,00 mm para as pressões de 49,8 e 35,5 MPa respectivamente. Estes valores correspondem para a flecha máxima a aproximadamente 150% de sua espessura (3 mm). A diferença de 4,56 para 4,00 mm entre a pressão mais alta e a mais baixa pode ser explicada pela diferença de porosidade e, conseqüentemente, na taxa de absorção (fig.33). Além do inchamento, massas mais compactadas contribuem para que a água fique de certa forma concentrada nas camadas superficiais devido aos efeitos reduzidos de capilaridade.

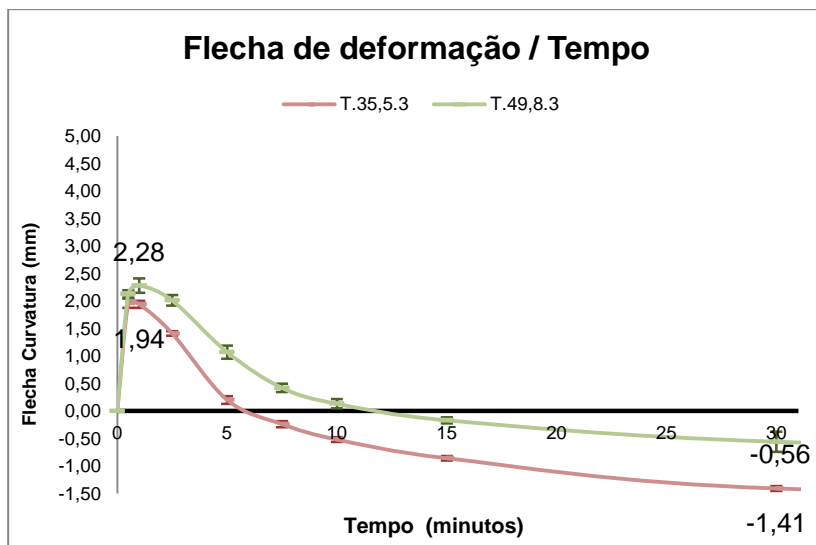
A absorção da amostra E.35,5/3 é maior em relação à de maior pressão, devido ao seu maior volume de poros, o que leva ao favorecimento de percolação de água por toda a amostra. Deste modo, a homogeneidade da umidade por toda a peça se estabelece mais rapidamente, reduzindo desta forma, o surgimento de tensões internas



que são provocadas pela diferença de expansão que as camadas do material desenvolvem. Isto é, quanto mais rápido ocorrer a homogeneidade da umidade, menor a deformação para esta tipologia de massa, que possui uma interação maior com água na sua estrutura. Esta característica pode ser verificada também pela leve diferença dos pontos de equilíbrio e curvatura final dos dois perfis. Com menor pressão de compactação a massa E atinge o ponto de equilíbrio de tensões aos 6 minutos, enquanto com maior pressão aos 7,5 minutos e as flechas de deformação, aos 180 minutos são de -0,28 e -0,65 mm, respectivamente.

Para a massa de porcelanato técnico a dinâmica de percolação de água pelo corpo poroso é deveras diferenciada, como observada na figura 40. Além da taxa de absorção, a capacidade reduzida de retenção de água e inchamento são diferentes e causam alteração nos perfis de deformação.

Figura 40 - Perfis de deformação para as amostras da massa T com espessura de 3 mm e variação de pressão de compactação (com barra de erros).



Fonte: Do Autor, 2017.

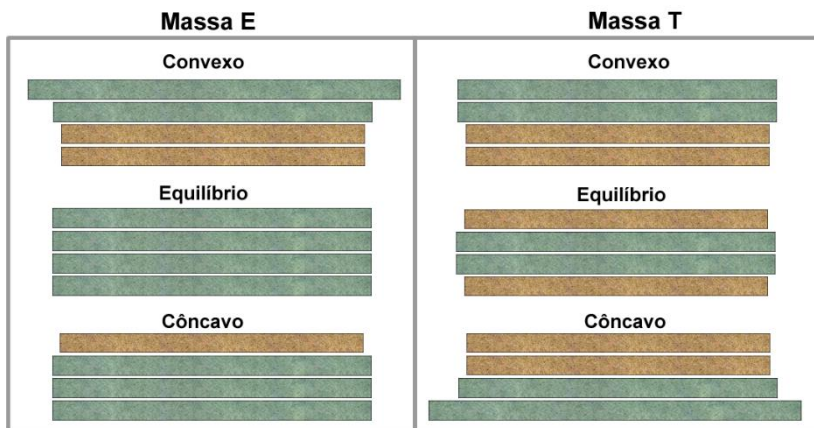
Em um primeiro instante, é possível verificar que a massa mais compactada (49,8 MPa) gerou uma flecha de deformação maior na fase de curvatura convexa, de 2,28, enquanto a menor pressão, 1,94 mm. Isto

corresponde a 76% da espessura inicial, sendo uma flecha muito menor, praticamente a metade quando comparada com a massa E. Assim como na massa esmaltada, a redução de porosidade causada pela diferença de pressões na compactação reduz as taxas de absorção e conseqüentemente parte da água aplicada permanece por mais tempo nas camadas superiores, causando uma maior expansão e conseqüentemente uma deformação maior em relação à amostra prensada com 35,5 MPa. No entanto, para o caso do porcelanato técnico, sua capacidade de expansão está mais relacionada com o preenchimento da porosidade por água do que com a característica de inchamento de suas matérias-primas, desta forma o mecanismo de percolação de água pelo seu meio é diferenciado em relação à massa E.

Para que ocorra uma deformação côncava maior é necessário que uma diferença de expansão ocorra entre as camadas inferiores e as demais, contando que as inferiores sejam as que mais se expandem. A massa T aparentemente favorece esse princípio, uma vez que a flecha de curvatura de suas amostras foram as maiores dentre todas as amostras avaliadas, -1,48 e -0,85 mm para as pressões de 35,5 e 49,9 MPa, correspondendo à 49% e 28% da espessura inicial. Isto acontece devido à dinâmica de umidificação nas intercadas da amostra T, ou seja, a água migra mais facilmente para as camadas inferiores expandindo-as, enquanto as camadas superiores, por não reterem água como o porcelanato esmaltado retraem-se, intensificando as tensões internas geradas.

Para resumir de forma prática a dinâmica de percolação da água, a figura 41 apresenta esquematicamente camadas individuais das placas cerâmicas e a influência da umidade em sua expansão por umidade, utilizando como exemplo o comportamento das amostras de 3mm.

Figura 41 - Representação esquemática de camadas individuais das amostras e a expansão causada pela dinâmica de percolação da água em função do tempo nas amostras de 3mm.



Fonte: Do Autor, 2017.

Durante a deformação convexa, a maior diferença entre as massas é a retenção de água que os materiais argilosos provocam e o inchamento que desenvolvem, sendo que para a massa E, essa expansão por umidade é maior. Na fase de equilíbrio, a massa de porcelanato esmaltado, mesmo com a retenção de água nas camadas, homogeneíza mais rapidamente que a massa T, por possuir as maiores taxas de absorção (tabela 13). No entanto, a massa T teoricamente não está perdendo volume considerável de sua umidade nas camadas superiores, e mesmo com velocidades de absorção mais baixas transporta a água de forma uniforme.

Na fase de deformação côncava, conforme demonstrado anteriormente, a curvatura é muito mais evidenciada com a massa T. O transporte de água pelos capilares de suas amostras segue em direção às regiões sem umidade, para que ocorra um equilíbrio por toda a placa. No entanto, como as camadas superiores estão perdendo água para o ambiente, enquanto as inferiores estão expandindo, a curvatura característica ocorre. Logo para a massa E este efeito é menos intenso, pois há maior retenção de água nas camadas superiores.

## 4.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para uma maior confiabilidade sobre a real influência das variáveis sobre os resultados dos ensaios e, conseqüentemente sobre os comportamentos, uma análise estatística foi realizada para os parâmetros de densidade aparente, porosidade, absorção de água em tempos definidos e por fim na curvatura das peças.

### 4.9.1 Densidade aparente

A tabela 16 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a densidade aparente. Ao analisa-la, observa-se uma grande confiabilidade dos resultados: o fator p para a pressão e espessura é de 0,0047 e 0,0198 respectivamente para a função linear, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 99,53% e 98,02%, estatisticamente adequada para a análise do efeito das variáveis do estudo sobre a densidade aparente das amostras. Os demais fatores não apresentaram confiabilidade estatística dos resultados.

Tabela 16 - Análise de variância para a densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ ).

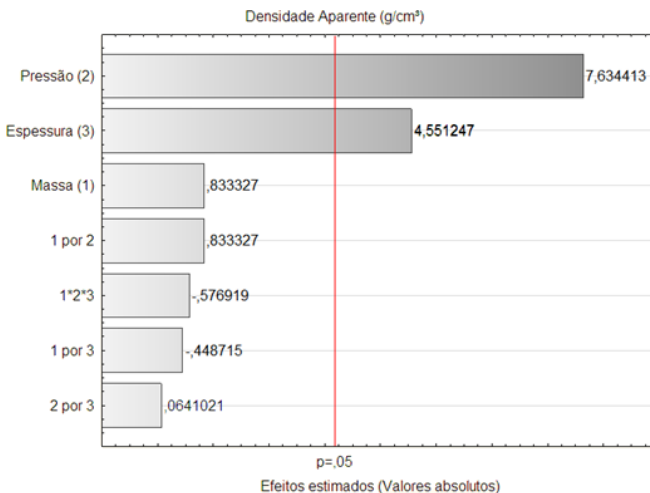
<b>Densidade Aparente (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>	<b>SQ</b>	<b>V</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
Massa	0,000084	1	0,000084	0,69443	0,4658
<b>Pressão</b>	<b>0,007092</b>	<b>1</b>	<b>0,007092</b>	<b>58,28426</b>	<b>0,0047</b>
<b>Espessura</b>	<b>0,002521</b>	<b>1</b>	<b>0,002521</b>	<b>20,71385</b>	<b>0,0198</b>
Mas. × Pres.	0,000084	1	0,000084	0,69443	0,4658
Mas. × Esp.	0,000025	1	0,000025	0,20134	0,6841
Pres. × Esp.	0,000000	1	0,000000	0,00411	0,9529
Mas. × Pres. × Esp.	0,000040	1	0,000040	0,33284	0,6044
Erro	0,000365	3	0,000122		
<b>SQ<sub>total</sub></b>	<b>0,010212</b>	<b>10</b>			

Onde: SQ= somas quadráticas; v= variância; MQ= médias quadráticas; F= probabilidade (fator de Fisher); e p= confiabilidade.

Fonte: Do Autor, 2017.

Para uma maior facilidade de visualizar e identificar as causas e seus efeitos, o diagrama de Pareto foi utilizado. Trata-se de um gráfico de barras que ordena a frequência com que ocorrem os eventos, onde valores positivos aumentam a propriedade em análise e valores negativos a diminuem. Percebe-se que os fatores pressão e espessura, ambos positivos, foram os únicos que apresentaram confiabilidade estatística para a densidade aparente ao nível de 95%. A figura 42 apresenta o diagrama de Pareto para a densidade aparente, onde mostra que quanto maior a pressão e espessura, maiores serão os valores de densidade aparente.

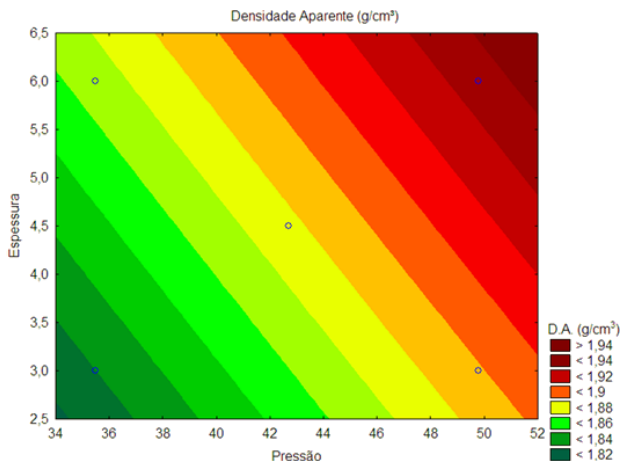
Figura 42 - Diagrama de Pareto para a densidade aparente.



Fonte: Do Autor, 2017.

Gráficos de superfície de resposta é uma ferramenta matemática muito útil para o estudo de otimização de processos nos quais se tem a influência de vários fatores (MYERS, MONTGOMERY e ANDERSON, 2009). A figura 43 apresenta o gráfico de superfície de resposta para a densidade aparente em função da pressão de compactação e espessura utilizada. Observa-se que a densidade aparente aumenta conforme se aumenta a pressão de compactação e a espessura da amostra. Cabe aqui salientar que esse comportamento ocorre também para a mistura das duas massas, ou seja, para o ponto central do estudo.

Figura 43 - Gráfico de superfície de resposta para a densidade aparente.



Fonte: Do Autor, 2017.

Conforme observa-se no gráfico de superfície de resposta, a medida que se aumenta a pressão de compactação e a espessura utilizada no estudo também aumenta-se a densidade aparente, fixando a massa do ponto central (1,5).

A equação 11 refere-se à regressão do modelo linear, o qual, melhor representou a densidade aparente para as amostras. Desta forma, em função dos coeficientes para as variáveis  $X_{(pressão)}$  e  $Y_{(espessura)}$ , percebe-se que a espessura tem maior efeito sobre a densidade das amostras, e ambas as variáveis têm efeito positivo sobre a densidade aparente, ou seja, aumentam seu valor (são positivas).

$$D.A. = 1,64 + 0,0042 \cdot X_{(pressão)} + 0,012 \cdot Y_{(espessura)} + 0,0097$$

(Equação 11)

#### 4.9.2 Porosidade Relativa

A tabela 17 apresenta a análise de variância para a porosidade relativa. O fator p para massa, pressão e espessura é de 0,001457; 0,004370 e 0,018007 respectivamente para a análise da função linear, indicando uma grande confiabilidade dos resultados obtidos de 99,85%; 99,56% e 98,20%. Os demais fatores não apresentaram confiabilidade estatística dos resultados ao nível de confiança 95%.

Tabela 17 - Análise de variância para porosidade relativa (%).

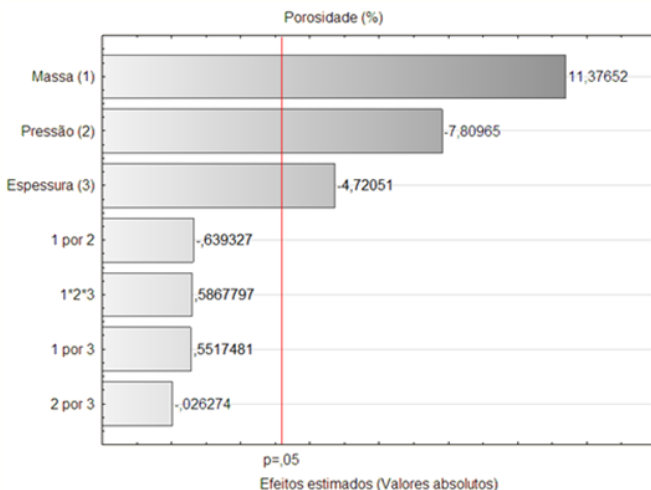
<b>Porosidade Relativa (%)</b>	<b>SQ</b>	<b>v</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>Massa</b>	<b>21,09251</b>	<b>1</b>	<b>21,09251</b>	<b>129,4252</b>	<b>0,001457</b>
<b>Pressão</b>	<b>9,93969</b>	<b>1</b>	<b>9,93969</b>	<b>60,9906</b>	<b>0,004370</b>
<b>Espessura</b>	<b>3,63151</b>	<b>1</b>	<b>3,63151</b>	<b>22,2832</b>	<b>0,018007</b>
Mas. × Pres.	0,06661	1	0,06661	0,4087	0,568081
Mas. × Esp.	0,04961	1	0,04961	0,3044	0,619560
Pres. × Esp.	0,00011	1	0,00011	0,0007	0,980689
Mas. × Pres. × Esp.	0,05611	1	0,005611	0,3443	0,598585
Erro	0,48891	3	0,16297		
<b>SQ<sub>total</sub></b>	<b>35,32507</b>	<b>10</b>			

Onde: SQ= somas quadráticas; v= variância; MQ= médias quadráticas; F= probabilidade (fator de Fisher); e p= confiabilidade.

Fonte: Do Autor, 2017.

A figura 44 apresenta o diagrama de Pareto para a porosidade relativa, onde mostra que a massa quanto mais “técnica”, ou seja, constituída de matérias primas características da composição de porcelanatos técnicos (menor quantidade de argilas, menor plasticidade, etc.), maiores serão os valores de porosidade. Enquanto que para a pressão de compactação e espessura, quanto menores os valores, maior será a porosidade.

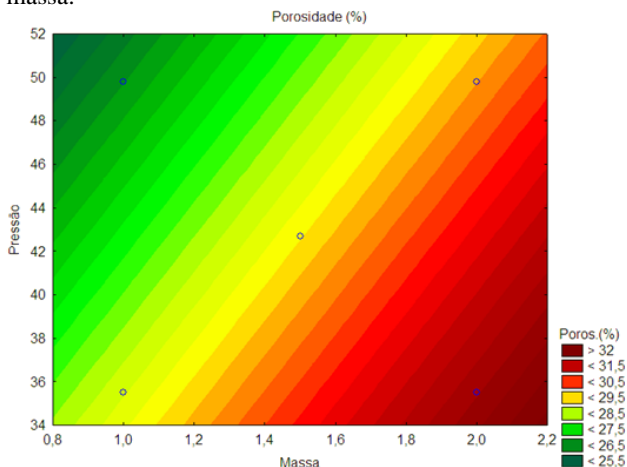
Figura 44 - Diagrama de Pareto para a porosidade relativa.



Fonte: Do Autor, 2017.

Devido a existência de 3 variáveis com elevada confiabilidade ( $p > 95\%$ ), três gráficos de superfície resposta para a porosidade foram necessários. Cada um dos gráficos relaciona duas variáveis em função de uma terceira também com alta confiabilidade. E estão apresentados nas figuras 45, 46 e 47.

Figura 45 - Gráfico de superfície de resposta para porosidade relativa, pressão x massa.



Fonte: Do Autor, 2017.

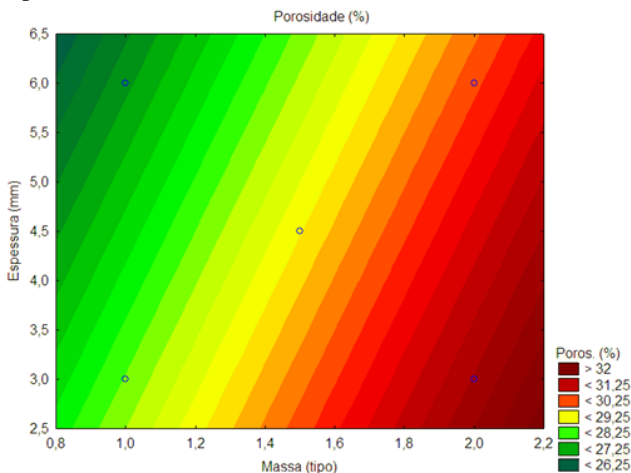


As equações 08, 09 e 10 referem-se à regressão do modelo linear, nos quais, melhor representou a porosidade aparente para as amostras segundo as variáveis de cada gráfico de superfície resposta apresentadas. Desta forma, em função dos coeficientes para as variáveis  $X_{(massa)}$  e  $Y_{(pressão)}$ , percebe-se que a massa tem maior efeito sobre a porosidade das amostras. Enquanto a variável massa (tendendo à porcelanato técnico) têm efeito positivo sobre a porosidade, a pressão tem efeito negativo, o que diminui o seu valor (em todas as demais análises, fixou-se a variável de comparação em seu ponto central, massa 1,5; espessura 4,5mm e pressão 42,7Mpa).

$$P.R.(a) = 33,0265 + 3,24 \cdot X_{(massa)} - 1,55 \cdot Y_{(pressão)} - 2,021$$

(Equação 12)

Figura 46 - Gráfico de superfície de resposta para porosidade relativa, espessura x massa.



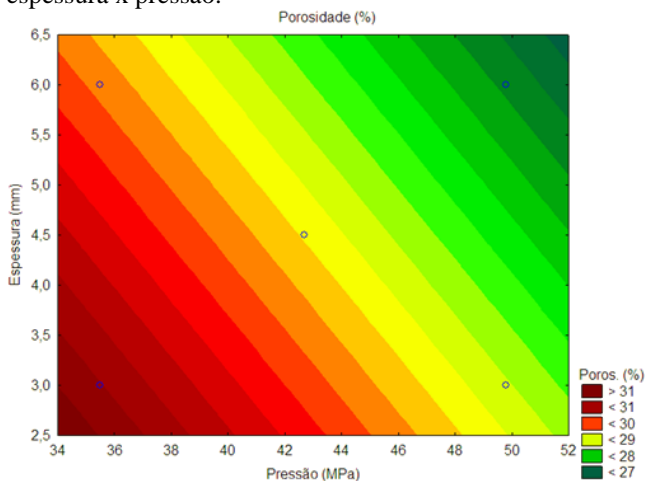
Fonte: Do Autor, 2017.

A massa continua a ter maior efeito positivo quando comparada com a variável espessura, que igualmente à variável pressão, tem efeito negativo.

$$P.R.(b) = 33,0265 + 3,2475 \cdot X_{(massa)} - 0,449 \cdot Y_{(espessura)} - 6,651$$

(Equação 13)

Figura 47 - Gráfico de superfície de resposta para porosidade relativa, espessura x pressão.



Fonte: Do Autor, 2017.

Observa-se que a pressão tem maior efeito sobre a porosidade, quando comparada com a espessura (sem a variável massa) e ambas as variáveis têm efeito negativo sobre a densidade aparente, ou seja, diminuem seu valor.

$$P.R. (c) = 33,0265 - 0,155 \cdot X_{(pressão)} - 0,449 \cdot Y_{(espessura)} + 4,871 \quad (\text{Equação 14})$$

### 4.9.3 Taxa de absorção de água

Para a análise estatística das taxas de absorção de água, três pontos foram escolhidos por representarem o início da absorção de água (2,5 segundos), o intervalo geral de inflexão das curvas de absorção (10 e 15 segundos), e por fim, no tempo onde as taxas de absorção de água mantiveram-se em um estado mais próximo da saturação (80 segundos).

#### 4.9.3.1 Absorção de água em 2,5 segundos

A tabela 18 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o tempo de 2,5 segundos. Ao analisa-lo, observa-se uma confiabilidade considerável para a variável massa e alta para a variável pressão, além de apresentar confiabilidade estatística para interação entre estas. O fator

p para a massa e pressão são de 0,1420 e 0,032155 respectivamente para a função linear, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 85,80%, 96,78% e para a interação 91,42%. Os demais fatores não apresentaram confiabilidade estatística dos resultados.

Tabela 18 - Análise de variância para absorção de água em 2,5 segundos ( $\text{g}/\text{m}^2$ ).

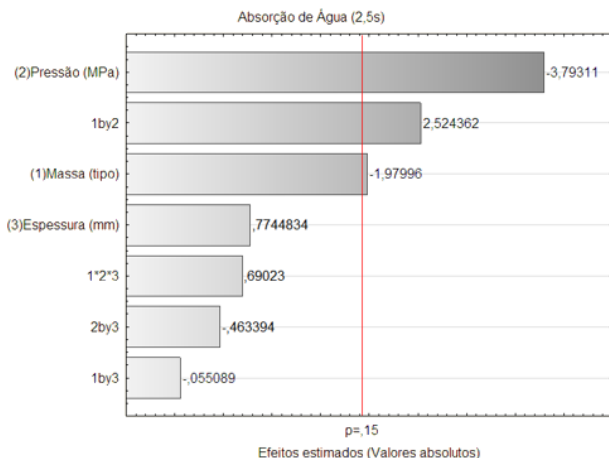
<b>Absorção de água (<math>\text{g}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b>SQ</b>	<b>v</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>Massa</b>	<b>466,651</b>	<b>1</b>	<b>466,651</b>	<b>3,92022</b>	<b>0,142064</b>
<b>Pressão</b>	<b>1712,668</b>	<b>1</b>	<b>1712,668</b>	<b>14,38771</b>	<b>0,032155</b>
Espessura	71,401	1	71,401	0,59982	0,495083
<b>Mas. × Pres.</b>	<b>758,551</b>	<b>1</b>	<b>758,551</b>	<b>6,37241</b>	<b>0,085847</b>
Mas. × Esp.	0,361	1	0,0361	0,00303	0,959531
Pres. × Esp.	25,711	1	25,561	0,21473	0,674631
Mas. × Pres. × Esp.	56,711	1	56,711	0,47642	0,539655
Erro	357,111	3	119,037		
<b>SQ<sub>total</sub></b>	<b>3449,016</b>	<b>10</b>			

Onde: SQ= somas quadráticas; v= variância; MQ= médias quadráticas; F= probabilidade (fator de Fisher); e p= confiabilidade.

Fonte: Do Autor, 2017.

A figura 48 apresenta o diagrama de Pareto para o tempo de 2,5 segundos, onde mostra que a pressão nestes momentos iniciais, quanto menor, maiores serão os valores de absorção. Para a variável massa, quanto mais tendendo as características de uma massa de porcelanato esmaltado, maior será a absorção. Ainda, é possível observar que há relevância para a interação entre essas duas variáveis.

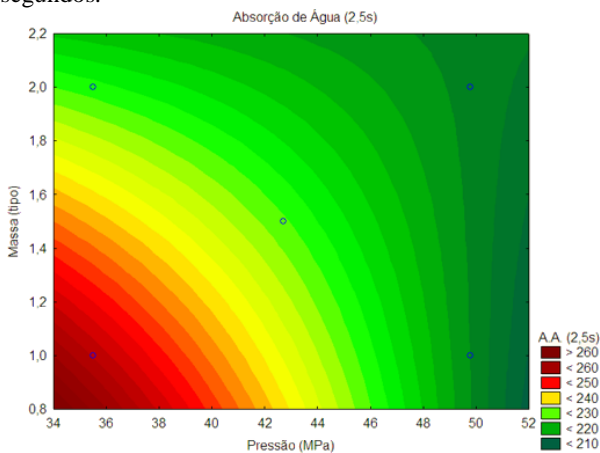
Figura 48 - Diagrama de Pareto para absorção de água em 2,5 segundos.



Fonte: Do Autor, 2017.

A figura 49 apresenta o gráfico de superfície de resposta para a absorção de água função da pressão de compactação e massa utilizada. Observa-se que a absorção aumenta devido a menor pressão de compactação e também pelas características da massa esmaltada. Este comportamento também serve para o ponto central de espessura.

Figura 49 - Gráfico de superfície de resposta para absorção de água em 2,5 segundos.



Fonte: Do Autor, 2017.

A equação 15 refere-se à regressão do modelo linear, segundo as variáveis do gráfico de superfície resposta, onde os coeficientes para as variáveis são  $X_{(pressão)}$  e  $Y_{(massa)}$ , mostram que a pressão tem maior efeito sobre absorção das amostras e a massa que com mais caráter de “esmaltada” têm efeito positivo sobre a absorção. A equação também apresenta as componentes de interação encontradas na análise de Pareto.

$$A.A. (2,5) = 330,089 - 34,877 \cdot Y_{(massa)} - 2,030 \cdot X_{(pressão)} + 0,489 \cdot X_{(pressão)} \cdot Y_{(massa)} - 21,459 \cdot 3 \cdot Y_{(massa)} - 0,911 \cdot 3 \cdot X_{(pressão)} + 0,496 \cdot Y_{(massa)} \cdot X_{(pressão)} \cdot 3 + 123,866$$

(Equação 15)

#### 4.9.3.2 Absorção de água em 10 e 15 segundos

A tabela 19 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o tempo de 10. Observa-se uma confiabilidade muito alta para as variáveis massa e pressão. O fator p para a massa e pressão em 10 segundos são de 0,0061 e 0,0019 respectivamente para a função linear, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 99,38% e 99,81%.

Tabela 19 - Análise de variância (ANOVA) para absorção de água em 10 segundos ( $g/cm^2$ ).

Absorção de água ( $g/cm^2$ )	SQ	v	MQ	F	p
<b>Massa</b>	<b>4617,61</b>	<b>1</b>	<b>4617,61</b>	<b>48,0047</b>	<b>0,006165</b>
<b>Pressão</b>	<b>10249,26</b>	<b>1</b>	<b>10249,26</b>	<b>106,5515</b>	<b>0,001939</b>
Espessura	414,72	1	414,72	4,3114	0,129447
Mas. × Pres.	176,72	1	176,72	1,8372	0,268300
Mas. × Esp.	114,00	1	114,00	1,1852	0,355938
Pres. × Esp.	14,05	1	14,05	0,1460	0,727838
Mas. × Pres. × Esp.	81,92	1	81,92	0,8516	0,424151
Erro	288,57	3	96,19		
<b>SQ<sub>total</sub></b>	<b>15956,85</b>	<b>10</b>			

Onde: SQ= somas quadráticas; v= variância; MQ= médias quadráticas; F= probabilidade (fator de Fisher); e p= confiabilidade.

Fonte: Do Autor, 2017.

A confiabilidade estatística se mantém muito semelhante para o tempo de 15 segundos. A tabela 20 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o tempo de 15 segundos. Observa-se uma confiabilidade muito alta para as variáveis massa e pressão. O fator p para a massa e pressão são de 0,000275 e 0,000152 respectivamente para a função linear, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 99,97% e 99,98%.

Tabela 20 - Análise de variância para absorção de água em 15 segundos ( $\text{g}/\text{m}^2$ ).

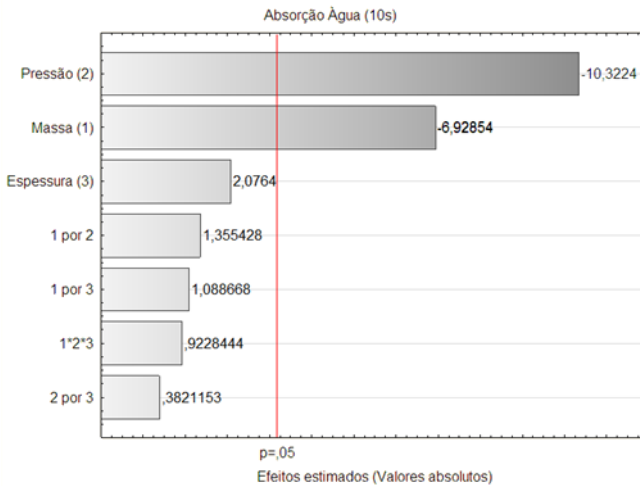
<b>Absorção de água (<math>\text{g}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b>SQ</b>	<b>v</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>Massa</b>	<b>11620,50</b>	<b>1</b>	<b>11620,50</b>	<b>398,6465</b>	<b>0,000275</b>
<b>Pressão</b>	<b>17277,06</b>	<b>1</b>	<b>17277,06</b>	<b>592,6972</b>	<b>0,000152</b>
Espessura	223,66	1	223,66	7,6728	0,069570
Mas. × Pres.	12,75	1	12,75	0,4374	0,555623
Mas. × Esp.	2,31	1	2,31	0,0793	0,796570
Pres. × Esp.	51,51	1	51,51	1,7671	0,275788
Mas. × Pres. × Esp.	136,95	1	136,95	4,6982	0,118732
Erro	87,45	3	29,15		
$SQ_{\text{total}}$	29412,20	10			

Onde: SQ= somas quadráticas; v= variância; MQ= médias quadráticas; F= probabilidade (fator de Fisher); e p= confiabilidade.

Fonte: Do Autor, 2017.

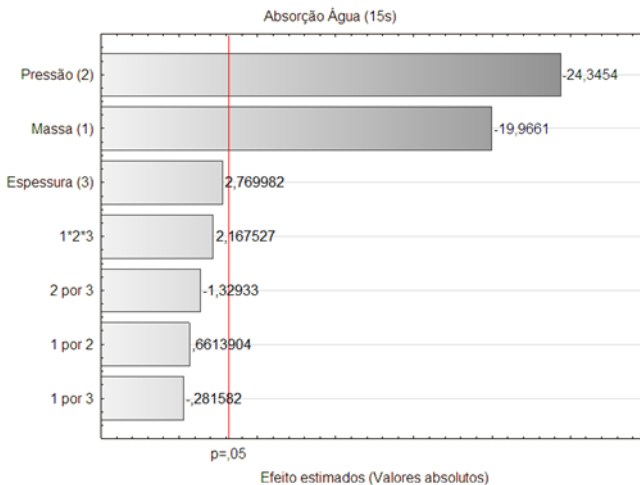
A figura 50 e 51 apresentam os diagramas de Pareto para os tempos de 10 e 15 segundos, onde mostram que a pressão e a massa, nos intervalos de maior inflexão, quanto menores, maiores serão os valores de absorção (menor valor para a variável massa indica a característica de massa esmaltada).

Figura 50 - Diagrama de Pareto para absorção de água em 10 segundos.



Fonte: Do autor, 2017.

Figura 51 - Diagrama de Pareto para absorção de água em 15 segundos.

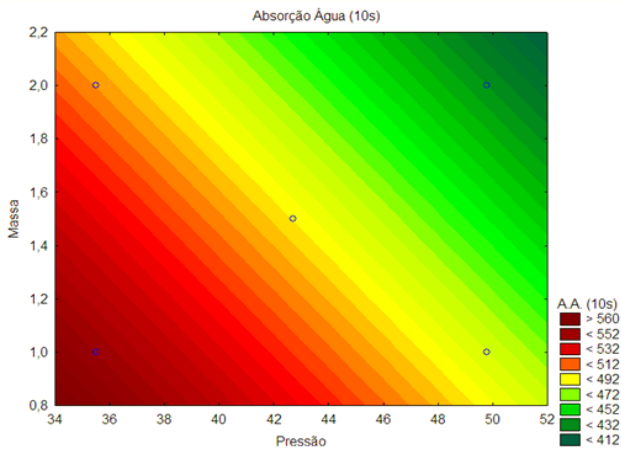


Fonte: Do autor, 2017.

As figuras 52 e 53 apresenta os gráficos de superfície de resposta para a absorção de água de 10 e 15 segundos em função da pressão de compactação e massa utilizada. Observa-se que a absorção aumenta

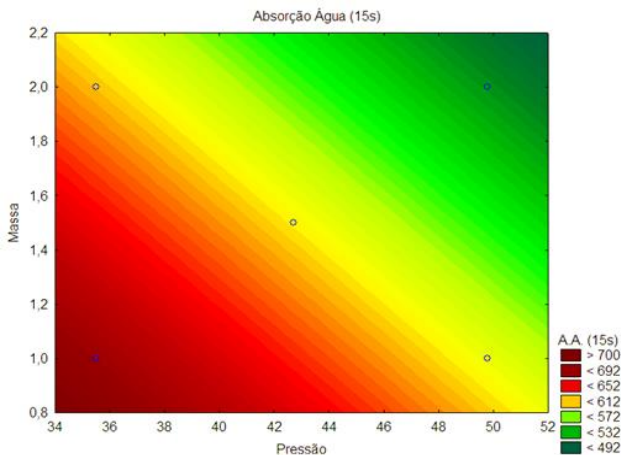
devido a menor pressão de compactação e também pelas características da massa esmaltada.

Figura 52- Gráfico de superfície de resposta para absorção de água em 10 segundos.



Fonte: Do autor, 2017.

Figura 53 - Gráfico de superfície de resposta para absorção de água em 15 segundos.



Fonte: Do autor, 2017

As equações 12 e 13 refere-se à regressão do modelo linear, segundo as variáveis de cada gráfico de superfície resposta apresentadas, onde os coeficientes para as variáveis são  $x_{(pressão)}$  e  $y_{(massa)}$ , percebe-se



que a pressão tem maior efeito sobre absorção das amostras e a massa que com mais caráter de “esmaltada” têm efeito positivo a absorção.

$$A.A. (10) = 755,904 - 48,05 \cdot Y_{(massa)} - 5,006 \cdot X_{(pressão)} + 21,6 \quad (\text{Equação 16})$$

$$A.A. (15) = 978,749 - 76,225 \cdot Y_{(massa)} - 6,499 \cdot X_{(pressão)} + 15,862 \quad (\text{Equação 17})$$

#### 4.9.3.3 Absorção de água em 80 segundos

A tabela 21 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o tempo de 80 segundos (saturação). Observa-se uma confiabilidade muito alta para a variável massa pressão, como nas apresentadas no intervalo de 10-15 segundos, além de apresentar também alta confiabilidade estatística para a espessura e para interação entre as duas primeiras. O fator p para a massa, pressão e espessura são de 0,0000220; 0,000071 e 0,007182 respectivamente para a função linear, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 99,99% para massa e pressão, 99,28% para espessura e para a interação 99,65%. Os demais fatores não apresentaram confiabilidade estatística dos resultados.

Tabela 21 - Análise de variância para absorção de água em 80 segundos ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ).

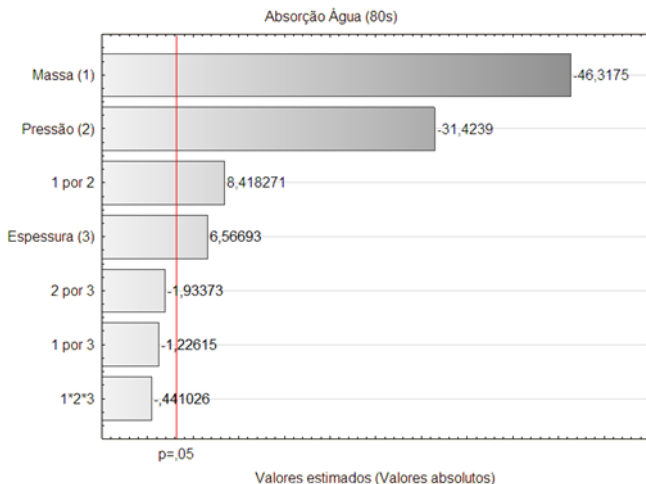
<b>Absorção de água (<math>\text{g}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b>SQ</b>	<b>v</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>Massa</b>	<b>114170,3</b>	<b>1</b>	<b>114170,3</b>	<b>2145,307</b>	<b>0,000022</b>
<b>Pressão</b>	<b>52551,4</b>	<b>1</b>	<b>52551,4</b>	<b>987,462</b>	<b>0,000071</b>
<b>Espessura</b>	<b>2295,0</b>	<b>1</b>	<b>2295,0</b>	<b>43,125</b>	<b>0,007182</b>
<b>Mas. × Pres.</b>	<b>3771,5</b>	<b>1</b>	<b>3771,5</b>	<b>70,867</b>	<b>0,003517</b>
Mas. × Esp.	80,0	1	80,0	1,503	0,307609
Pres. × Esp.	199,0	1	199,0	3,739	0,148622
Mas. × Pres. × Esp.	10,4	1	10,4	0,195	0,689042
Erro	159,7	3	53,2		
<b>SQ<sub>total</sub></b>	<b>173237,2</b>	<b>10</b>			

Onde: SQ= somas quadráticas; v= variância; MQ= médias quadráticas; F= probabilidade (fator de Fisher); e p= confiabilidade.

Fonte: Do Autor, 2017.

A figura 54 apresenta o diagrama de Pareto para o tempo de 80 segundos, onde mostra que massa (esmaltada) e pressão, nos intervalos finais, quanto menores, maiores serão os valores de absorção. Para a variável espessura, quanto mais espessa, maior será a absorção. Ainda, é possível observar que há relevância para a interação entre massa e pressão.

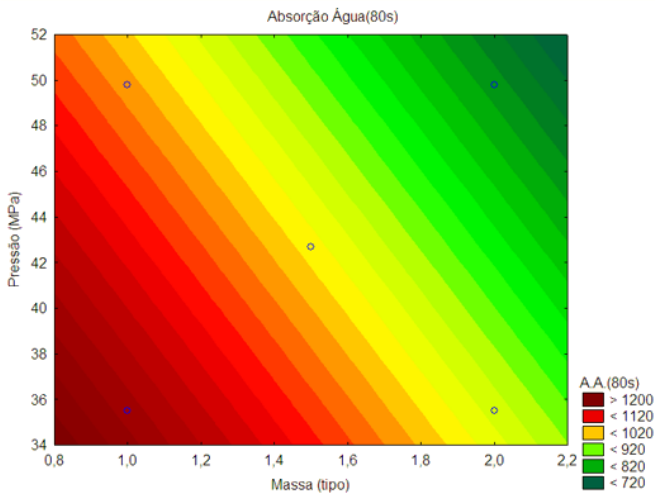
Figura 54 - Diagrama de Pareto para absorção de água em 80 segundos.



Fonte: Do autor, 2017.

Devido a existência de 3 variáveis com elevada confiabilidade ( $p > 95\%$ ), três gráficos de superfície resposta para a absorção de água em 80 segundos foram necessários. Cada um dos gráficos relaciona duas variáveis em função de uma terceira também com alta confiabilidade. Os gráficos de superfície resposta para esta propriedade estão apresentados nas figuras 55, 56 e 57.

Figura 55 - Gráfico de superfície de resposta para absorção de água em 80 segundos, massa x pressão.

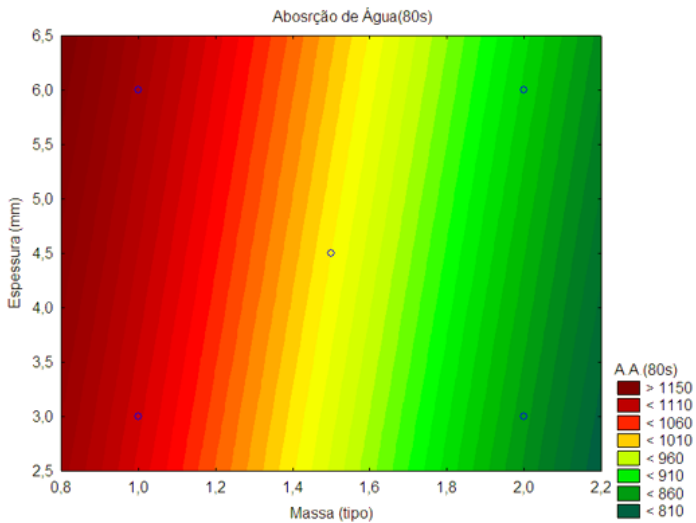


Fonte: Do autor, 2017.

As equações 14, 15 e 16 referem-se à regressão do modelo linear, nos quais, melhor representou a absorção de água para as amostras segundo as variáveis de cada gráfico de superfície resposta apresentadas. Desta forma, em função dos coeficientes para as variáveis  $X_{(massa)}$  e  $Y_{(pressão)}$ , percebe-se que a massa quanto menor (tendendo à porcelanato esmaltado) maior a absorção das amostras, o mesmo ocorre para a variável pressão (em todas as demais análises, fixou-se a variável de comparação em seu ponto central, massa 1,5; espessura 4,5mm e pressão 42,7Mpa).

$$A.A. 80a = 1781,313 - 238,925 \cdot X_{(massa)} - 11,355 \cdot Y_{(pressão)} + 50,812 \quad (\text{Equação 18})$$

Figura 56 - Gráfico de superfície de resposta para absorção de água em 80 segundos, massa x espessura.

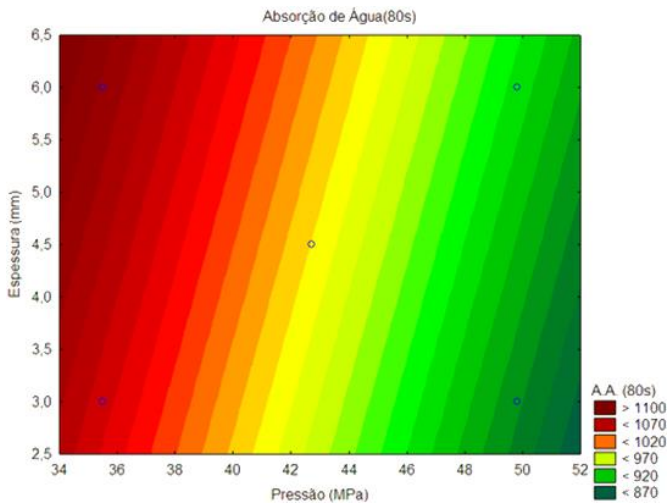


Fonte: Do autor, 2017.

A massa continua a ter efeito negativo (esfaltado) quando comparada com a variável espessura, que diferente da variável espessura, tem efeito positivo.

$$A.A. 80b = 1781,313 - 238,925 \cdot X(\text{massa}) + 11,291 \cdot Y(\text{espessura}) - 483,610 \quad (\text{Equação 19})$$

Figura 57 - Gráfico de superfície de resposta para absorção de água em 80 segundos, pressão x espessura.



Fonte: Do autor, 2017.

Observa-se que a pressão tem efeito negativo sobre a absorção enquanto a espessura possui efeito positivo na absorção em 80 segundos.

$$A.A. 80(c) = 1781,313 - 11,335 \cdot X_{(pressão)} + 11,291 \cdot Y_{(espessura)} - 358,387 \quad (\text{Equação 20})$$

#### 4.9.4 Curvatura

Para a análise estatística das curvas, três pontos foram escolhidos por representarem o início da curvatura (0,5 minutos), o intervalo geral de mudança entre a curvatura positiva e negativa (10 e 15 segundos), e por fim, no tempo onde as flechas de curvaturas atingiram um estado de maior estabilidade (120 minutos).

##### 4.9.4.1 Curvatura em 0,5 minutos

A tabela 22 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a curvatura tempo de 0,5 minutos. Observa-se uma confiabilidade muito alta para todas as variáveis, além de apresentar alta confiabilidade estatística também para as interações entre as massa x espessura e

pressão x espessura. O fator  $p$  para a massa, pressão e espessura são de 0,00100;0,038033 e 0,000027 respectivamente para a função linear, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 99,99% para massa e espessura, 96,20% para pressão e para as interações, 99,19% e 95,35 respectivamente. Os demais fatores não apresentaram confiabilidade estatística dos resultados.

Tabela 22 - Análise de variância para flecha de curvatura em 0,5 minutos (mm).

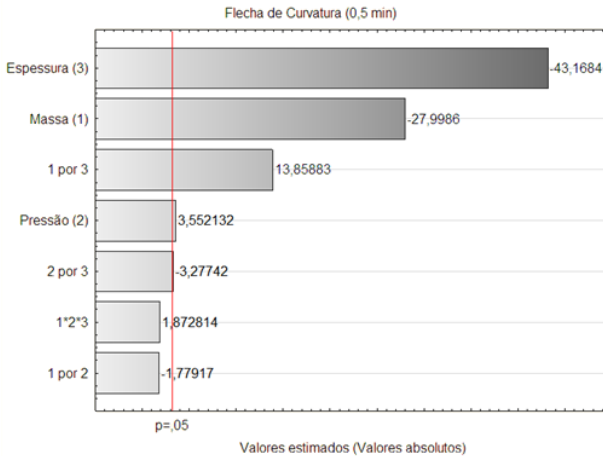
Curvatura (mm)	SQ	v	MQ	F	P
<b>Massa</b>	<b>4,47005</b>	<b>1</b>	<b>4,47005</b>	<b>783,920</b>	<b>0,000100</b>
<b>Pressão</b>	<b>0,07195</b>	<b>1</b>	<b>0,07195</b>	<b>12,616</b>	<b>0,038033</b>
<b>Espessura</b>	<b>10,62605</b>	<b>1</b>	<b>10,62605</b>	<b>1863,508</b>	<b>0,000027</b>
Mas. × Pres.	3771,5	1	0,01805	3,165	0,173261
<b>Mas. × Esp.</b>	<b>1,09520</b>	<b>1</b>	<b>1,09520</b>	<b>192,067</b>	<b>0,00813</b>
<b>Pres. × Esp.</b>	<b>0,06125</b>	<b>1</b>	<b>0,06125</b>	<b>10,742</b>	<b>0,046516</b>
Mas. × Pres. × Esp.	0,02000	1	0,0200	3,507	0,157813
Erro	0,01711	3	0,00570		
<b>SQ<sub>total</sub></b>	<b>16,37965</b>	<b>10</b>			

Onde: SQ= somas quadráticas; v= variância; MQ= médias quadráticas; F= probabilidade (fator de Fisher); e p= confiabilidade.

Fonte: Do Autor, 2017.

A figura 58 apresenta o diagrama de Pareto para o tempo de 0,5 minutos, onde mostra que a espessura e a massa, nos intervalos iniciais, quanto menores (massa esmaltada), maiores serão os valores da flecha de curvatura. Para a variável pressão, quanto maior, maior será a curvatura. Ainda, é possível observar que há relevância para as interações entre ambas as variáveis menos para massa x pressão.

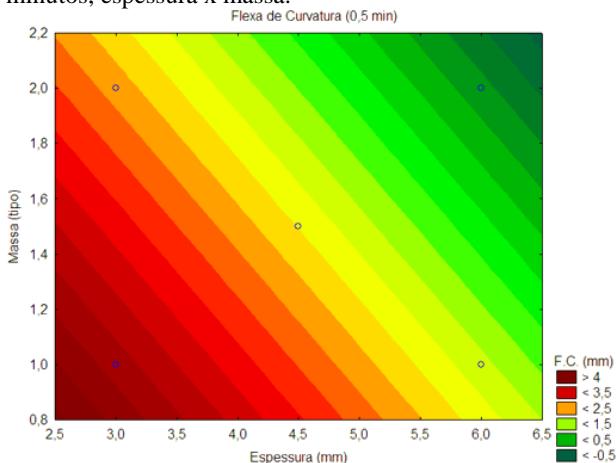
Figura 58 - Diagrama de Pareto para flecha de curvatura em 0,5 minutos.



Fonte: Do Autor, 2017.

Devido a existência de 3 variáveis com elevada confiabilidade ( $p > 95\%$ ), três gráficos de superfície resposta para a curvatura em 0,5 min foram necessários. Cada um dos gráficos relaciona duas variáveis em função de uma terceira também com alta confiabilidade. Os gráficos de superfície resposta para esta propriedade estão apresentados nas figuras 59, 60 e 61.

Figura 59- Gráfico de superfície de resposta para flecha de curvatura em 0,5 minutos, espessura x massa.



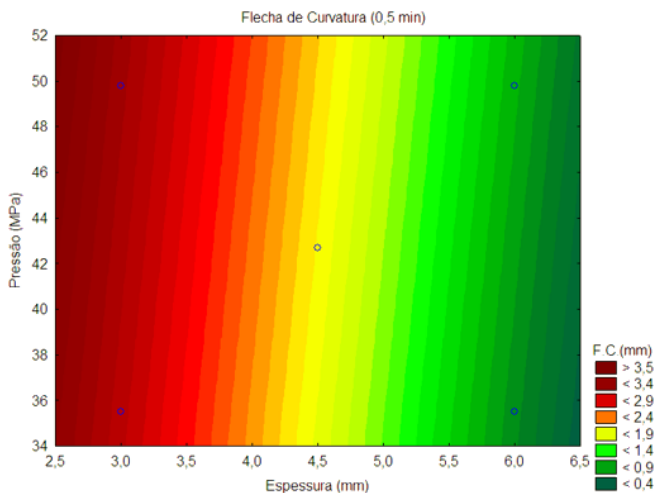
Fonte: Do Autor, 2017.

As equações 17, 18 e 19 referem-se à regressão do modelo linear, nos quais, melhor representou a flecha de curvatura para as amostras segundo as variáveis de cada gráfico de superfície resposta apresentadas. Desta forma, em função dos coeficientes, para as variáveis  $X_{(espessura)}$  e  $Y_{(massa)}$ , percebe-se que a massa quanto menor (tendendo à porcelanato esmaltado) maior a curvatura das amostras, o mesmo ocorre para a variável espessura.

$$C. 0,5(a) = 7,12 - 1,495 \cdot Y_{(massa)} - 0,768 \cdot X_{(espessura)} + 0,565$$

(Equação 21)

Figura 60 - Gráfico de superfície de resposta para flecha de curvatura em 0,5 minutos, espessura x pressão.



Fonte: Do Autor, 2017.

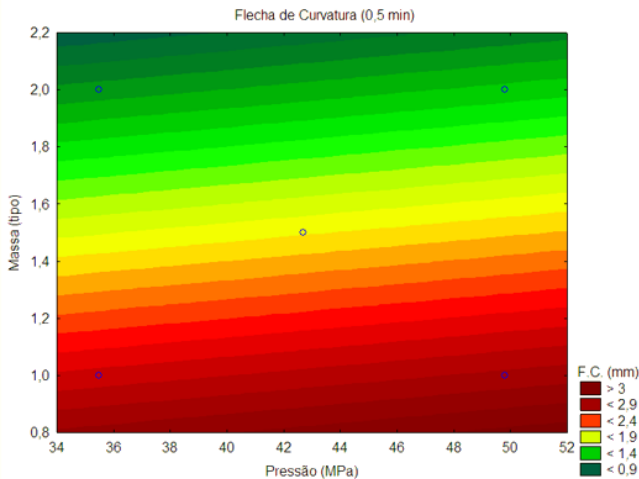
A espessura continua a ter efeito negativo quando estudada com a variável pressão, que diferente da variável espessura, tem efeito positivo.

$$C. 0,5(b) = 7,12 + 0,132 \cdot Y_{(pressão)} - 0,768 \cdot X_{(espessura)} - 2,242$$

(Equação 22)



Figura 61- Gráfico de superfície de resposta para flecha de curvatura em 0,5 minutos, pressão x massa.



Fonte: Do Autor, 2017.

Observa-se que a pressão tem efeito positivo sobre curvatura aos 0,5 minutos, enquanto a massa possui efeito negativo (quando tende à esmaltada) nesta propriedade.

$$C. 0,5(c) = 7,12 - 1,495 - 1,495 \cdot Y_{(massa)} + 0,0013 \cdot X_{(pressão)} - 3,457 \quad (\text{Equação 23})$$

#### 4.9.4.2 Curvatura em 10 minutos

A tabela 23 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a curvatura no tempo de 10 minutos. Observa-se uma confiabilidade considerável, maior que 85%. O fator p para a espessura em 10 minutos é de 0,1016 para a função linear, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 89,84%.

Tabela 23 - Análise de variância para flecha de curvatura em 10 minutos (mm).

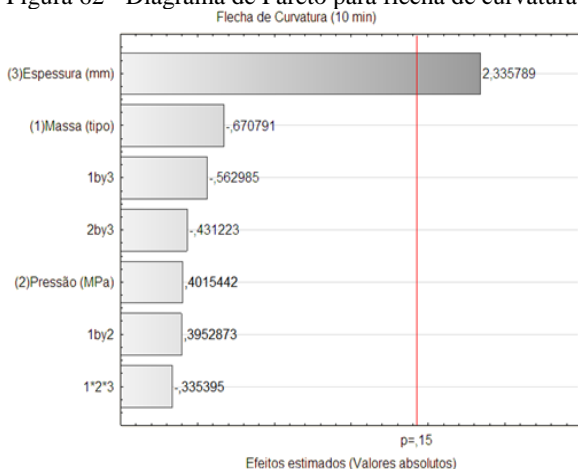
Curvatura (mm)	SQ	v	MQ	F	p
Massa	0,156800	1	0,156800	0,449960	0,550378
Pressão	0,056187	1	0,056187	0,161238	0,714912
<b>Espessura</b>	<b>1,901250</b>	<b>1</b>	<b>1,901250</b>	<b>5,455909</b>	<b>0,101610</b>
Mas. × Pres.	0,054450	1	0,054450	0,156252	0,719061
Mas. × Esp.	0,110450	1	0,110450	0,316952	0,612777
Pres. × Esp.	0,064800	1	0,064800	0,185953	0,695415
Mas. × Pres. × Esp.	0,039200	1	0,039200	0,112490	0,759412
Erro	1,045426	3	0,348475		
SQ <sub>total</sub>	3,428564	1 0			

Onde: SQ= somas quadráticas; v= variância; MQ= médias quadráticas; F= probabilidade (fator de Fisher); e p= confiabilidade.

Fonte: Do Autor, 2017.

A figura 62 apresenta o diagrama de Pareto para o tempo de 10 minutos, onde mostra que a espessura no intervalo intermediário, é a única variável que possui significância, para o grau de confiabilidade de 85%.

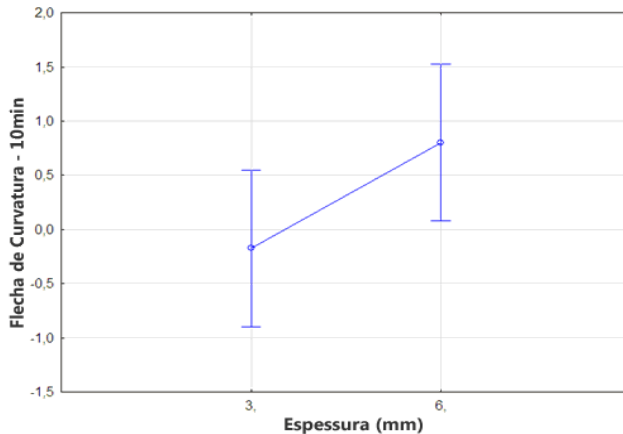
Figura 62 - Diagrama de Pareto para flecha de curvatura em 10 minutos.



Fonte: Do autor, 2017.

Entretanto, quando uma única variável é significativa o gráfico de superfície resposta não deve ser utilizado (sem relação entre duas variáveis significantes). Para estes casos, é indicado utilizar um gráfico de médias simples, como o apresentado na figura 63.

Figura 63- Gráfico de médias simples. Espessuras x flecha de curvatura em 10 minutos.



Fonte: Do autor, 2017.

Entretanto a espessura, mesmo sendo a variável com maior confiabilidade, não apresentou significância estatística para descrever a propriedade (desvios se sobrepõem). Isto pode ser explicado pela grande faixa transicional das amostras entre suas curvaturas do tipo convexa e côncavas.

#### 4.9.4.2 Curvatura em 120 minutos

A tabela 24 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o tempo de 120 minutos. Observa-se uma confiabilidade considerável para a variável massa, espessura e interação entre ambas. O fator p para a massa e espessura são de 0,1403 e 0,0709 respectivamente para a função linear, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 85,97%, 92,90% respectivamente e para a interação 87,41%.

Tabela 24- Análise de variância para flecha de curvatura em 120 minutos (mm).

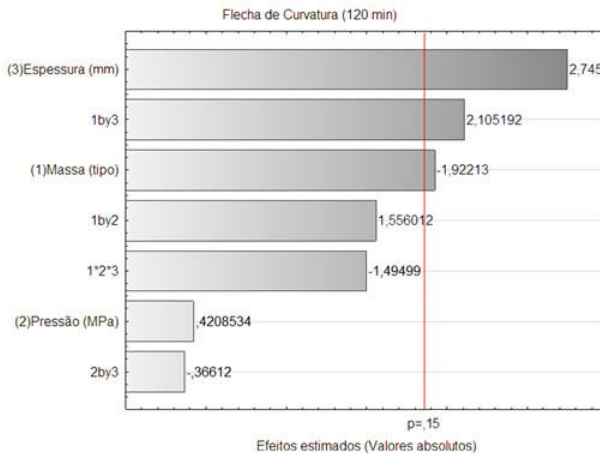
<b>Curvatura (mm)</b>	<b>SQ</b>	<b>v</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>Massa</b>	<b>0,198450</b>	<b>1</b>	<b>0,198450</b>	<b>3,694592</b>	<b>0,140322</b>
Pressão	0,009514	1	0,009514	0,177118	0,702193
<b>Espessura</b>	<b>0,405000</b>	<b>1</b>	<b>0,405000</b>	<b>7,539984</b>	<b>0,070986</b>
Mas. × Pres.	0,130050	1	0,130050	2,421173	0,217561
<b>Mas. × Esp.</b>	<b>0,238050</b>	<b>1</b>	<b>0,238050</b>	<b>4,421835</b>	<b>0,125941</b>
Pres. × Esp.	0,007200	1	0,007200	0,134044	0,738571
Mas. × Pres.× Esp.	0,120050	1	1,120050	2,235000	0,231789
Erro	0,161141	3	0,053714		
<b>SQ<sub>total</sub></b>	<b>1,269455</b>	<b>10</b>			

Onde: SQ= somas quadráticas; v= variância; MQ= médias quadráticas; F= probabilidade (fator de Fisher); e p= confiabilidade.

Fonte: Do Autor, 2017.

A figura 64 apresenta o diagrama de Pareto para o tempo de 120 minutos, onde mostra que, nos patamares de estabilidade, a espessura quanto maior, mais tendendo a 0 será a flecha de deformação (devido a curvatura que nesta fase é côncava). Para a variável massa é o inverso, quanto mais tendendo as características de uma massa de porcelanato esmaltado (valores negativos no Pareto), maior será o valor da flecha (quando em escala absoluta este valor tende a 0). Ainda, é possível observar que há relevância para a interação entre essas duas variáveis.

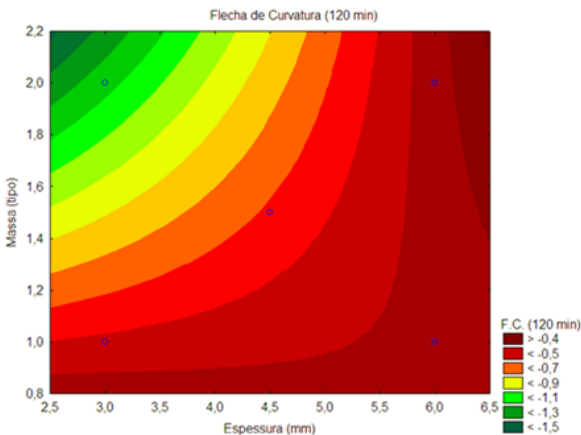
Figura 64- Diagrama de Pareto para flecha de curvatura em 120 minutos.



Fonte: Do autor, 2017.

A figura 65 apresenta o gráfico de superfície de resposta para a flecha de curvatura em função da espessura e massa utilizada. Observa-se que flecha é maior (tendendo a 0) devido a maior espessura e também quando a massa possui características do porcelanato esmaltado deste estudo. Lembrando que este comportamento também serve para o ponto centrais.

Figura 65- Gráfico de superfície de resposta para flecha de curvatura em 120 minutos.



Fonte: Do autor, 2017.

A equação 24 refere-se à regressão do modelo linear, segundo as variáveis do gráfico de superfície resposta, onde os coeficientes para as variáveis são  $x_{(espessura)}$  e  $y_{(massa)}$ , mostram que a espessura quanto maior, maiores os valores de flecha das amostras e a massa que, quanto mais caráter de “esmaltada” (1), menor o efeito de curvatura final da placa. A equação também apresenta os componentes de interação encontradas na análise de Pareto.

$$C. I20 = 8,781 - 7,255 \cdot Y_{(massa)} - 1,537 \cdot X_{(espessura)} + 0,138 \cdot 42,663 \cdot Y_{(massa)} + 1,204 \cdot X_{(espessura)} \cdot Y_{(massa)} + 0,314 \cdot 42,663 \cdot X_{(pressão)} - 0,022 \cdot Y_{(massa)} \cdot X_{(pressão)} \cdot 42,663 - 8,118$$

(Equação 24)

## 5 CONCLUSÃO

O desenvolvimento de curvaturas ao longo do tempo pode ocasionar alguns efeitos indesejados. Em uma primeira etapa são geradas as curvaturas convexas, que podem ocasionar problemas durante a decoração, tanto em métodos tradicionais, quanto nas atuais impressoras jato de tinta, além de serem muitas vezes, responsáveis pela origem de trincas. Em uma segunda fase, há o surgimento das curvaturas côncavas, que além de interferirem na decoração, estão envolvidas em outras etapas como: transporte, armazenamento e até mesmo durante a queima e quanto mais intensas, maiores serão as ocorrências de problemas.

Além da influência da quantidade de água absorvida pelas placas, outras variáveis são importantes para o efeito de deformação. Neste estudo o tipo de massa da massa foi a variável que mais alterou o comportamento de deformação. A variável espessura também foi responsável pelas diferenças na amplitude das flechas de deformação, pois sabe-se que placas muito finas, tendem a se deformar mais devido à relação área  $\times$  espessura. A com menor influência foi a pressão de compactação, que está muito relacionada a porosidade dos corpos-de-prova.

As matérias-primas que constituem as massas afetam os materiais compactados, alterando as taxas de absorção devido à característica de absorção de água em sua estrutura, sendo as massas com percentual maior de argilas, as que absorvem água mais rapidamente. A variável pressão de compactação também altera o comportamento de absorção, pois ela está diretamente relacionada com a porosidade, que por sua vez, altera a dinâmica de absorção. Massas menos compactadas possuem maior porosidade e por isso absorvem água com mais velocidade. A espessura influencia de forma muito tênue a absorção, pois ela não tem relação direta com a absorção de água em si, sendo que a significância associada a esta variável se dá praticamente pela alteração que ela causa na densidade aparente.

As variações no formato convexo e côncavo das placas estão relacionadas com as taxas de absorção causadas pelas massas e porosidade de forma condicional. Percebeu-se que existem dois mecanismos distintos que influenciam a absorção: um relacionado à composição e outro à porosidade do material. Para a deformação convexa, quando se analisam as composições de forma isolada, percebe-se que massas com maior percentual de argilas aumentam as taxas de absorção e a deformação acompanha este incremento, ou seja, a flecha é

mais intensa quanto maior for a absorção. Porém, a taxa de absorção também é influenciada pela pressão de compactação, que analisada de forma isolada, demonstrou ser inversamente proporcional à absorção, ou seja, quanto mais compactada, menor a absorção, porém maior a curvatura.

Para a curvatura côncava aparentemente há influência mútua entre massa e porosidade. Massas menos plásticas, que apresentam menores taxas de absorção, quando compactadas sob pressões menores, desenvolvem uma estrutura porosa com menor interação com a água. Desta forma, a umidade flui mais livremente, acelerando a migração para as camadas não úmidas sem a interferência da retenção de água de materiais argilosos. Assim, uma maior velocidade de absorção conciliada a uma massa com menor plasticidade resulta nas deformações côncavas mais intensas.

Os problemas industriais causados por hidro deformação podem ser minimizados uma vez que se compreenda melhor como o processo afeta as variáveis envolvidas. Além disso, é necessário antes de tudo conhecer a composição do material da massa e para qual tipologia de produto ele será processado e classificado, como por exemplo, produtos esmaltados, polidos, *in natura* etc. Sabendo que a esmaltação pode ser um limitante devido à curvatura pode-se projetar produtos com esmaltes e/ou engobes com menor quantidade de água, ou utilizando-os com uma menor camada final. Ajustar a composição, para minimizar os efeitos indesejáveis específicos das fases de deformação convexa e côncava, requer também um estudo específico no projeto, não somente no entendimento do inchamento das matérias-primas, mas também do grau de compactação das placas, uma vez que estas variáveis se relacionam e são responsáveis por promoverem deformações mais acentuadas nas diferentes fases de deformação. Quando o projeto envolve espessura, deve-se ter um cuidado ainda maior quando deseja-se trabalhar com esmaltes aquosos, pois a curvatura é de fato a variável mais significativa para a intensidade das flechas de curvatura. Além do próprio esmalte, neste caso, deve-se avaliar como a massa e a compactação alteram as fases côncava e convexa respectivamente e otimizar o relacionamento das variáveis para promover o menor efeito possível.

Como sugestão para trabalhos futuros:

- a) Seguir a metodologia de ensaios utilizada, porém aprimorando a técnica com equipamentos mais sofisticados como por exemplo: método steger
- b) Aprimorar o entendimento sobre o fenômeno de transporte de água em meios porosos;



- c) Realizar o estudo em escala mais próxima à industrial;
- d) Modelamento do comportamento de deformação e absorção de água utilizando as variáveis deste estudo.



## REFERÊNCIAS

ALVES, D.B., **Influência dos tratamentos de dispersão de amostras na análise dos argilominerais por difração de raio x. Aplicação nos folhelhos cretáceos do flanco noroeste da bacia da foz do Amazonas.** Rio de Janeiro, 1990, 437p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

AMORIM, C.L.G. **Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raios x.** Rio de Janeiro 2009. 141p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciência Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.

AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. 2006. Estudo comparativo entre Variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista. **Revista Matéria**, v.11: 30-40. 2006.

AMORÓS ALBERO, J.L. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde. **Cerâmica Industrial**, vol. 5 (5) Set/Out, p.23-28. 2000.

AMORÓS ALBERO, J.L. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte II: A Compactação. **Cerâmica Industrial**, vol. 5 (6) Nov/Dez, p.14-20. 2000.

ARANTES, F. J. S. et al. O manchamento e a porosidade fechada do porcelanato. **Cerâmica Industrial**, [s.i], v. 6, n. 3, p.18-25, 2001.

ASKELAND & PHULE, P.P. **Ciência e Engenharia dos Materiais.** São Paulo: CENGAGE, 2008. 616p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13818.** Placas Cerâmicas para Revestimento: Especificação e métodos de ensaio. 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 15463:** Placas Cerâmicas para Revestimento – Porcelanato. 2007.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICAS PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E

CONGÊNERES. **ANFACER**. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br/#!produto/c137p>>. Acesso em: 20 de Nov. de 2015.

BARBA, Antonio. **Materias primas para la fabricaci3n de soportes de baldosas cer3micas**. Espanha: ITC, 1997. 291 p.

BARBOSA, D.S. **Controle do Tamanho Final de Porcelanatos: Modelagem e Simula3n das Etapas de Prensagem e Secagem**. 2011. 174 p. Tese (Doutorado) - Programa de P3s-Gradua3n em Ci4ncia e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina. Florian3polis. Santa Catarina. 2011.

BERTO, A.M. Adequa3n das Propriedades de Tintas e Esmaltes aos Sistemas de Aplica3n e T4cnicas Decorativas. Parte I: Esmalta3n. **Cer3mica Industrial**, vol 5. Set/Out. p. 11-18, 2000.

BEUSELINCK, L.; GOVERS, G.; POESEN, J.; DEGRAER, G.; FROYEN. Grain-size analysis by laser diffractometry: comparison with the sieve-pipette method. **Catena**. n3 32, 1998. pp. 193-208

BIRCK, A. e MARTINS, C. **Fatorial 2<sup>k</sup>**. 2016, Disponível em: <[http://euler.mat.ufrgs.br/~camey/mat02014/cecilia&alan/ceciealan\\_01.ppt](http://euler.mat.ufrgs.br/~camey/mat02014/cecilia&alan/ceciealan_01.ppt)> Acesso em: 23 Jul. de 2016.

BOIX, J; AGUILELLA, M; LLORENS, D; CANTAVELLA, V e MILI3N, J. Estudo da Distribu3n da Quantidade Esmalte em Sistemas de Aplica3n por Campana. **Cer3mica Industrial**, vol 18 (1). Jan/Fev. p. 12-17, 2013.

BRINDLEY, G. W; BROWN, G. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. Mineralogical Society, London, 1980, 495p.

CALLISTER J3NIOR, William D. **Ci4ncia e Engenharia de Materiais: Uma Introdu3n**. 5.ed Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p

CHEN, Y. et al. Preparation and characterization of red porcelain tiles with hematite tailings. **Construction And Building Materials**, China, v. 38, p.1083-1088, 2013.

CONSERVA, L.R.S. et al. Pyroplastic deformation os porcelain stoneware tiles: Wet vs. dry processing. **Journal of the European Ceramic Society**. p2-10. 2016.

CONSTANTINO, D. R. P. **Desenvolvimento de um Protótipo para Determinar o Índice de Plasticidade por Força de Indentação**. Trabalho de conclusão de curso, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense - Unesc, 2007. 79p.

DE NONI JUNIOR, A. **Estudo das Propriedades Mecânicas de Porcelanato através de Tensões Residuais Microscópicas e Macroscópicas Durante a Etapa de Resfriamento do Ciclo de Queima**. 2007. 125 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. Santa Catarina. 2007.

ELYSEU, F. **Desenvolvimento de Cerâmica Vermelha por Monoqueima Rápida a partir de Massas Compostas por Argilominerais**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense - Unesc, 2014, 126p.

GALDAMÉZ, E.V.C. **Aplicação das Técnicas de Planejamento e Análise de Experimentos na Melhoria da Qualidade de um Processo de Fabricação de Produtos Plásticos**. 2002. 133 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, São Paulo, 2002.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. Second edition. New York: McGraw-Hill Co, 1968, 596p

HELENE, P.R.L. Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado. Tese (livre docência). Escola Politécnica de São Paulo. Universidade de São Paulo, 1993, 231p.

INTERNATIONAL ORGANIZATIONFOR STANDARDIZATION - **ISO 13006**: Ceramic Tiles – Definitions, Classification, Characteristics and Marking. 1998.

INNOCENTINI, M.D.M.; SEPULVEDA, P. ;ORTEGA,F. **Permeability of Cellular Ceramics: Structure, Properties and Applications**. Wiley-VCH Weinheim –Germany. 2005. 313p.

JUNIOR, A.D.N. **Estudo das propriedades mecânicas de porcelanato através da avaliação de tensões residuais microscópicas e macroscópicas originadas durante a etapa de resfriamento do ciclo de queima**. Florianópolis 2007. 125 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina.

JURAN, J.M.; GRZYNA JR., F.M. e BINGHAM JR., R.S (1951) **Quality Control Handbook**. 3.ed. NewYork, McGraw-Hill. Cap.27, p.1-49.

LIU, Xunliang et al. Liquid water transport characteristics of porous diffusion media in polymer electrolyte membrane fuel cells: A review. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 299, p.85-96, dez. 2015.

MARTYS, N.S.; FERRAIS,C.F. **Capillary transport in mortars and concrete**. Cement and Concrete Research, 1997. p. 747-760.

MENEZES, R.R.; SEGADÃES, A.M.; FERREIRA, H.S. e FERREIRA, H.C. Análise da expansão por umidade e absorção de água nos pisos comerciais em relação à composição química e à quantidade estimada de fase vítrea. **Cerâmica**. vol. 49. p72-81. 2003.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. 3rd Ed. New York: Wiley, 2009.

NEGRE, F. e SANCHEZ, E. **Avanços no Processo de Pós Atomizados para a Fabricação de Revestimentos Cerâmicos**. Ceramica Industrial, vol. 3 (1/2) Janeiro, 1998, 22-28p.

NETO, J.B.R. **Mecanismos de Defloculação de Suspensões Coloidais de Argila**. 1999. 155 p . Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

OLIVEIRA, A.P.N. **Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos**. Cerâmica Industrial, 2000, 5, 37-47.

OLIVEIRA, I.R. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo arte, 2000. 195 p.

OLIVEIRA, L.C. (1999). **Uso integrado do método QFD e de técnicas estatísticas de planejamento e análise de experimentos na etapa do projeto do produto e do processo**. Belo Horizonte. 270p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais.

ORTIGOSA, L.A. **Redução de perdas no processo de produção de uma indústria cerâmica**. 2006. 131 p. Monografia (Graduação em Engenharia de Produção) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

PASCOA, L. S. N.. **Índice de secagem como parâmetro em serviço dos rebocos aplicados em paredes exteriores**. 2012. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Técnico Lisboa, Lisboa, 2012

PÉREZ, J.M. e ROMERO, M. Microstructure and Technological Properties of Porcelain Stoneware Tiles Moulded at Different Pressures and Thicknesses. **Ceramics International**, vol.40, 2014, p1365–1377.

PETERSON, M.; BERNARDIN, A.M.; KUHNEN, N.C. e RIELLA, H.G. Evaluation of the steger method in the determination of ceramic-glaze join. **Materials, Science & Engineering A** vol.466, 2007, p183–186.

PRADO, A.C.A.; ZANARDO, A.; MENEGAZZO, A.P.M. e MORENO, M.M.T. Influência da distribuição granulométrica na estabilidade dimensional de placas cerâmicas de base vermelha. **Cerâmica**, vol. 54, p. 466-471. 2008.

REED, J.S. **Principles of Ceramics Processing**. College of Ceramics, Alfred University. Alfred, New York: Wiley-Interscience; Edição: 2. 1995. 688p.

RIELLA, H.G.; FRANJNDLICH, E.U. de C. e DURAZZO, M. Caracterização e Utilização de Fundentes em Massas Cerâmicas. **Cerâmica Industrial**, vol. 7 (3) Mai/Jun. p33-36. 2002.

RODRIGO. J.L; SANMIGUEL, F.; ROIG, H.; AMORÓS, J.L.; MORENO, A. e GIMÉNEZ, S. **Studio del origen y variables de las que depende el retirado em baldosas ceramicas de monococcion para pavimento y monococcion porosa.** 1994, 20p.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas.** 2.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1998. 2 v.

SCHEIDEGGER, A.E. *The Physics of Flow Through Porous Media.* University of Toronto Press, Toronto, 1974.

SENTONE, D. T.. **Desenvolvimento de método para medida de permeabilidade superficial de revestimentos de argamassa.** 2011. 139 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Construção Civil e Urbana, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Sao Paulo, 2011.

SELLI, N.T. Development of anorthite based White porcelain stoneware tile compositions. **Ceramics International**, v.41. p.7790-7795. 2015.

SILVA, A.L.; FELTRIN, J.; DAL BÓ, M.; BERNARDIN, A.M. e HOTZA, D. **Effect of reduction of thickness on microstructure and properties of porcelain stoneware tiles.** *Ceramics International*, Vol. 40, Issue 9, Part B, Nov. 2014, 14693-14699.

SOUSA, D.A. **Determinação de Tensões Residuais em Materiais Metálicos por meio de Ensaio de Dureza.** 2012. 140 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de São João Del-Rei, Minas Gerais.

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry.** Academic Press, London, 1990.

VIEIRA, A.W. **Métodos para Determinação da Absorção de Água em Placas Cerâmicas.** 2016, 59 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação EM Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, Santa Catarina. 2016.



**VIVONA, D. e PICCININI, F.** Espessuras Reduzidas para Grandes Formatos Eco-Eficientes. **Cerâmica Industrial**, vol. 14 (4). Jul/Ago, 2009. p.7-9.

WELTY, WICKS, WILSON e RORRER. **Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer**. 5ª Ed. 729p. 2000.

ZANARDO, G.B.; BERTAN, F.M. e MONTEDO, O.R.K. **Desenvolvimento de Esmalte Brillhante para Porcelanato**. **Cerâmica Industrial**, 15 (4) Julho/Agosto, 2010, 20-24p.