

# Estudo do processo de têmpera química em porcelanatos industriais visando o incremento de propriedades mecânicas e a redução de espessura

## (Study of the chemical tempering process in industrial porcelain tiles aiming to enhance mechanical properties and reduce thickness)

*Bruna Nascimento de Souza<sup>1</sup>, Marcelo Dal Bó<sup>2\*</sup>, Ângela Waterkemper<sup>3</sup>, Sérgio Ruzza<sup>3</sup>, Dachamir Hotza<sup>1</sup>, Márcio Celso Fredel<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus Trindade, 88040-900 Florianópolis, SC, Brasil

<sup>2</sup> Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC), Campus Criciúma, 88813-600 Criciúma, SC, Brasil

<sup>3</sup> Eliane Revestimentos Cerâmicos, 88845-000 Cocal do Sul, SC, Brasil

### Resumo

Este trabalho estuda o incremento da resistência mecânica à flexão e força de ruptura de porcelanatos através da têmpera química. A troca catiônica resulta em tensões residuais de compressão na superfície do material. Foram selecionados porcelanatos técnicos (60×60 cm) com 100%, 90% e 77% da espessura padrão. Os porcelanatos foram prensados, secos e sinterizados em forno industrial. O processo de têmpera química foi realizado com uma mistura de sais de composição correspondente a 27% de nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3 > 99\%$ ) e 73% de fertilizante ( $\text{K}_2\text{O} \sim 43\%$ ). O tratamento químico foi realizado a 480 °C durante 25 min. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas do material atenderam à norma vigente (ABNT 10545-4 2018). Mesmo o material com 77% da espessura padrão, obteve-se um aumento de 15% na tensão de ruptura e 16% na força de ruptura. A análise de Weibull comprovou que as propriedades mecânicas foram incrementadas após a têmpera química.

**Palavras-chaves:** resistência mecânica à flexão, troca iônica, tratamento químico, porcelanato técnico.

### Abstract

This work studies the increase in flexural strength and breaking strength of porcelain tiles through chemical tempering. Ion exchange results in residual compressive stresses on the material surface. Technical porcelain tiles (60×60 cm) with 100%, 90%, and 77% of the standard thickness were selected. The tiles were pressed, dried, and sintered in an industrial kiln. The chemical tempering process was performed using a salt mixture consisting of 27% potassium nitrate ( $\text{KNO}_3 > 99\%$ ) and 73% fertilizer ( $\text{K}_2\text{O} \sim 43\%$ ). The chemical treatment was conducted at 480 °C for 25 min. The results demonstrated that the material's mechanical properties met the current standard (ABNT 10545-4 2018). Even with the material reduced to 77% of the standard thickness, there was a 15% increase in rupture stress and a 16% increase in rupture strength. Weibull analysis confirmed the increment in mechanical properties after chemical tempering.

**Keywords:** flexural mechanical strength, ion exchange, chemical treatment, porcelain tiles.


## INTRODUÇÃO

O revestimento cerâmico do tipo porcelanato surgiu em meados dos anos 1970 na Itália, com aparências similares às rochas naturais. Esses materiais porcelânicos apresentam baixíssima absorção de água ( $< 0,5\%$ ), que se relaciona à sua microestrutura com pouca porosidade. Em materiais porcelânicos, a redução na porosidade é obtida devido à sinterização com auxílio de fase líquida, a qual é desenvolvida pela presença de matérias-primas consideradas fundentes, como os feldspatos [1, 2].

A microestrutura dos porcelanatos proporciona propriedades mecânicas e químicas diferenciadas ao material quando comparados com outros tipos de revestimentos cerâmicos, como pisos e azulejos. Os porcelanatos destacam-se quanto à sua resistência a baixas temperaturas, se tornando úteis como revestimentos em ambientes externos em áreas de climas frios. São resistentes às substâncias químicas agressivas e agentes de limpeza, apresentam boa resistência à abrasão, e elevada resistência mecânica, sendo geralmente usados para a pavimentação de tráfego intenso [3].

Basicamente existem duas tipologias de porcelanatos, diferenciados por sua absorção de água conforme Norma ISO 10545-4 (2018). Os porcelanatos técnicos devem apresentar absorção de água  $< 0,1\%$  enquanto os porcelanatos esmaltados apresentam absorção de água  $< 0,5\%$  [4].

\*marcelo.dalbo@ifsc.edu.br

 <https://orcid.org/0000-0001-8027-5650>

Em virtude dessas propriedades diferenciadas, os porcelanatos vem ganhando espaço no mercado da construção civil desde a década de 1970 [2]. Atualmente, o Brasil é o terceiro maior produtor e consumidor de revestimentos cerâmicos no mundo. Segundo os dados da Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres (ANFACER), o Brasil produziu ~927 milhões de m<sup>2</sup> em 2022 [5]. A China, líder em produção e consumo, produziu 7.300 milhões de m<sup>2</sup> no mesmo ano [6]. A relevância da diferença desses números destaca a competitividade que os produtos brasileiros têm com relação a produtos de outros países. Dessa forma, faz-se necessário a constante busca por novas tecnologias de fabricação, produtos de qualidade e de grandes dimensões [7].

Os revestimentos cerâmicos do tipo porcelanato podem ser compostos por uma mistura triaxial de argila, quartzo e feldspato. Os materiais argilosos fornecem plasticidade e resistência mecânica a seco durante o processamento. Os feldspatos proporcionam a formação de fase vítrea a baixas temperaturas, auxiliando no processo de sinterização e redução da porosidade. O quartzo promove a estabilidade térmica e dimensional devido ao seu alto ponto de fusão. O processamento industrial de porcelanato inclui três etapas principais: (1) moagem úmida e homogeneização de matérias-primas, seguida de atomização (*spray drying*) da suspensão resultante ou barbotina; (2) prensagem uniaxial a 35 – 45 MPa do pó atomizado com um teor de umidade variando entre 5 a 8%; (3) queima rápida em ciclos variando entre 30 a 60 min em temperaturas de 1180 a 1220° C, obtendo ao final um material cerâmico de alta densidade [2, 8].

Existem diversas metodologias que vêm sendo estudadas a fim de incrementar as propriedades mecânicas de materiais porcelânicos. Pode-se dizer que a otimização da composição química, variando as matérias-primas e a otimização dos parâmetros do processo, como pressão de compactação e temperatura de queima são as metodologias mais difundidas no ambiente industrial [1, 9-12].

Por outro lado, existem alternativas que vêm sendo estudadas para incrementar as propriedades de materiais porcelânicos relacionadas ao processo de têmpera. Existem dois tipos de têmperas: térmica e química. Têmpera térmica é um processo no qual o material é submetido a um resfriamento brusco. Em consequência, são geradas tensões residuais de compressão na superfície da peça devido ao gradiente térmico ocorrido na sua seção transversal [13, 14]. O processo de têmpera química é também conhecido como troca catiônica. Esse processo é caracterizado por uma reação química na qual íons de menor diâmetro, inicialmente presentes no material, são substituídos por íons de maior diâmetro, inicialmente presentes em uma solução de sal fundido. A consequência dessa troca catiônica é uma modificação química permanente na superfície do material resultando na geração de tensões residuais compressivas nesta região. Como consequência, existe uma melhoria nas propriedades mecânicas do material [15-18]

Ao longo dos anos, este processo foi aperfeiçoado e implantado industrialmente. Exemplos de aplicação do

processo de têmpera química podem ser encontrados em vidros, mais especificamente em telas de *smartphones* e vidros para aplicações especiais, como o *Corning® Gorilla® Glass* e o *Dragontrail Glass* [19, 20]. Além disso, há aplicações difundidas em materiais odontológicos, como as porcelanas dentárias a base de feldspatos e também de dissilicato de lítio [21-23].

Recentemente, o processo de têmpera química foi estudado em revestimentos cerâmicos do tipo porcelanato. Os estudos objetivaram a melhoria de propriedades mecânicas, possibilitando a redução da espessura dos porcelanatos a nível laboratorial. A partir de tratamentos a 360 °C durante 5,5 h, foram obtidos aumentos de ~74% na resistência mecânica à flexão [24]. Por outro lado, uma redução de espessura de ~17% foi conseguida submetendo os materiais cerâmicos a uma têmpera usando KNO<sub>3</sub> a 360 °C durante 1 h, mantendo a força de ruptura do material igual ou maior que o produto de espessura padrão e dentro das especificações exigidas por norma [25]. Além disso, a têmpera química aplicada a porcelanatos produzidos industrialmente na Espanha possibilitou aumentos na resistência mecânica à flexão da ordem de 55% [26].

O processo de têmpera química também foi estudado em esmaltes cerâmicos. Barbi et al. (2019) estudaram o comportamento mecânico de porcelanatos esmaltados submetidos ao processo de troca catiônica [27]. Nesse caso, a dureza Vickers foi incrementada em ~40%, a resistência ao desgaste em ~130% e a resistência a arranhões em ~150% quando comparadas às propriedades do produto não temperado quimicamente.

Apesar dos estudos recentes do processo de têmpera química em porcelanatos há carência de trabalhos sobre a aplicação deste processo em peças de porcelanato com tamanho industrial de fabricação. Nesse sentido, este trabalho tem o objetivo de estudar o processo de têmpera química em materiais cerâmicos do tipo porcelanato de formato nominal (60×60 cm). Para isso, foram desenvolvidas peças com espessuras de 77%, 90% e 100% da espessura padrão, as quais foram submetidas ao processo de têmpera química e analisadas suas propriedades mecânicas antes e após o tratamento. Dessa forma, e com caráter inovador, o presente artigo visa estudar se o processo de têmpera química pode incrementar a força de ruptura de porcelanatos industriais a fim de possibilitar uma redução na espessura da placa cerâmica. Contribuindo dessa forma para a redução do consumo de recursos naturais e custos energéticos durante o processamento de revestimentos cerâmicos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de porcelanato técnico no formato de 60×60 cm, nas espessuras de 77%, 90% e 100% da espessura padrão (92 mm), foram conformadas a 400 kgf/cm<sup>2</sup>, secas e sinterizadas industrialmente a ~1250 °C, com um tempo de ~2 min de patamar nessa temperatura por um fornecedor de revestimentos cerâmicos da região sul de Santa Catarina.

A têmpera química foi executada em um forno

protótipo semi-industrial (Sanchis, Fusing), construído especificamente para este propósito com dimensões internas de 40×100×80 cm. No interior do forno foi colocado um tanque de aço SAE 1020 contendo a mistura de sais do processo de têmpera. As peças de porcelanato foram distribuídas em um suporte, o qual se posiciona dentro do tanque sem que haja contato entre as peças. O suporte foi preparado com três compartimentos para apoiar as peças, que por um sistema de alavanca, são depositadas no tanque de tratamento químico. A Figura 1 mostra o protótipo semi-industrial desenvolvido.

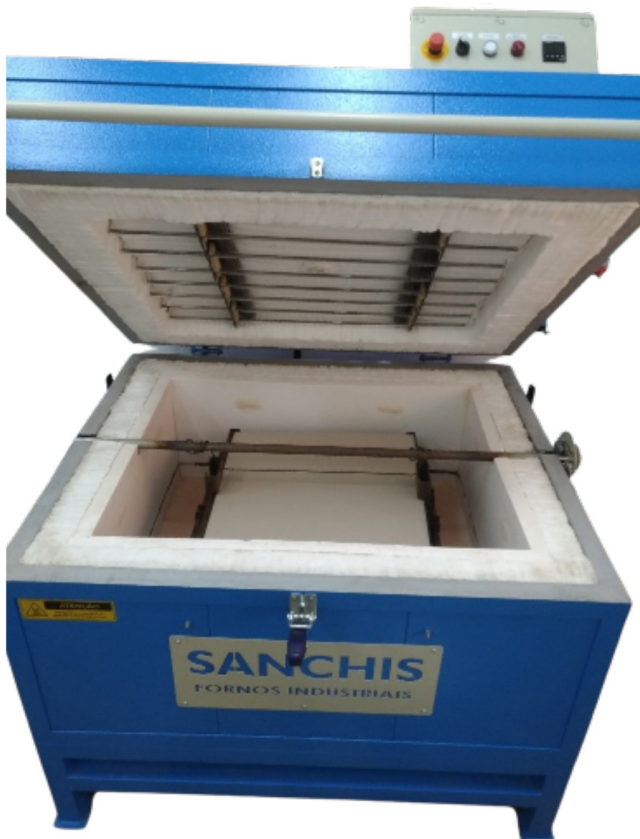


Figura 1 – Forno protótipo, adaptado para realizar os ensaios.  
[Figure 1 – Prototype oven, adapted to carry out the tests.]

Para a realização do tratamento de têmpera química, foi utilizada uma mistura de sais composta por 27% de nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3 > 99\%$  PA, Química Moderna) e 73% de fertilizante Krista K ( $\text{K}_2\text{O}$  43%, Yara Tera). A mistura dos sais ocorreu no tanque de tratamento. As peças industriais foram previamente limpas com água corrente e posteriormente inseridas no forno. Inicialmente, foram mantidas na temperatura do tratamento químico durante 15 min antes de serem submersas no banho químico dos sais, com o intuito de evitar possível fratura devido ao choque térmico. Na sequência, as amostras foram imersas e mantidas no banho de sal fundido a 480 °C durante 25 min. Logo, as amostras foram removidas do forno e limpas com água corrente à temperatura ambiente, secas em estufa por 24 h, visando remover o excesso de sal e a umidade superficial.

O processo de têmpera química foi realizado a 480 °C

devido a degradação térmica (reação de decomposição) do  $\text{KNO}_3$ , ter início a temperaturas logo acima de 500 °C. O tempo de 25 min foi selecionado visando não superar os ciclos de queima dos porcelanatos industriais.

Neste trabalho, o intercâmbio iônico envolveu o sódio ( $\text{Na}^+$ ), inicialmente presente no material, com raio iônico de 102 pm, os íons potássio ( $\text{K}^+$ ), de raio iônico 138 pm [28], os quais estão presentes no banho químico de  $\text{KNO}_3$  e Krista K.

A resistência mecânica à flexão foi determinada por ensaio de flexão em três pontos. Para tanto, foi utilizado um flexímetro industrial (EMIC, modelo DL 2000) calibrado para o tamanho da peça (60×60 cm), respeitando a Norma ABNT NBR 15463/2013. Os resultados foram analisados estatisticamente pelo *software* Statistica 7.0.

A análise química dos porcelanatos técnicos foi realizada através da técnica de fluorescência de raios-x (FRX) de comprimento de onda de energia dispersiva (WDXRF, Panalytical, Zetium series DY). As amostras foram fundidas e misturadas com 50% de metaborato de lítio e 50% de tetraborato de lítio, em uma proporção de 10 para 1 com a massa seca dos porcelanatos técnicos.

Para a análise microestrutural das amostras foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Jeol JSM 6390) com sinal de elétrons secundários (ES), potencial de 20 kV e ampliação de até 200 vezes. Para isso, as amostras foram cortadas em sua seção transversal usando a Isomet 2000 usando disco diamantado. Posteriormente, foi realizado polimento da seção transversal usando uma politriz Arotec APL-4D com suspensão de alumina n°2 (0,05  $\mu\text{m}$ ). Por fim a seção transversal das amostras foram recobertas com ouro.

Para a análise química pontual da microestrutura foi usada a espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS, Thermo – Noran System SIX) acoplado ao MEV com capacidade limite de detecção de 2%, possibilitando uma análise semiquantitativa da composição na seção transversal das peças. As imagens do perfil de concentração dos íons sódio e potássio foram tratadas usando o *software* ImageJ.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O porcelanato técnico utilizado nos experimentos apresenta elevado percentual de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos também foram encontrados, como o  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  e o  $\text{CaO}/\text{MgO}$ , comumente usados na produção de revestimentos cerâmicos para promover a geração de fase líquida durante a sinterização (Tabela I) [1]. Mais especificamente, o porcelanato apresentou 1,8% de óxido de sódio, o qual está estreitamente vinculado ao processo de troca iônica.

Os resultados da resistência mecânica à flexão ( $\sigma_f$ ) dos porcelanatos com diferentes espessuras estão apresentados na Figura 2. O porcelanato técnico de espessura padrão apresentou uma resistência mecânica à flexão de  $46 \pm 3$  MPa. Por outro lado, o porcelanato com espessura padrão após a têmpera química apresentou uma resistência à flexão de  $63 \pm 4$  MPa, o que representa um aumento de aproximadamente



Tabela I - Composição química do porcelanato técnico estudado obtida via FRX (% em massa).

[Table I - Chemical composition of the technical porcelain tile studied obtained via XRF (% by mass).]

Óxidos	(% em massa)
SiO <sub>2</sub>	63,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,84
Na <sub>2</sub> O	1,80
K <sub>2</sub> O	1,79
CaO	0,84
MgO	0,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,69
TiO <sub>2</sub>	0,20
P.F 900°C	5,57

37%. O porcelanato com espessura de 90% apresentou resistência à flexão de  $51 \pm 5$  MPa, enquanto o porcelanato de mesma espessura, porém submetido à têmpera química, apresentou resistência à flexão de  $62 \pm 5$  MPa, representando um incremento de 21%. Já o porcelanato com 77% da espessura padrão apresentou resistência à flexão de  $54 \pm 3$  MPa. Após a têmpera química, a resistência foi de  $62 \pm 6$  MPa, o que representa um aumento de ~15%. Os resultados mostram que os valores de resistência à flexão foram superiores ao valor especificado (45 MPa) na norma NBR 15.463:2013.

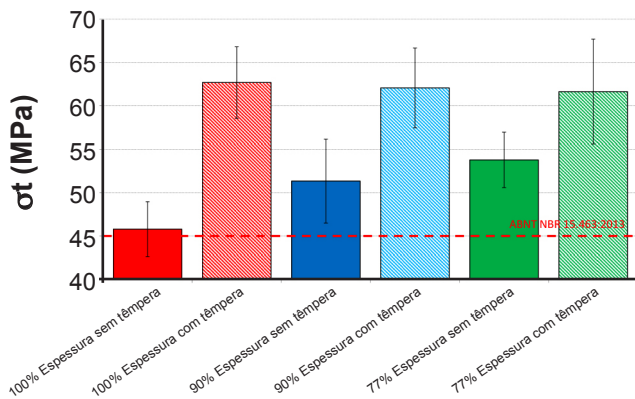


Figura 2 - Resistência mecânica à flexão dos porcelanatos com diferentes espessuras.

[Figure 2 - Flexural strength of porcelain tiles with different thicknesses.]

A Figura 3 mostra os resultados relacionados à força de ruptura para os porcelanatos com diferentes espessuras. Os porcelanatos tratados quimicamente apresentaram valores superiores aos valores da carga de ruptura dos porcelanatos que não foram submetidos pelo processo de têmpera química. O porcelanato de espessura padrão sem tratamento

apresentou força de ruptura de  $2352 \pm 137$  N, enquanto o porcelanato de espessura padrão com o tratamento de têmpera química apresentou força de ruptura de  $3318 \pm 208$  N, representando um incremento de 41%. O porcelanato com 90% de espessura apresentou uma força de ruptura de  $2087 \pm 145$  N, já após a têmpera química apresentou uma força de ruptura de  $2509 \pm 162$  N, o que representa um incrementando de 20%. O porcelanato com 77% de espessura apresentou uma força de ruptura  $1609 \pm 90$  N, e após o tratamento de têmpera química apresentou uma força de ruptura de  $1865 \pm 174$  N, representando um aumento de 16%. Com isso, os resultados mostraram que todos os porcelanatos submetidos ao processo de têmpera química ficaram dentro dos padrões estipulados pela norma NBR 15.463:2013, com valores sempre superiores a 1800 N.

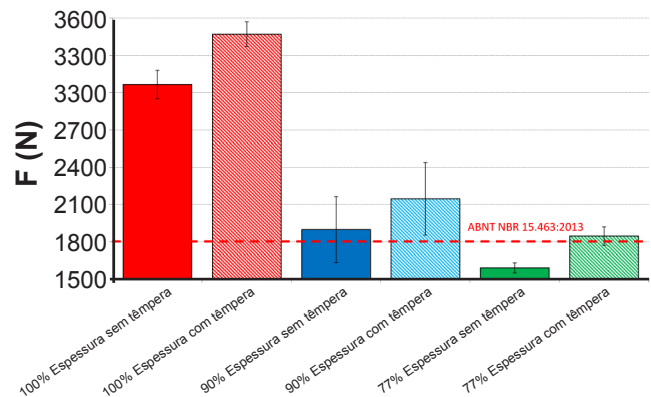


Figura 3 - Força de ruptura dos porcelanatos com diferentes espessuras.

[Figure 3 - Breaking strength of porcelain tiles with different thicknesses.]

A espessura da placa de revestimento cerâmico influencia a força de ruptura da mesma. Como evidenciado em trabalho anterior realizado por Silva *et al.* (2014), quanto maior a espessura do material maior a força necessária para haver a ruptura do material por flexão [29]. Existindo, portanto, uma espessura mínima do material para que seja atendida a norma vigente. Para o caso de placas de revestimentos cerâmicos do tipo porcelanato é exigido pela norma ABNT NBR 15.463:2013 uma força de ruptura mínima de 1800 N [30]. Paralelamente, existem outros fatores que influenciam a força de ruptura, como a composição química do material cerâmico [31], a porosidade [32] e variáveis do processo, como a pressão de compactação e a temperatura de sinterização [1].

O incremento obtido nas propriedades mecânicas evidencia que o processo de têmpera química pode ser uma alternativa para a melhoria das propriedades de porcelanatos, sem a necessidade de alteração em sua composição química inicial. Nesse sentido, foi possível reduzir a espessura das peças industriais a 77% da espessura padrão mantendo as propriedades mecânicas dentro do especificado na norma NBR 15.463:2013. O porcelanato sem a aplicação do processo de têmpera química não atendeu as propriedades mecânicas exigidas na norma NBR 15.463:2013. Trabalhos

anteriores evidenciaram que a temperatura em que é realizada a troca iônica é um fator que tem influência significativa no incremento da resistência mecânica à flexão de materiais porcelânicos, bem como, a composição química do material cerâmico [33]. Com esse trabalho evidencia-se que não há necessidade de alterações na composição química de materiais porcelânicos produzidos industrialmente para que ocorra um incremento de resistência mecânica após a têmpera química. Apesar de que, modificações químicas realizadas somente na superfície do material porcelânico acarretaram em um maior incremento na resistência mecânica à flexão quando comparado ao material com composição industrial [34].

Complementarmente, a análise da distribuição de Weibull é um modelomuito utilizado para o estudo da confiabilidade de propriedades mecânicas de materiais classificados como frágeis. A análise de Weibull se baseia na analogia entre uma estrutura frágil tracionada e uma corrente que se rompe quando a resistência de seu elo mais fraco é excedida. Representa assim a probabilidade de sobrevivência ( $P_f$ ) de um material em função do seu volume e da tensão aplicada ( $\sigma$ ), o que é um indicativo da reprodutibilidade da resistência mecânica do produto [35]. A resistência mecânica dos corpos cerâmicos e vítreos depende da distribuição, do tamanho, da geometria de micro defeitos na superfície e no volume das peças. Além disso, é importante observar a probabilidade dos defeitos estarem sujeitos a uma tensão crítica que leve as peças cerâmicas à fratura catastrófica [36].

A Figura 4 mostra a análise da distribuição de Weibull aplicada aos porcelanatos (77%, 90% e 100% da espessura) antes e após o tratamento de têmpera química. Os resultados indicam diferenças entre os porcelanatos de mesma espessura antes e após o tratamento químico, sendo que os porcelanatos submetidos ao processo de têmpera química apresentaram maior resistência à flexão, consequentemente maior  $\text{Ln}(\sigma)$ . De acordo com a distribuição de Weibull quanto maior o valor do coeficiente angular (módulo de Weibull –  $m$ ), menor a dispersão nos valores de resistência. Assim, caracteriza-se uma maior homogeneidade dos defeitos na microestrutura da peça e, consequentemente, maior é a confiabilidade mecânica do material [35, 36].

As peças que obtiveram maiores valores do módulo de Weibull foram os porcelanatos com espessura padrão antes da têmpera química ( $m = 14,4$ ) e após a têmpera química ( $m = 14,6$ ). O porcelanato com 90% da espessura apresentou  $m = 9,2$  antes da têmpera e  $m = 12,9$  após a têmpera. Já os porcelanatos com 77% da espessura apresentaram  $m = 14,4$  antes da têmpera e  $m = 12,8$  após a têmpera química. Trabalhos anteriores mostram que o módulo de Weibull pode variar bastante para materiais porcelânicos, valores entre 12,7 a 37,1 foram encontrados por Menegazzo *et al.* [35]. Já De Noni *et al.* encontraram valores compreendidos entre 6 a 30 [37]. Este último trabalho evidenciou que o módulo de Weibull teve relação com o tamanho do defeito natural de Griffith encontrado na microestrutura dos materiais, onde valores baixos do módulo de Weibull foram encontrados em materiais com maior degradação microestrutural e consequentemente das suas propriedades mecânicas.

Baixos valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) podem estar relacionados a distintas populações de defeitos microestruturais que acarretaram na fratura catastrófica dos materiais [38]. Os maiores valores de  $R^2$  foram obtidos com os porcelanatos com espessura padrão (100%), sugerindo que existe praticamente uma população de defeitos leva a fratura catastrófica do material. Por outro lado, os menores valores de  $R^2$  foram obtidos nos porcelanatos com 77% da espessura. Isso pode ter relação com os ajustes realizados durante a conformação por prensagem, com a manipulação do material a verde mais fino e consequentemente menos resistente, e até com parâmetros da queima industrial [29], os quais estavam ajustados para o material com espessura padrão.

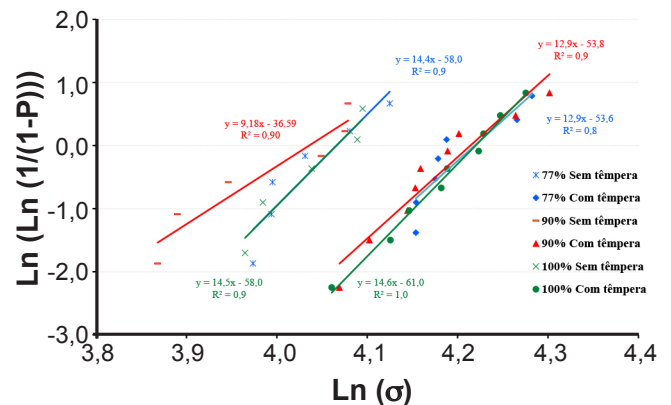


Figura 4 - Análise de Weibull das amostras estudadas. [Figure 4 - Weibull analysis of the studied samples.]

A microestrutura e o mapeamento dos elementos Na e K na seção transversal material porcelânico após têmpera química são mostradas nas (Figura 5, Figura 6 e Figura 7).

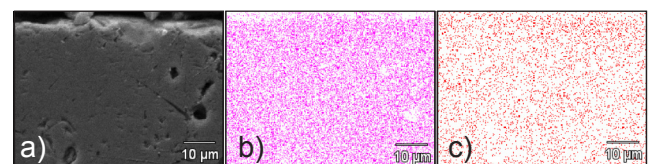


Figura 5 – Caracterização microestrutural após a têmpera química. a) Microestrutura do porcelanato com espessura padrão (100%); b) Variação da concentração de sódio na seção transversal; c) Variação da concentração de potássio na seção transversal.

[Figure 5 – Microstructural characterization after ion exchange. a) Microstructure of porcelain tiles with the standard thickness (100%); b) Variation in sodium concentration in the cross section; c) Variation in potassium concentration in the cross section.]

A Figura 5a, Figura 6a e Figura 7a apresentam a microestrutura na seção transversal dos porcelanatos 100%, 90% e 77%, respectivamente. Estes porcelanatos apresentaram baixa porosidade em suas microestruturas, fator que influencia diretamente a resistência mecânica dos materiais cerâmicos. Os poros apresentaram-se bem distribuídos, em baixo percentual e com formato esférico, evidências de uma microestrutura com alta densificação [39].

A Figura 5b, Figura 6b e Figura 7b são as análises de EDS das amostras em relação à quantidade de sódio ( $\text{Na}^+$ ) na

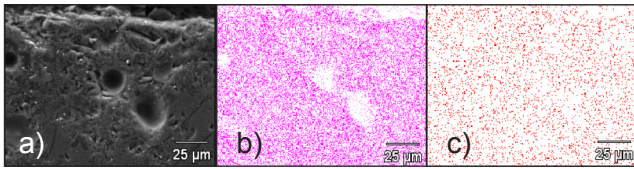


Figura 6 - Caracterização microestrutural após a têmpera química. a) Microestrutura do porcelanato com espessura de 90%; b) Variação da concentração de sódio na seção transversal; c) Variação da concentração de potássio na seção transversal.

[Figure 6 - Microstructural characterization after ion exchange. a) Microstructure of porcelain tiles with a thickness of 90%; b) Variation in sodium concentration in the cross section; c) Variation in potassium concentration in the cross section.]

seção transversal próxima à superfície para os porcelanatos com espessuras de 100%, 90% e 77%, respectivamente. Como a concentração de  $\text{Na}^+$  é relativamente alta não foi possível a visualização de um gradiente de concentração desse íon usando um método semiquantitativo.

A Figura 5c, Figura 6c e Figura 7c apresentam os gradientes de concentração da quantidade de potássio ( $\text{K}^+$ ) na seção transversal próxima à superfície dos porcelanatos. O gradiente de concentração mais evidente para os três porcelanatos estudados foi no porcelanato com espessura de 100%. Os porcelanatos com 90% e 77% de espessura não apresentaram um gradiente evidente usando um método

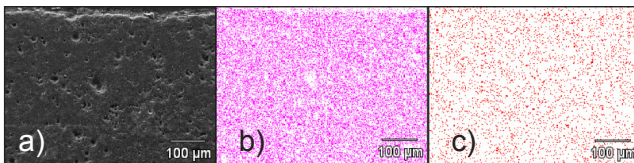


Figura 7 - Caracterização microestrutural após a têmpera química. a) Microestrutura do porcelanato com espessura de 77%; b) Variação da concentração de sódio na seção transversal; c) Variação da concentração de potássio na seção transversal.

[Figure 7 - Microstructural characterization after ion exchange. a) Microstructure of porcelain tiles with a thickness of 77%; b) Variation in sodium concentration in the cross section; c) Variation in potassium concentration in the cross section.]

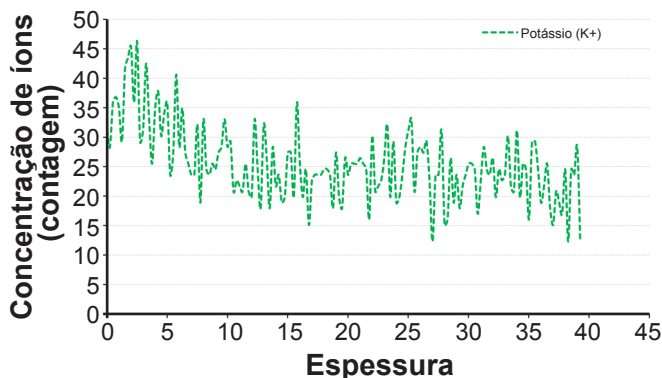


Figura 8 - Análise ImageJ do perfil de concentração de potássio ( $\text{K}^+$ ) para o porcelanato com espessura padrão.

[Figure 8 - ImageJ analysis of the potassium ( $\text{K}^+$ ) concentration profile for standard thickness porcelain tiles.]

semiquantitativo para essa análise.

A fim de se estudar melhor o perfil de interdifusão do íon potássio, apresentado na Figura 7, foi realizada uma análise de imagem usando o *software* ImageJ. A Figura 8 mostra que a interdifusão ocorreu até aproximadamente 15  $\mu\text{m}$  da superfície do porcelanato; após essa espessura, a concentração dos íons potássio permaneceu constante. Nesse caso, a interdifusão de íons potássio foi menor que relatada em trabalhos anteriores, os quais chegaram a valores de até 200  $\mu\text{m}$  [25]. Porém, nos trabalhos citados, o tempo de tratamento químico utilizado foi de 5,5 h enquanto, neste trabalho, o tempo de tratamento químico foi de apenas 25 min.

## CONCLUSÕES

Este trabalho estudou a aplicação do processo de têmpera química em porcelanatos de tamanho nominal de produção (60×60 cm) em um protótipo semi-industrial. Para tanto, foram utilizados porcelanatos com 100%, 90% e 77% da espessura padrão de produção. Os resultados mostraram que o processo de têmpera química incrementou tanto a resistência mecânica à flexão quanto a força de ruptura do porcelanato estudado. Todos os porcelanatos submetidos ao processo de têmpera química atenderam à Norma NBR 15.463:2013. Após o processo de têmpera química a resistência à flexão do porcelanato com espessura padrão (100%) foi incrementada em 37%. Já a tensão de ruptura teve um incremento de 41% após a têmpera química. A resistência à flexão do porcelanato com espessura de 90% foi aumentada 21%. Já na força de ruptura foi observado um aumento de 20% após a têmpera química. A resistência à flexão do porcelanato com espessura de 77% foi incrementada em 15%. Já na força de ruptura foi observado um incremento de ~16% após a têmpera química. A análise de Weibull comprovou que as propriedades mecânicas do material porcelânico foram incrementadas após a têmpera química. Sugere-se, ainda, que o tratamento de têmpera química diminui a chance de falha do material, aumentando assim sua vida útil. Por fim, foi possível observar que a interdifusão entre o potássio e o sódio no porcelanato ocorreu até aproximadamente 15  $\mu\text{m}$  da seção transversal em apenas 25 min de têmpera química.

## AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi financiada pelo Instituto Serrapilheira – Brasil [Serra-1709-21156]. Os autores também agradecem ao Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC), ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT-UFSC) e ao Conselho Brasileiro de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## REFERÊNCIAS

- [1] Carty WM, Senapati U. Porcelain—Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998;**81**(3):3-20. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02290.x.
- [2] Sánchez E, García-Ten J, Sanz V, Moreno A. Porcelain



- tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. *Ceram. Int.* 2010;**36**(3):831-845. doi:10.1016/j.ceramint.2009.11.016.
- [3] Oliveira APN. Estudo de recuperação de resíduos vítreos na formulação de cerâmica vermelha. *Cerâmica Industrial.* 1998;**3**:34-41. doi:10.4322/cerind.2018.004.
- [4] ISO. Ceramic tiles - Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, relative and bulk density. *Ceramic tiles.* 2018. doi:10.3403/01217243.
- [5] ANFACER. Números do Setor Cerâmico. Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres. 2023. Available at: <https://www.anfacer.org.br/setor-ceramico/numeros-do-setor>. doi:10.47749/t/unicamp.1996.107634.
- [6] Giacomini P. Introduction. *Ceramic Word Review.* 2023;**153**:9-10. doi:10.3366/word.2023.0226.
- [7] Plotegher VDM, Carvalho KD, Tassi R, Pacheco PP, Bristot VM, Filho LPG. Estudo da Influência da Absorção de Água na Curvatura Retardada de Porcelanatos de Grandes Dimensões. *Cerâmica Industrial.* 2016;**21**:6. doi:10.4322/cerind.2016.010.
- [8] Zanelli C, Raimondo M, Dondi M, Guarini G, Cavalcante PMT. Phase composition of alumina–mullite–zirconia refractory materials. VIII World Congress on Ceramic Tile Quality, QUALICER, Castellón de La Plana, Spain. 2004;P. GI 247-259. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.07.016.
- [9] Jordan MM, Montero MA, Meseguer S, Sanfeliu T. Influence of firing temperature and mineralogical composition on bending strength and porosity of ceramic tile bodies. *Appl. Clay Sci.* 2008;**42**:266-271. doi:10.1016/j.clay.2008.01.005.
- [10] Aguilar-García O, Lara-Hernández R, Arellano-Lara A, Gil-Vázquez JL, Aguilar-García J. Increasing Bending Strength of Porcelain Stoneware via Pseudoboehmite Additions. *Journal of Ceramics.* 2014;**2014**:270689. doi:10.1155/2014/270689.
- [11] Amorós JL, Orts MJ, García-Ten J, Gozalbo A, Sánchez E. Effect of the green porous texture on porcelain tile properties. *Journal of the European Ceramic Society.* 2007;**27**:2295-2301. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.07.005.
- [12] Leonelli C, Bondioli F, Veronesi P, Romagnoli M, Manfredini T, Pellacani GC, Cannillo V. Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001;**21**:785-793. doi:10.1016/s0955-2219(00)00266-1.
- [13] Dal Bó M, Boschi AO, Hotza D, Sanches E, Cantavella Soler V. Efeito das propriedades dos esmaltes e engobes sobre a curvatura de revestimentos cerâmicos. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, Natal, RN, Brasil. 2013. doi:10.1590/s0366-69132012000100019.
- [14] Dal Bó M. Propriedades energéticas do carvão vegetal em função do espaçamento de plantio. Departamento de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, Brasil. 2012;**199**. doi:10.12953/2177-6830/rcm.v8n2p54-63.
- [15] Kumar S, Jain S. History, Introduction, and Kinetics of Ion Exchange Materials. *Journal of Chemistry.* 2013;**2013**:957647. doi:10.1155/2013/957647.
- [16] Nordberg ME, Mochel EL, Garfinkel HM, Olcott JS. Strengthening by Ion Exchange. *J Am Ceram Soc.* 1964;**47**:215-219. doi:10.1111/j.1151-2916.1964.tb14399.x.
- [17] VARSHNEYA AK, MILBERG ME. Ion Exchange in Sodium Borosilicate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society.* 1974;**57**:165-169. doi:10.1111/j.1151-2916.1974.tb10846.x.
- [18] Karlsson S, Jonson B, Stålhandske C. Peder Månsson and the art of glass making. *Glass Technol. - Part A.* 2010;**51**:41-54. doi:10.13036/1753-3546.57.1.002.
- [19] Karlsson S, Jonson B, Johansson M, Enquist B. Peder Månsson and the art of glass making. *Glass Technology - European Journal of Glass Science and Technology Part A.* 2013;**54**:66-71. doi:10.13036/1753-3546.57.1.002.
- [20] Berneschi S, Righini GC, Pelli S. Towards a Glass New World: The Role of Ion-Exchange in Modern Technology. 2021;**11**:4610. doi:10.3390/app11104610.
- [21] Ruales-Carrera E, Dal Bó M, Fernandes das Neves W, Fredel MC, Maziero Volpato CA, Hotza D. Chemical tempering of feldspathic porcelain for dentistry applications: A review. *Open Ceramics.* 2022;**9**:100201. doi:10.1016/j.oceram.2021.100201.
- [22] Cesar PF, Gonzaga CC, Miranda WG, Yoshimura HN. Effect of ion exchange on hardness and fracture toughness of dental porcelains. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials.* 2007;**83B**:538-545. doi:10.1002/jbm.b.30826.
- [23] Yoshimura HN, Cesar PF. Strengthening Dental Porcelains by Ion Exchange Process. In: Kilislioglu A, editor. *Ion Exchange: Studies and Applications.* IntechOpen Limited, London, United Kingdom. 2015. doi:10.5772/60617.
- [24] Dal Bó M, Zimmer A, Grando SR, Kaspari P, Hotza D. Chemical tempering of porcelain tiles. *Ceram. Int.* 2016;**42**:15199-15202. doi:10.1016/j.ceramint.2016.06.138.
- [25] Dal Bó M, Zimmer A, Grando SR, Kaspari P, Hotza D. Incremento de resistencia mecánica en materiales de gres porcelánico a partir de tratamiento químico de intercambio iónico. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 2016;**55**:197-201. doi:10.1016/j.bsecv.2016.06.001.
- [26] Dal Bó M, Medina F. Templado químico aplicado a gres porcelánicos españoles. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 2018;**57**:207-212. doi:10.1016/j.bsecv.2018.03.002.
- [27] Barbi S, Mugoni C, Montorsi M, Siligardi C. Chemical hardening of glazed porcelain tiles. *J. Am. Ceram. Soc.* 2019;**102**:2853-2862. doi:10.1111/jace.16134.
- [28] Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A.* 1976;**32**:751-767. doi:10.1107/s0567739476001551.
- [29] da Silva AL, Feltrin J, Dal Bó M, Bernardin AM, Hotza D. Effect of reduction of thickness on microstructure and properties of porcelain stoneware tiles. *Ceramics*

- International. 2014;**40**:14693-14699. doi:10.1016/j.ceramint.2014.05.150.
- [30] ABNT. Placas cerâmicas para revestimento — Porcelanato. ABNT. 2013. doi:10.11606/d.3.2008.tde-18082008-160331.
- [31] De Noni Jr A, Hotza D, Soler VC, Vilches EJS. Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile. QUALICER 2008: Xth world congress on ceramic tile quality, Castellón de La Plana, Spain. 2008. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.04.009.
- [32] Liu D, Šavija B, Smith GE, Flewitt PEJ, Lowe T, Schlangen E. Towards understanding the influence of porosity on mechanical and fracture behaviour of quasi-brittle materials: experiments and modelling. International Journal of Fracture. 2017;**205**:57-72. doi:10.1007/s10704-017-0181-7.
- [33] Dal Bó M, Cargnin M, Souza BN, Fernandes das Neves WF, Fredel MC, Hotza D. Numerical and experimental study of ion exchange in porcelain tiles. Int. J. Appl. Ceram. Tec. 2021;**18**:1025-1032. doi:10.1111/ijac.13695.
- [34] Nascimento de Souza B, Dal Bó M, Hotza D, Fredel MC. Chemical modification of porcelain tile surface to optimize flexural strength and Weibull modulus through the ion exchange process. Journal of Building Engineering. 2022;**56**:104735. doi:10.1016/j.jobbe.2022.104735.
- [35] Menegazzo APM, Paschoal JOA, Andrade AM, Carvalho JC, Gouvêa D. Análise da capacidade do processo de secagem em uma cerâmica vermelha. Cerâmica Industrial. 2002;**7**:24-32. doi:10.4322/cerind.2015.033.
- [36] MIGLIORE ARJ, ZANOTTO ED. Temelini, Walter. The Leamington Italian Community: Ethnicity and Identity in Canada. Cerâmica. 1992;**38**:253. doi:10.33137/ic.v36i1.39382.
- [37] De Noni Jr A, Hotza D, Soler VC, Vilches EJS. Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part III: Effect of the cooling rate of the firing cycle. Mater. Sci. Eng. A. 2011;**528**:3330-3336. doi:10.1016/j.msea.2010.12.086.
- [38] Cook RF, DelRio FW. Material Flaw Populations and Component Strength Distributions in the Context of the Weibull Function. Experimental Mechanics. 2019;**59**:279-293. doi:10.1007/s11340-018-0423-2.
- [39] Amorós J, Orts M, García-Ten J, Gozalbo A, Sánchez E. Effect of the green porous texture on porcelain tile properties. Journal of the European Ceramic Society. 2007;**27**:2295-2301. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.07.005.
- (Rec. 12/05/2023, Rev. 16/06/2023, Ac. 16/06/2023)  
(AE: H. N. Hioshimura)

