

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA – UNIPAMPA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA-PPEng

GRÉGORI AVRELLA

**SÍNTESE DE XEROGEL PARA FINS DE CONFORTO TÉRMICO EM PLACAS
CERÂMICAS.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Alegrete
2015

GRÉGORI AVRELLA

**SÍNTESE DE XEROGEL PARA FINS DE CONFORTO TÉRMICO EM PLACAS
CERÂMICAS.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós Graduação em Engenharia (PPEng) da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Sílvia Margonei Mesquita Tamborim.

Coorientador: Prof. Dr. Flávio Pavan.

Alegrete, Outubro de 2015.

A963s Avrella, Grégori

SÍNTESE DE XEROGEL PARA FINS DE CONFORTO TÉRMICO EM
PLACAS CERÂMICAS. / Grégori Avrella. 101 p.

Dissertação (Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
ENGENHARIA CIVIL, 2015.

"Orientação: Silvia Margonei Mesquita Tamborim".

1. Xerogel. 2. Conforto térmico. 3. Placa cerâmica.

GRÉGORI AVRELLA

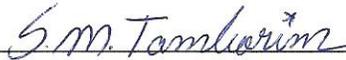
**SÍNTESE DE XEROGEL PARA FINS DE CONFORTO TÉRMICO EM PLACAS
CERÂMICAS.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia – PPEng da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Tecnologia de Materiais.

Dissertação defendida em: 29 de Outubro de 2015

Banca Examinadora:



Prof. Dr^a. Silvia Margonei Mesquita Tamborim

Orientador/UNIPAMPA-UFRGS



Prof. Dr. Eracilda Fontanela

Examinador/UNIPAMPA



Prof. Dr. Ederli Marangon

Examinador/UNIPAMPA



Prof. Dr. Viviane Dalmero

Examinador/ Instituto de Química-UFRGS

Á Deus, meus pais, Elias e Bernardete e a
minha irmã Greici.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por mais uma conquista, por me tornar uma pessoa forte nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais Elias e Bernardete, agradeço pelo carinho e compreensão.

A minha irmã Greici, pela paciência.

Ao meu grande amigo João, pelo incentivo.

À minha Orientadora Dra. Silvia. M.M Tamborim e Coorientador Dr Flávio A. Pavan pelos conhecimentos e experiências transmitidas.

Aos amigos e colegas e laboratoristas que de forma direta e indireta colaboraram para esta pesquisa.

Aos colegas do grupo de pesquisa, Antônio Petterle, Naiane Stochero, Carlos Alexandre da Conceição, Fabiano Z. Sobrosa e Bruna Kuffner.

À Unipampa- Campus Alegrete, que me proporcionou a pesquisa neste curso.

Aos Professores do PPEng, pela oportunidade e por experiências e conhecimento passado.

À Fapergs pelo apoio financeiro.

A Unipampa-Campus Bagé por ceder o laboratório para que eu realizasse pesquisas e ensaios.

A UFRGS pela infraestrutura disponibilizada para que fosse aperfeiçoada a síntese do xerogel e os ensaios térmicos.

“Os azulejos vêm acompanhando, passo a passo, a própria história do homem, por intermédio das suas formas de expressão de Arte e Arquitetura, bem como contribuindo de forma incessante para o perfeccionismo da obra e o equilíbrio estético dos interiores e exteriores”. (MORAIS, Frederico; 1988)

RESUMO

A síntese de um material xerogel foi feita através do método sol-gel de síntese por reações de hidrólise e condensação utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) e trimetilclorosilano (TMCS) como materiais precursores em uma solução hidroalcoólica contendo etanol e água bidestilada. Hexametil-bis-siloxano, trimetil-metoxi-siloxano e trietoxi-trimetil-bis-siloxano foram identificados como os principais componentes na mistura sintetizada do material xerogel. Estes materiais quando inseridos a 8% (p/p) em uma Argila Vermelha extraída da região centro-oeste do estado do Rio Grande do Sul providência um aumento na resistência térmica de placas cerâmica em escala reduzida. Medidas de condutividade térmica foram feitas através do método do fio quente paralelo (DIN-EN-993-15) e mostraram uma redução de cerca de metade da condutividade térmica de 0,6549 W/mK (placas cerâmicas em escala reduzida contendo somente Argila Vermelha) para 0,2850 W/mK (placas cerâmicas em escala reduzida contendo 8% de uma mistura de xerogéis). Este fato é atribuído ao aumento no número de vazios na estrutura das placas cerâmicas pela presença de 8% (p/p) da mistura de xerogéis sintetizados conforme revelam os dados diminuição da densidade de $1,75\pm 0,02$ g/cm³ para $1,72\pm 0,02$ g/cm³.

Palavras-chave: Xerogel, conforto térmico, placa cerâmica.

ABSTRACT

The production of the xerogel material was made through the sol-gel synthesis method by the hydrolysis and condensation reactions using the tetraethylortosilicate (TEOS) and trimethylchlorosilane as the precursors materials in a hydroalcoholic solution containing ethanol and bi-distilled water. Hexamethyl-bis-siloxane, trimethyl-methoxy-siloxane and Triethoxy-trimethyl-bis-siloxane were identified as main components presents in the mixture of synthetized xerogel material. These materials when inserted at 8% (w/w) in a red clay extracted near to west-south region of Rio Grande do Sul state from Brazil provides an increase in thermal resistance on ceramic plates in reduced scale. Measurements of thermal conductivity was made by parallel hot wire method (DIN-EN-993-15) shows a reduction by around half of thermal conductivity from 0,5354 W/mK (ceramic plates in reduced scale containing only red clay) for 0,2850 W/mK (ceramic plates in reduced scale containing 8% of mixture of xerogel). This feature was attributed to increases on voids number on ceramic plates structure by presence of 8% (w/w) of the mixture of xerogels synthetized according revel the decreases of density from $1,75\pm 0,02$ g/cm³ to $1,72\pm 0,02$ g/cm³.

Keywords: Xerogel, thermal comfort, ceramic plate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema ilustrando a redução do volume na transição de gel para xerogel e de gel para aerogel.	26
Figura 2 - Estrutura do NaCl.....	35
Figura 3 - Estrutura cristalina do diamante.....	36
Figura 4- Fluxograma material e métodos.....	47
Figura 5- Local da coleta da argila.	48
Figura 6- Imagem fotográfica do refluxo sob agitação para produção do xerogel.....	50
Figura 7-(a)Suspensão coloidal depois do refluxo (b) Câmara em temperatura ambiente.....	50
Figura 8- gel-úmido.	51
Figura 9- Registro fotográfico do material xerogel após síntese.	51
Figura 10- Xerogel sintetizado após maceração.	52
Figura 11- Difratorômetro de raio-X utilizado.....	56
Figura 12- Argila Vermelha seca até umidade higroscópica.	57
Figura 13- (a) Peneira 0,30mm e (b) Almofariz.	58
Figura 14- Solo homogeneizado na concha do aparelho de Casagrande.....	59
Figura 15- Amostra em estufa com temperatura controlada de $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$	59
Figura 16- Figura esquemática indicando a posição relativa dos Limites de Consistência e do índice de plasticidade.	61
Figura 17- Preparação da Argila Vermelha.	63
Figura 18- (a) Peneiras (b) Argila selecionada.	63
Figura 19- Sistema Encaixado.	64
Figura 20- a) Matriz macho e b) Matriz fêmea.....	65
Figura 21- Registro fotográfico da argila com 12% de umidade.....	65
Figura 22- a) Amostras quebradas, b) Amostra partida ao meio, c) Direção e formato da quebra.	66
Figura 23- a) Prensagem das amostras, b) Prensa Emic.....	67
Figura 24- a) Processo de desmoldagem, b) Amostras sobre amortecedor, c) Peça soltas.....	67
Figura 25- Classificação de argilas para uso cerâmico com base na cor após queima a 950°C , 1250° e 1450° , em atmosfera oxidante.	69

Figura 26- Amostras sobre placa refratária no interior da mufla.....	69
Figura 27- Mufla utilizada.	70
Figura 28- Trajetória que o forno executou de Tempo X Temperatura	71
Figura 29- Esquema de aparelhagem para o ensaio de absorção de água.....	72
Figura 30- Amostras no dessecador.	72
Figura 31 Balança Shimazu AY220.....	73
Figura 32- Banho Maria.....	73
Figura 33- Amostra sob circulação de água.....	74
Figura 34- Equipamento para ensaio de resistência à flexão em três pontos	76
Figura 35- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).	77
Figura 36- Esquema da montagem do ensaio do método do fio quente paralelo.	78
Figura 37- Gráfico limite de Liquidez do solo AV.....	80
Figura 38- MEV dos protótipos das placas cerâmicas contendo Argila Vermelha (92%) e o material xerogel sintetizado (8%).....	83
Figura 39- MEV dos protótipos de placas cerâmicas contendo somente Argila Vermelha.....	84
Figura 40- Infravermelho do xerogel sintetizado.	85
Figura 41- Análise infravermelho da AV.....	86
Figura 42- Difratoograma do material xerogel sintetizado.....	86
Figura 43- Curva aquecimento e resfriamento AV (100%) e AV (92%)+ Xerogel (8%).	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades mecânicas de alguns materiais cerâmicos.....	37
Tabela 2- Classificação dos revestimentos cerâmicos.....	38
Tabela 3- Resultados de absorção de água e densidade para AV e A8%.....	81
Tabela 4- Módulo de resistência à flexão (MRF) e carga de ruptura (CR) dos blocos cerâmicos de Argila Vermelha (AV).	82
Tabela 5- Módulo de resistência e Carga de ruptura dos blocos cerâmicos compostos de Argila Vermelha (AV) e Xerogel (8%).....	82
Tabela 6-Condutividade Térmica da Argila Vermelha.....	88
Tabela 7- Condutividade Térmica da Argila Vermelha (92%) contendo 8% do material xerogel sintetizado.....	89

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Mecanismo de reação pelo método de síntese sol-gel através da catálise ácida.....	23
Quadro 2- Mecanismo de reação pelo método de síntese sol-gel através da catálise básica.....	24
Quadro 3- Critérios de classificação para as placas cerâmicas com base na NBR 13817.	29
Quadro 4- Relação PEI e resistência à abrasão com o uso.....	39
Quadro 5- Relação coeficiente de atrito X indicações de uso	40
Quadro 6- Comparação da dureza dos minerais, segundo a escala Mohs.....	40
Quadro 7- Parâmetros de absorção, carga de ruptura e módulo de resistência à flexão.....	41
Quadro 8- Carga de ruptura relacionada com espessura e módulo de ruptura.....	42
Quadro 9- Classes de resistência ao ataque de produtos químicos	42
Quadro 10- Resistência Química.	42
Quadro 11- Relação entre uso e propriedades da cerâmica para revestimento.	45
Quadro 12- Usos específicos e características das placas cerâmicas.....	45
Quadro 13- Usos específicos e características das placas cerâmicas.....	46
Quadro 14 - Materiais utilizados na síntese do xerogel.....	48
Quadro 15- Limite de liquidez do solo AV	79
Quadro 16- Limite de Plasticidade do solo AV	80
Quadro 17- Análise granulométrica da AV.	81

LISTA DE SIGLAS

ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas

NBR- Normas Brasileiras

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

Abs-Absorção de Água

MPa- Megapascal

g/m²- Grama por metro quadrado

mm- Milímetro

m- Metro

kN- Quilonewton

ton- Toneladas

°C- Grau Celsius

E- Módulo de Elasticidade

ρ -Peso específico

K_c - Resistência a compressão

AV- Argila Vermelha

T°- Temperatura

TEOS- Tetra ortosilicato

TMCS- Trimetilclorosilano

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Considerações Iniciais.....	17
1.2 Objetivos	19
1.3 Estrutura do trabalho	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 O método Sol-Gel de síntese	21
2.2 Xerogel	25
2.3 Placas cerâmicas	26
2.3.1 Características	27
2.3.2 Classificação	28
2.3.3 Processos de Fabricação	29
2.3.4 Tipos de cerâmica	33
2.3.5 Estrutura das cerâmicas.....	35
2.3.6 Propriedades físicas e químicas.....	36
2.3.7 Relação entre propriedades e aplicabilidade.....	44
3 MATERIAL E MÉTODOS	47
3.1 Materiais e matérias primas	48
3.2 Método Sol-Gel de síntese do Xerogel.....	49
3.2.1 Síntese do Xerogel.....	49
3.2.2 Ensaio de caracterização do material xerogel	55
3.3 Preparação das Amostras de Argila Vermelha.....	56
3.3.1 Caracterização da Argila Vermelha	57
3.3.2 Difração de raios X da Argila Vermelha.....	62
3.4 Placas Cerâmicas	62
3.4.1 Produção das placas Cerâmicas.....	62

3.4.2 Análise física das placas cerâmicas.....	71
3.4.3 Ensaio Mecânico.....	75
3.5 Avaliação da resistência térmica das placas cerâmicas com e sem 8% (p/p) de xerogel.....	77
4 RESULTADOS.....	79
4.1 Caracterização física dos materiais.....	79
4.1.1 Limite de Liquidez.....	79
4.1.2 Limite de Plasticidade.....	80
4.1.3 Índice de Plasticidade.....	80
4.1.4 Análise Granulométrica – Método de Vettori.....	81
4.1.5 Absorção de água das placas cerâmicas.....	81
4.1.6 Resistência à flexão.....	82
4.2 Caracterização química dos materiais.....	84
4.2.1 Espectros de infravermelho do xerogel sintetizado.....	84
4.2.2 Espectros de infravermelho das argilas.....	85
4.2.3 Difração de raios X do xerogel.....	86
4.3 Avaliação da resistência térmica das placas cerâmicas com e sem 8% (p/p) de xerogel.....	87
5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	92
6 CONCLUSÕES.....	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

Conforto, no sentido da palavra, é o ato ou efeito de confortar. Significa comodidade material, aconchego (MICHAELIS, 1998). Está relacionado diretamente com conveniência, eficiência, bem-estar físico, privacidade (RYBCZYNSKI, 1986). O significado originário de conforto era consolo e consolar está muito ligado ao sentido de afagar. Tem forte conotação tátil, o que sugere a importância de estudar os materiais da superfície e sua composição.

Homem e ambiente convivem num processo de interdependência, criando uma ligação íntima entre os processos psicológicos de percepção do espaço e os processos de criação desse espaço. Ainda, a maneira pela qual o homem modifica o ambiente é hoje um tema de muita relevância, desta forma o desenvolvimento da tecnologia e dos materiais mostra uma tendência em aumentar a participação do homem sobre o ambiente à medida que surgem novos materiais e novas formas de pensar o termo “conforto” em relação aos ambientes.

Neste sentido novos materiais são estudados para servir como compósitos, ou seja, a combinação de um material com pouca condutividade térmica com materiais que já eram comercializados com o objetivo de proporcionar conforto térmico tornando a indústria ceramista mais atrativa, como por exemplo, a comparação do desempenho térmico de Painéis Auto-portantes (para construção de parede) com adição de EPS (Poliestireno Expandido) como alternativa aos tijolos cerâmicos no conforto térmico de residências (NOVAIS et al., 2014).

As indústrias estão sempre na busca por materiais que ofereçam grandes benefícios nas propriedades de redução de peso, custo e aumento da segurança e desempenho, dentre estas indústrias estes novos materiais se tornam atrativos também para a indústria da aeronáutica (LEITE, 2014).

O satisfatório desempenho do método sol gel na síntese de sílica de xerogel produz características desejáveis, como boa resistência mecânica e baixa densidade. Entretanto, novas estratégias neste método de síntese são propostas para alterar algumas propriedades como a retração do volume. Dentre os métodos de síntese o mais convencional é o método de secagem em condições ambientais. Visto que se trata de um método simples e de menor custo, torna-se favorável sua

aplicação na indústria. Além deste, existe o método de secagem por evaporação de solvente, seguido de outros métodos mais elaborados que evitam as forças capilares e/ou retração de volume do produto final, tais como: secagem supercrítica em alta temperatura, secagem supercrítica em baixa temperatura, Liofilização ou Freeze drying, (CHIAPPIM, 2012).

As condições supercríticas são utilizadas para preservar a textura dos poros, evitando tensões superficiais e retração de volume do produto final, causado pelo surgimento de interfaces líquido-vapor nas paredes dos poros (RODELLA et al., 2002). Porém, esta continua sendo uma técnica de difícil aplicação em escala industrial devido ao seu custo e potencial de perigo. O método de extração é realizado nas coordenadas críticas do fluido utilizado, ocorrendo uma combinação de alta temperatura, alta pressão e inflamabilidade desse solvente na autoclave, que influenciam no custo elevado do equipamento e no alto grau de periculosidade.

O conforto térmico de placas cerâmicas em escala reduzida depende intimamente do índice de vazios da estrutura. Neste sentido propriedades do material xerogel sintetizado como a porosidade, a durabilidade, a resistência mecânica e a resistência térmica influenciarão o contexto ambiental do conforto diretamente. Assim busca-se produzir protótipos de placas cerâmicas em escala reduzida com inserção do material xerogel sintetizado, pelo método de secagem ao ambiente, para promover conforto térmico em ambientes residenciais internos.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Propor a utilização de uma mistura de xerogéis que contemple os requisitos de conforto térmico quando inserido em protótipos de placas cerâmicas em escala reduzida.

1.2.2 Objetivos específicos

- (i) Propor um método de síntese prático e economicamente viável para produção de um xerogel;
- (ii) Caracterizar físico-quimicamente o xerogel sintetizado;
- (iii) Caracterizar físico-quimicamente a argila utilizada como matéria-prima na produção das placas cerâmicas;
- (iv) Analisar as resistências mecânica e térmica das placas cerâmicas com e sem inserção de 8% (p/p) de xerogel.

1.3 Estrutura do trabalho

O presente trabalho está dividido em seis capítulos, disposto da seguinte forma:

Capítulo 1- Introdução: apresenta um breve estado da arte da pesquisa, justificando a escolha do tema e os objetivos propostos.

Capítulo 2- Revisão Bibliográfica: inclui um estudo sobre o método sol-gel de síntese, a conceituação de um material xerogel e processos de produção da cerâmica;

Capítulo 3- Materiais e Métodos: descreve a metodologia empregada na síntese do xerogel e produção da cerâmica vermelha, bem como apresenta os ensaios físico-químicos, mecânicos e térmicos que foram realizados.

Capítulo 4- Resultados: são apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios realizados.

Capítulo 5- Discussão dos Resultados: são discutidos os principais resultados.

Capítulo 6- Considerações Finais: apresenta as conclusões gerais do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

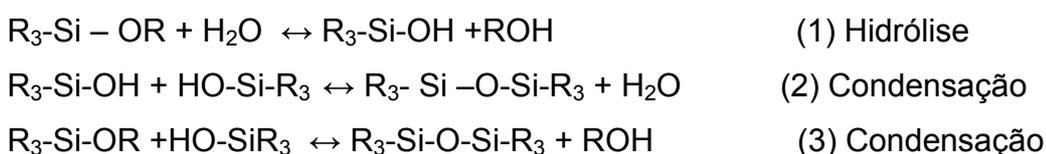
Nesta revisão bibliográfica serão abordados os principais temas arrolados com o trabalho desenvolvido, iniciando pela descrição do método sol-gel de síntese, seguido da conceituação do material xerogel e métodos de produção de placas cerâmicas.

2.1 O método Sol-Gel de síntese

O processo sol-gel se processa em várias etapas subsequentes:

- 1- Hidrólise e condensação dos precursores moleculares e formação do sol;
- 2- Gelificação (transição do sol para gel);
- 3- Envelhecimento;
- 4- Secagem.

As reações de hidrólise e condensação basicamente se resumem na transformação de espécies Si-OR e Si-OH em compostos siloxanos (- Si-O-Si-) por reações de condensação, conforme reações (1), (2) e (3):



A reação (1) exemplifica uma reação de hidrólise do grupamento alcóxido (R₃-Si - OR) que gera o grupamento silanol, R₃-Si-OH, enquanto que as reações (2 e 3) exemplificam reações de condensação via formação de água (2) ou álcool (3) para a formação de ligações siloxano (-Si-O-Si-) (BRINKER, 1990).

Vários tipos de precursores podem ser utilizados para preparar a sílica gel pelo método sol-gel de síntese. Os precursores mais comuns são silicatos de sódio em solução aquosa (Na₂SiO₃) e alcóxido de silício Si(OR)₄. Embora as soluções de Na₂SiO₃ possuem várias espécies diferentes de silicatos e estas são estáveis somente sob condições fortemente alcalinas.

Quando o precursor é um tetraalcóxidosilano, e neste caso os mais comuns utilizados são o tetrametoxisilano (TMOS) e o tetraetilortosilicato (TEOS). A segunda

etapa do processo sol-gel que é a gelificação se inicia pela mudança no pH da solução, a qual gera R_3Si-OH grupos de R_3Si-O^- , e, por adição de água ao sistema alcóxido precursor, a qual gera R_3Si-OH dos grupos R_3Si-OR .

Para a obtenção do gel, determinada quantidade de ligações siloxano deve ser maximizada e, conseqüentemente, o número de ligações silanol e grupos alcóxido minimizado. A solução líquida inicial é uma solução com partículas de tamanho coloidal (1 a 100 nm), chamada de sol, com posterior formação de uma rede tridimensional chamada de gel.

Os parâmetros que influenciam nas propriedades finais do material sintetizado como tamanho e forma da partícula, volume e distribuição do tamanho de poros e área superficial específica são:

- ✓ tipo de precursor utilizado;
- ✓ proporção alcóxido/água;
- ✓ tipo de catalisador;
- ✓ tipo de solvente;
- ✓ temperatura;
- ✓ pH; e
- ✓ concentração relativa e absoluta dos componentes na mistura precursora.

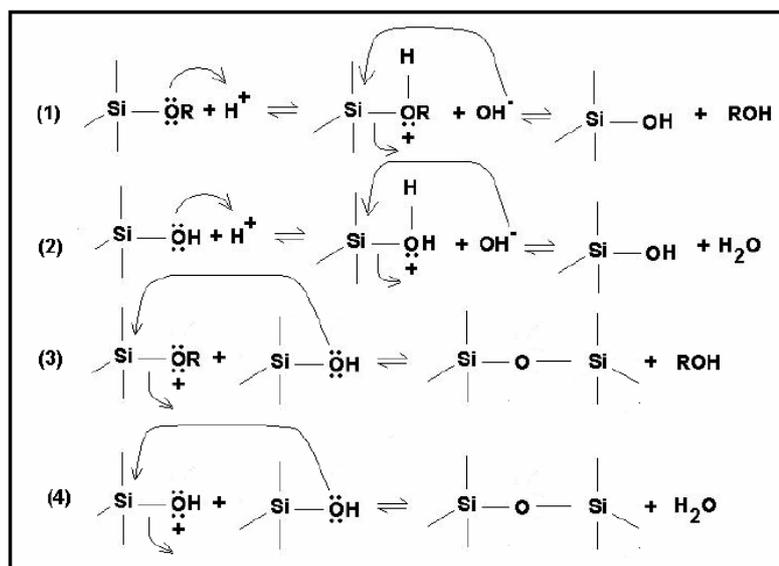
Como citado, o processo “sol-gel” depende muito da natureza do catalisador. Se a reação de hidrólise for catalisada por uma base, ocorrerá a formação de cadeias mais ramificadas no início do processo, ao passo que, se a hidrólise for catalisada por um ácido, a velocidade de condensação será maior que a velocidade de hidrólise, ocorrendo a formação de cadeias mais longas e menos ramificadas (COSTA, 2008). Assim, a natureza do catalisador influencia o grau de porosidade final do sólido obtido, já que, com a catálise ácida, as cadeias ficam menos ramificadas e propiciam um maior grau de compactação e porosidade final menor.

Para a química da sílica, convém citar que os termos ácido ou básico se referem ao pH do ponto de carga zero (PZC) da superfície da sílica, ou seja, pH onde todas as partículas do óxido inorgânico são eletricamente neutras.

O ponto de carga zero para a sílica situa-se entre 3 e 5, ou seja, abaixo deste intervalo de pH (condições ácidas) as partículas de sílica encontram-se carregadas positivamente, enquanto que acima deste valor (condições básicas) as partículas de sílica encontram-se carregadas negativamente.

Especificamente se a catálise for realizada em meio ácido as reações de hidrólise (1 e 2) são mais rápidas que as reações de condensação (3 e 4) e os mecanismos de síntese ocorrem, conforme o quadro 1:

Quadro 1- Mecanismo de reação pelo método de síntese sol-gel através da catálise ácida.

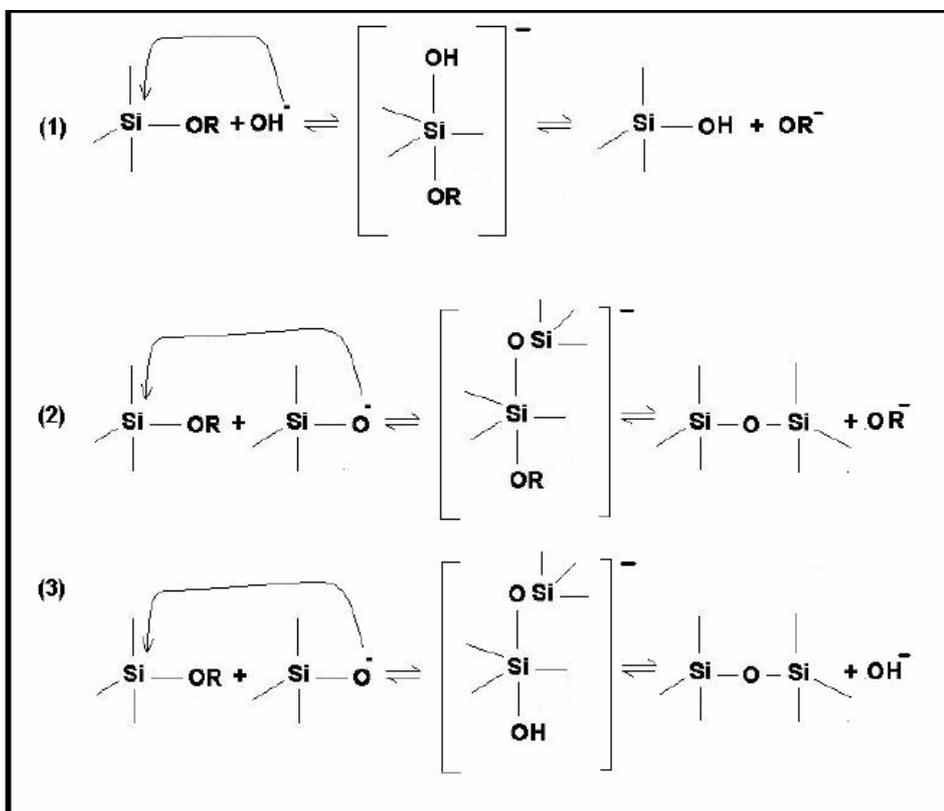


Fonte: Costa, 2008

Sob condições ácidas, o átomo de oxigênio de um grupo Si-OR ou Si-OH é protonado em uma etapa inicial rápida. Um bom grupo de saída é criado por protonação. Além disso, a densidade eletrônica no átomo de silício é reduzida, o que torna mais suscetível ao ataque nucleofílico pela molécula de água nas reações de hidrólise ou pelo grupo silanol nas reações de condensação. Visto que no processo de formação do xerogel espera-se que todo ou quase todo o silano esteja hidrolisado, formam-se ligações siloxanos [-O-Si-O-] na rede polimérica do xerogel.

Se a catálise for realizada em meio básico, as reações de condensação (reações 2 e 3) serão mais rápidas do que a reação de hidrólise (reação 1) e os mecanismos ocorrerão conforme o quadro 2:

Quadro 2- Mecanismo de reação pelo método de síntese sol-gel através da catálise básica.



Fonte: Costa, 2008

Em condições básicas, as reações de hidrólise e condensação ocorrem segundo um mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$. Na hidrólise, o grupo OH^- substitui o grupamento OR^- e na condensação, o nucleófilo silanolato substitui o grupo OH^- ou o grupamento OR^- . Cabe salientar que todos os mecanismos são em princípio reversíveis: significa que as ligações Si-O-Si podem ser clivadas pelo OH^- , e os grupos silanóis podem reagir com o álcool para formar grupos alcóxidos (R-O-Si). Assim o grau de deslocamento do equilíbrio dessas reações vai depender bastante das condições de reação (SHUBERT; HUSING, 2007).

Entre as principais características positivas do processo sol-gel de síntese, se destacam:

- 1) Reações podem ser processadas à temperatura ambiente (COSTA et al., 2008; ROACH et al., 2007);
- 2) Possibilidades de se obter materiais de diferentes configurações como monólitos, fibras, corpos cerâmicos, filmes, membranas e pós (COSTA et al., 2008).

2.2 Xerogel

O desenvolvimento da ciência dos materiais trouxe contribuições para o avanço tecnológico. A busca constante por novos materiais com desempenho e propriedades otimizadas para aplicações inovadoras, e o aperfeiçoamento de materiais já existentes, é um dos motivos da evolução técnica e científica atual.

O método sol-gel de síntese manipulando produtos à base de sílica podem formar um xerogel ou um aerogel. Os dois tipos de técnicas de secagem é que definem a nomenclatura dada ao material à base de sílica: a secagem supercrítica, que ocorre em meio supercrítico para a extração do solvente, compreende o aerogel, e a secagem por evaporação para extração do solvente, compreende o xerogel (RODELLA et al., 2002). Na Figura 1 é possível visualizar um esquema ilustrando a transição de gel para xerogel ou de gel para aerogel conforme a extração do solvente.

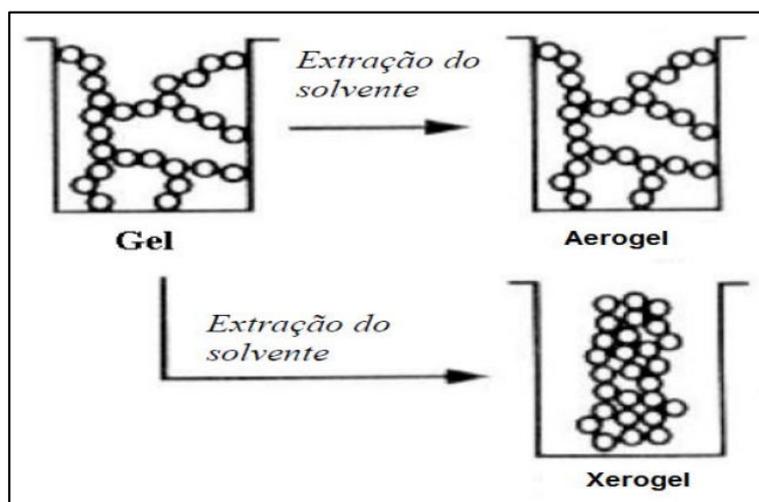
A extração do solvente convencional por evaporação do líquido do gel, isto é, por aumento de temperatura ou diminuição da pressão, ocorre em três estágios diferentes:

- (1) Na primeira etapa de extração do solvente, o gel formado diminui seu volume gradualmente comparado ao volume que o líquido ocupava. O líquido flui do interior do gel até a superfície do gel ocasionando uma deformação no material, além dos grupamentos $-OH$ próximos da superfície que podem reagir entre si e da distribuição dos tamanhos de raios dos poros da estrutura que tende a diminuir.
- (2) A segunda etapa ocorre quando a tensão do gel se torna tão grande que é capaz de colapsar a estrutura, gerando quebras. Nesta etapa a interface líquido/gás retrai para dentro do corpo do gel, enquanto filmes líquidos remanescentes de forma funicular permanecem dentro dos poros.
- (3) Na terceira e última etapa o filme de líquido se rompe ficando localizado em pontos isolados na estrutura e só podendo sair da estrutura por difusão e em fase gasosa.

Para a síntese do xerogel, estratégias são utilizadas para não ocorrer quebras na estrutura do xerogel como a evaporação de forma lenta. Enquanto que os aerogéis são obtidos quando a extração do solvente permite que o líquido no poro de um gel molhado seja apenas trocado por ar, sem que ocorram alterações na

estrutura de rede ou no volume do corpo do gel. (PESSANHA; COELHO, 2009, SHUBERT; HUSING, 2007).

Figura 1- Esquema ilustrando a redução do volume na transição de gel para xerogel e de gel para aerogel.



Fonte (BRINKER e SCHERER, 1990).

As possibilidades de aplicação de aerogéis e xerogéis são amplas, dentre elas podemos citar: catalisadores seletivos (WIGHT, 2002; LU, 2002; WULF, 2002), materiais adsorventes (CORRIU, 2004; PAVAN, 2004, PAVAN, 2003), materiais para processos de separação (PENG, 2005), carreadores de fármacos (FONSECA, 2008; JIANG, 2006,), sensores eletroquímicos (ARENAS, 2008, LEV, 1995), revestimentos protetores (ZHANDI, 2005; LIU, 2005; ZHELUDKEVICH, 2005; PEPE, 2004; ROSERO-NAVARRO, 2008; ZAND, 2005; GANG, 2007; QUINET, 2007), entre outros.

2.3 Placas cerâmicas

As cerâmicas são materiais obtidos por uma série de processos de fabricação, em que no mínimo a argila ou misturas que as contém, passam pela conformação, secagem e queima e acabamentos finais (se necessário). Desta forma, a argila fica aglutinada por uma pequena quantidade de sílica, que surge pela ação do calor na etapa da queima (BAUER, 1992).

De acordo com Norton (1973, p. 13)

Cerâmica pode ser definida num sentido mais amplo do que implica a definição de dicionário da palavra “olária” (*pottery*). A palavra grega *Keramos* significa “coisa queimada”; assim, o nosso moderno termo, cerâmica, que inclui cerâmica branca, esmalte, refratários, vidros, cimentos, materiais de construção civil e abrasivos, não é mais incompatível com o uso original.

A composição dos materiais cerâmicos é dada por elementos metálicos e não metálicos, comumente óxidos, nitretos e carbetos. Em geral, os inúmeros materiais que se condizem nesta categoria são compostos por minerais argilosos, cimento e vidros que são isolantes à passagem de eletricidade e calor, sendo mais resistentes a altas temperaturas e ambientes abrasivos quando comparados aos metais e polímeros. Com relação ao comportamento mecânico, os materiais cerâmicos são duros, porém muito frágeis (CALLISTER, 2002).

Atualmente têm-se três Normas Brasileiras da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) para revestimentos cerâmicos:

NBR 13816/1997 - Terminologia;

NBR 13817/1997 - Classificação;

NBR 13818/1997 - Especificação e métodos de ensaio.

2.3.1 Características

BARBA et al. (2002) comenta a existência de quatro fatores principais que influem nas características de uma placa cerâmica para revestimento:

- 1) composição da massa;
- 2) distribuição granulométrica e formato das partículas;
- 3) grau de compactação antes da queima, denominado compacidade;
- 4) condições de queima.

Entre as características influenciadas por estes fatores encontra-se a estabilidade dimensional.

2.3.1.1 Características geométricas

Conforme descrito no anexo S da NBR 13818(1997), na fabricação da placa cerâmica, devem ser verificadas as seguintes características geométricas:

- a) retitude dos lados: desvio medido no meio do lado plano da placa.

- b) ortogonalidade: desvio no esquadro das placas, afetando a retangularidade dos ângulos, ou seja, o esquadro da placa.
- c) curvatura central: flecha vertical no centro de uma placa em relação ao plano definido por três dos seus quatro vértices.
- d) curvatura lateral: flecha vertical de um lado, em relação ao plano definido por três dos quatro ângulos.
- e) empeno: desvio de um vértice com relação ao plano definido pelos outros vértices. Pode ser visualizado como o balanço da placa sobre uma diagonal.

2.3.2 Classificação

Conforme NBR 13817(1997), as placas cerâmicas para revestimentos podem ser classificadas analisando os seguintes critérios:

- a) esmaltadas e não esmaltadas;
- b) métodos de fabricação (por exemplo: prensado, extrudado e outros);
- c) grupos de absorção de água;
- d) classes de resistência à abrasão superficial, em número de 5;
- e) classes de resistência ao manchamento, em número de 5;
- f) classes de resistência ao ataque de agentes químicos, segundo diferentes níveis de concentração;
- g) aspecto superficial ou análise visual.

No quadro 3 podemos ver um resumo da classificação conforme NBR 13818(1997).

Quadro 3- Critérios de classificação para as placas cerâmicas com base na NBR 13817.

A	Esmaltadas e não esmaltada	Esmaltadas (<i>glazed</i>) ou GL
		Não esmaltadas (<i>unglazed</i>) ou UGL
B	Métodos de fabricação	Placas cerâmicas extrudadas (A): tipo precisão e tipo artesanal.
		Placas cerâmicas prensadas (B)
		Placas cerâmicas produzidas por outros processos (c)
C	Grupos de absorção de água (Abs) (%)	Ia ($0 < \text{Abs} \leq 0,5$)
		Ib ($0,5 < \text{Abs} \leq 3,0$)
		IIa ($3,0 < \text{Abs} \leq 6,0$)
		IIb ($6,0 < \text{Abs} \leq 10,0$)
		III (Abs acima de 10,0)
D	Classes de resistência à abrasão superficial	PEI 0 a PEI 5
E	Classes de resistência ao manchamento	a) Classe 5: máxima facilidade de remoção de mancha.
		b) Classe 4: mancha removível com produto de limpeza fraco.
		c) Classe 3: mancha removível com produto de limpeza forte.
		d) Classe 2: mancha removível com ácido clorídrico, hidróxido de potássio e tricloroetileno.
		e) Classe 1: impossibilidade de remoção da mancha.
F	Classes de resistência ao ataque de agentes químicos, segundo diferentes níveis de concentração.	(A) alta, (B) média ou (C) baixa conforme concentração de ácidos e álcalis (H) alta ou (L) baixa.
G	Aspecto superficial ou análise visual	Produto de primeira qualidade quando 95% das peças examinadas, ou mais, não apresentam defeitos visíveis na distância padrão de observação (conforme NBR 13818).

Fonte: MÜLLER, 2010.

2.3.3 Processos de Fabricação

Para fabricação de peças cerâmicas, BAUER (1992) comenta a existência de várias etapas que devem ser abrangidas, que são:

- Exploração das jazidas (extração do barro);
- Tratamento prévio das matérias primas (eliminação de impurezas e beneficiamento);
- Homogeneização (moldagem ou conformação);

- Secagem;
- Queima,

Em muitos casos existem também a etapa de vitrificação especial.

2.3.3.1 Extração do barro

A extração ocorre a partir de um estudo para distinguir qual a argila que se deve buscar para atingir as qualidades desejáveis, como a composição granulométrica, profundidade da barreira e umidade. Logo após, verifica se há a existência de carbonos ou compostos sulfurosos, pois provocam cerâmicas fendilhadas. Também se deve analisar a existência de matéria orgânica, pois esta é responsável pela porosidade (BAUER, 1992; SOARES; PEREIRA, 2004).

2.3.3.2 Preparação da matéria prima

Esta etapa consiste na seleção de materiais para a indústria, eliminação de impurezas, além de tratamentos para aumentar a plasticidade e correções de grãos. (BAUER, 1992).

2.3.3.3 Conformação

A conformação é o ato de moldar a massa, para isto é necessário prensar as placas cerâmicas.

Antes de serem secos em estufas a 110 °C por 24 h, os corpos-de-prova são prensados. A pressão de prensagem e a densidade a verde são controladas para que os corpos atinjam uma compacidade (quociente entre a densidade da peça seca sobre a densidade real da massa) média de 0,69. Existe para cada massa e revestimento cerâmico pretendido um valor ideal ou faixa de valores ideais de compacidade (PRADO, 2003).

Para operação de dar forma a pasta de cerâmica Bauer (1992) cita a existência de quatro processos de moldagem, descritas a seguir:

- a. *Moldagem a seco*: as argilas e demais matéria-prima são preparadas para a conformação por prensagem com sua umidade natural, isto é, aquela com que foram extraídas da jazida (com 4 a 10% de água). São utilizados

para conformação de ladrilhos, azulejos, refratários, isoladores elétricos e para tijolos e telhas de superior qualidade.

- b. *Moldagem com pasta plástica consistente*: para esta massa (com 20 a 35% de água) o material é moldado por extrusão, em que a massa é forçada a passar, sob pressão, por um bocal, que produz uma massa continua que deve ser cortada na vertical no comprimento desejado. Este processo é utilizado para se produzir tijolos, tijoletas, tubos cerâmicos, telhas e refratários.
- c. *Moldagem com pasta plástica mole*: para esta massa muito pastosa (com 25 a 40% de água) o material é moldado por moldes de madeiras ou torno de oleiro. São utilizados em vasos, tijolos brutos, pratos, xícaras, etc. Na forma, a pasta é colocada por meio manual e recebe uma camada final de areia, resultando em uma superfície áspera.
- d. *Moldagem com pasta fluída*: a cerâmica é dissolvida em água (com 30 a 50% de água) e a solução vertida em moldes porosos de gesso. Logo, a água é absorvida pelas paredes do gesso em que a argila se adere. Ao secar, a peça se retrai e se solta do molde. Este processo é chamado de barbotina e são utilizadas para porcelanas, louças sanitárias, peças para instalação elétrica e peças de formatos complexos.

Alguns destes processos são escolhidos avaliando o investimento e a economia, pois no método seco não são necessários moinhos, tanques, bombas e fornalhas, além do processo ser primário e simples permitindo uma diminuição enorme de energia, manutenção e mão de obra.

Nos processos mais úmidos o ganho é na qualidade, pois permitem um melhor controle nos processos.

2.3.3.4 Secagem

As propriedades físicas e químicas do produto final são resultados da secagem e de seu controle, e tais alterações afetam o processo de transferência de calor e massa, sendo responsável por variações volumétricas, densidade, dimensão dos poros e secagem da água contida nos capilares (VIEIRA et al., 2003).

A secagem é o processo responsável pela retirada da água utilizada na etapa da conformação. Este processo de secagem é muito importante, pois ela auxilia a

expulsão da água contida no interior das amostras, evitando o aparecimento de tensões internas e possíveis fendilhamentos. A eliminação de água ocorre por evaporação através do aporte de calor, efetuado mediante uma corrente de ar e deve ser uniforme para que não ocorram distorções na peça. A secagem pode levar de 3 a 6 semanas quando se tratar de argilas moles, já se tratando de argilas rijas pode levar até 1 semana, por meio natural (BAUER, 1992).

Bauer (1992) menciona a existência de quatro tipos de secagens básicas, que são:

- a. *Secagem natural*: é o processo que acontece nas olarias, abrigado do sol e com ventilação controlada;
- b. *Secagem por ar quente-úmido*: primeiramente recebe ar quente com alto teor de umidade dentro de secadores, logo após recebe somente ar quente a fim de perder a água impregnada nos capilares (isto minimiza as deformações);
- c. *Secagem de túnel*: é um túnel que possui uma temperatura em duas escalas, em que uma vagoneta leva lentamente as peças da menor temperatura até a maior, resultante do calor residual dos fornos;
- d. *Secagem por radiação infravermelha*: possui alto custo e serve somente para peças delgadas. É utilizada para peças de precisão por possuir pouca deformação, além de possuir o benefício de render muito.

2.3.3.5 Queima

A queima é a etapa que ocorrem os processos químicos, onde se transforma um material frágil em um resistente com auxílio do calor. Para garantir a qualidade nesta etapa é necessário uma pré queima em que se retira a umidade das amostras, na queima a temperatura deve ser próxima, porém abaixo do ponto de fusão do corpo cerâmico e sempre uniforme. Também se sugere o uso de fundentes na massa cerâmica com elevado tempo de queima (BAUER, 1992; NORTON, 1973; ROSS, 1991).

As placas cerâmicas podem apresentar pequenas diferenças de tamanho, mas devem estar sempre dentro dos limites que prescreve a norma NBR 13818(1997). Estas diferenças são resultados de transformações químicas e físicas no material, também podem ocorrer na forma de redução de massa e densificação e

vitrificação (NONI JR., 2005). Das transformações citadas, classifica em físicas e químicas:

Transformações físicas:

- Desidratação: perda da umidade capilar e absorvida.
- Dilatação e Retração Térmica: modificação das dimensões das placas com o aquecimento e resfriamento.
- Transformações alotrópicas: mudança do arranjo cristalino de determinados materiais, a mais conhecida é a transformação do quartzo de α para β a 573 °C.
- Fusão: alteração de estado físico do sólido para o líquido.
- Sinterização: transporte do material ainda no estado sólido de uma região qualquer para a região de interface entre duas ou mais partículas.

Transformações químicas devido ao processo térmico:

- Perda de água de constituição: água que faz parte da estrutura cristalina dos argilominerais.
- Decomposição da matéria orgânica.
- Decomposição de carbonatos: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.
- Aumento de oxidação dos óxidos de ferro e enxofre.
- Formação de novas fases: mulita, por exemplo.

Dentre sucessivas transformações, a queima inadequada pode trazer defeitos, como Pedroti (2007) apresentaram em seu trabalho, que prevê que a durabilidade dos blocos cerâmicos está diretamente ligada à temperatura de queima. A matéria orgânica pode também originar defeitos durante o processo de queima quando se emprega ciclos rápidos, devido ao redutor enérgico não permitir a oxidação dos óxidos de ferro presentes, assim, apresenta-se furos que deterioram as características da superfície.

As placas cerâmicas monoporosas, possuem elevado teor de quartzo em suas composições, o aumento deste teor e do tamanho de partícula influencia diretamente no aumento do coeficiente de dilatação térmica linear e acarreta uma redução na resistência mecânica do produto acabado (ZAUBERAS; RIELLA, 2001).

2.3.4 Tipos de cerâmica

Tijoleiras e ladrilhos são tijolos de espessuras pequenas usadas para pavimentação e revestimento, podem ser encontrados vários tipos, porosos, comuns

e prensados. Cerâmica comum é chamado de tijoleira (espessuras de 2 cm), e ladrilhos (espessuras de 5 a 7 mm) quando se trabalha com cerâmica prensada (BAUER, 1992).

Grês cerâmico – são produtos com baixa absorção (absorção de água entre 0,5 a 3,0 %), indicados para revestimento externo e pisos. Obtido com temperatura de queima entre 1120°C e 1200°C. Um dos produtos de grês cerâmico é o ladrilho de grês (ou litocerâmica). O ladrilho de grês se apresenta com massa quase vitrificada, mais compacta que a cerâmica vermelha, menos branca que a faiança. Geralmente é feita a esmaltação na face aparente semelhante às louças.

Azulejos – São placas de louça, de pouca espessura, cerca de 5 mm vidrados numa das faces, onde levam corantes. Na face posterior (o tardo) apresentam saliência para aumentar a fixação das argamassas de assentamento e rejuntamento. A moldagem é feita a seco, e o cozimento se dá a 1250°C. O vidrado é feito com uma pintura, geralmente obtida com óxido de chumbo, areia fina, calda de argila e corante. É comum o azulejo de 15 x 15 cm e 10 x 10 cm. Os filetes e arremates tem o comprimento usual de 7 cm. Podem-se encontrar azulejos lisos, decorado, plano ou texturizado. As arestas podem ser de quinas retas, biseladas ou boleadas. Por serem destinados ao revestimento de paredes, onde são muito pequenas as exigências mecânicas e abrasivas, os azulejos apresentam usualmente baixas resistências sob estes dois aspectos. Por isso, não é recomendado seu uso no revestimento de pisos. A palavra “azulejo” vem de um termo árabe, que significa “pedra cintilante”.

Pastilhas (ou mosaicos) – São fabricadas pelos mesmos processos dos azulejos, com dimensões (normalmente 2,5 x 2,5 cm e, no máximo, 5 x 5 cm), quadradas ou hexagonais, com acabamento porcelanizado. Elas vêm em placas (colocadas em faixas de papel) e podem ser foscas, brilhantes ou texturizadas (antiderrapante).

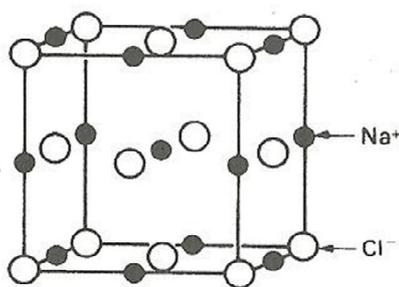
Terracota – por este termo que significa “terra cozida”, a indústria ceramista refere-se ao nosso conhecido “vermelhinho”, embora ele possa ser amarelo ou preto. E aquela tradicional peça cerâmica, com 7,5 x 15,0 cm, são feitos de uma argila plástica com adição de 15 a 35% de chamota, queimados a 1110° e 1300 °C, resultado em um corpo cerâmico com absorção de 15%, (NORTON, 1973).

2.3.5 Estrutura das cerâmicas

As cerâmicas podem ter estrutura predominantemente iônica ou predominantemente covalente:

Cerâmicas Iônicas: As estruturas de cerâmicas iônicas são formadas pela interação de um metal com um não-metal, por exemplo: cloreto de sódio, NaCl; óxido de magnésio, MgO; alumina, Al_2O_3 ; zircônia, ZrO_3 (CALLISTER, 2002, ASHBY ; JONES, 2007). Como o metal e o não-metal possuem cargas opostas, esta atração eletrostática que existe entre eles é o que fornece grande energia de ligação. Normalmente os íons possuem um arranjo denso, porém estes íons não devem se tocar, resultando em estruturas conhecidas, como a do sal-gema (halita) NaCl, ou da alumina Al_2O_3 . A Figura 2 ilustra a estrutura cristalina do NaCl, onde cada átomo de sódio perde um elétron para cada átomo de cloro, e se dispõem em posições apropriadas para garantir a máxima interação entre os átomos, sendo que cada Na^+ não é vizinho de nenhum Na^+ e que cada Na^+ faz ligações com 6 Cl^- .

Figura 2 - Estrutura do NaCl.

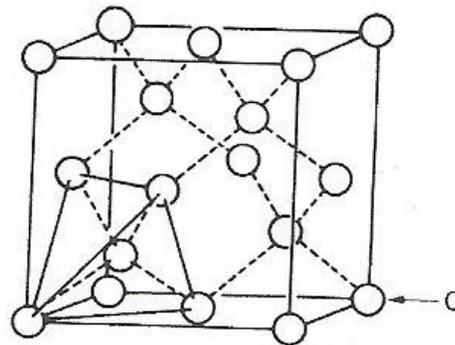


(a)

Fonte: Ashby & Jones (2007)

Cerâmicas Covalentes: As estruturas covalentes são formadas por dois não-metais, por exemplo: sílica, SiO_2 , ou até elementos puros como carbono ou silício (CALLISTER, 2002). Ocorre que um átomo estabelece ligações compartilhando elétrons, fornecendo um número fixo de ligações direcionais. Assim a posição e o número de vizinhos são rigorosamente fixados. A figura 3 ilustra a estrutura de uma cerâmica covalente, o diamante, em que se podem notar quatro arranjos coordenados de átomos de carbono dentro da célula unitária cúbica.

Figura 3 - Estrutura cristalina do diamante.



(a)

Fonte: Ashby & Jones (2007)

2.3.6 Propriedades físicas e químicas

a) Módulo de Elasticidade

As cerâmicas também possuem um módulo de Young bem definido, em geral os módulos elásticos das cerâmicas são maiores que os dos metais, proporcionando maior rigidez da ligação iônica em óxidos simples e da ligação covalente em silicatos. Além do resultado de suas estruturas não serem compactas, as densidades são baixas provocando módulos específicos (E/ρ) bastante altos (ASHBY; JONES, 2007). Os valores de módulo de elasticidade situam-se em torno de 304 GPa (nitreto de silício) a 69 GPa (vidro de cal de soda) (CALLISTER, 2000).

b) Resistência à dureza e resistência reticular

Dentre os sólidos, as cerâmicas são os mais duros de todos os materiais. Elas apresentam enorme resistência reticular ao movimento de uma discordância. Uma discordância ao se movimentar pela estrutura tem de romper e formar novas ligações (ASHBY & JONES, 2007). As durezas Knoop aproximadas (carga de 100g) para o diamante é 7000, para o carbetto de silício 2500, para o óxido de alumínio 2100 e para a sílica na forma de quartzo 800, o que faz das cerâmicas materiais uteis para abrasão e/ou esmerilhamento de outros materiais. De fato as cerâmicas são os materiais mais duros conhecidos da superfície terrestre (CALLISTER, 2000).

c) Resistência à fratura de cerâmicas

Um material com grande resistência reticular possui baixa resistência à fratura, logo os valores de K_c de uma cerâmica equivale a uma quinquagésima parte dos valores que metais dúcteis possuem. Uma das grandes influencias da baixa resistência à fratura é que na etapa de produção, a cerâmica fica com pequenos orifícios, também tensões térmicas, corrosão ou abrasão podem provocar pequenas trincas (ASHBY; JONES, 2007). A resistência à fratura se relaciona com a porosidade do material, conforme equação 1 (CALLISTER, 2000):

$$\sigma_{rt} = \sigma_0 \exp(-nP) \quad \dots (1)$$

Onde:

σ_{rt} = Resistência à fratura do material com porosidade (P);

σ_0 = resistência à fratura do material sem porosidade.

n = constante experimental

A Tabela 1 apresenta alguns valores de resistência à fratura (σ_f), módulo de elasticidade (E), energia de fratura (Y_f), de alguns materiais cerâmicos (ZANOTTO; MIGLIORE, 1991):

Tabela 1- Propriedades mecânicas de alguns materiais cerâmicos

Material	E (GPa)	σ_f (MPa)	Y_f (J.m ⁻²)
Pyrex	60	100	4
Pyrex conjugado (50% fibras C)	193	700	5000
Cimento	13	10	20
Cimento conjugado (9% fibras C)	34	170	7500

Fonte: ZANOTTO; MIGLIORE, 1991

d) Resistência ao choque térmico

Indica se o revestimento é capaz de resistir às variações bruscas de temperatura sem apresentar falhas visíveis. Para quantificar a resistência ao choque térmico basta submeter à peça (10 vezes) às variações bruscas de temperatura alternando-se quente (110°C) e fria (10°C) para verificar se resiste sem apresentar trincas. (ASHBY & JONES, 2007).

Para realizar o ensaio de Resistência ao choque térmico são necessárias cinco placas inteiras, isentas de defeitos, que devem ser examinadas de antemão a olho nu, conforme NBR 13817(1997).

e) Absorção de água

Pela NBR 13818/1997, Anexo B, a absorção de água determina a porosidade da base cerâmica. Quanto menor a quantidade de poros da base, menor é a absorção de água. Para a determinação da absorção de água, são necessários 10 corpos de prova (dez placas cerâmicas), entretanto, se a área superficial da cada placa for maior que 0,04 m², somente cinco placas devem ser usadas no ensaio. Outrossim, quando a massa de uma placa for inferior a 50 g, o corpo de prova deve ser constituído por um número suficiente de placas com massa entre 50 g e 100 g. Placa com lados maiores que 200 mm podem ser cortadas em placas menores, desde que os pedaços cortados sejam incluídos no ensaio. A classificação das cerâmicas quanto a absorção de água pode ser visualizada na Tabela 2.

Tabela 2- Classificação dos revestimentos cerâmicos.

Grupo	Absorção de Água (%)	Resistência Mecânica (Kgf/cm ²)	Definição do Grupo
Bla	0 < Abs ≤ 0,5	350 a 500	Porcelanato
B Ib	0,5 < Abs ≤ 3	300 a 450	Grês
BIIa	3 < Abs ≤ 6	220 a 350	Semi-grês
BIIb	6 < Abs ≤ 10	150 a 220	Semi-poroso
BIII	Abs > 10	150 a 220	Poroso

Fonte: NBR 13817(1997)

f) Resistência à abrasão (índice PEI)

Conforme anexo D da NBR 13818, a resistência à abrasão é a resistência ao desgaste da superfície esmaltada, causada pelo tráfego de pessoas e movimentação de objetos. Também existe o método americano internacionalmente chamado de Porcelain Enamel Institute (PEI), que considera os produtos de acordo com a avaliação visual do desgaste provocado na cerâmica por um aparelho com esferas de aço, que giram sobre sua superfície (TRISTÃO, 2005).

Conforme descrito na NBR 13818(1997) a resistência ao desgaste do esmalte pode ser determinado pelo abrasímetro ou pelo método químico. Os corpos de prova devem possuir dimensões no mínimo de (10cmx10cm) podendo variar de 0,5 para mais ou para menos, em caso de cerâmicas com dimensões menores. Estas devem ser assentadas sobre um material suporte, inclusive rejuntadas.

As classes de abrasão superficiais (PEI), a resistência à abrasão e os usos, pode ser visualizada no Quadro 4 a seguir.

Quadro 4- Relação PEI e resistência à abrasão com o uso.

N ^o de giros	Classe PEI	Resistência	Uso (ambientes)
100	PEI 0	-	Desaconselhável para pisos.
150	PEI 1	Baixa	Banheiros e quartos de dormir residenciais.
600	PEI 2	Média	Ambientes residenciais sem porta para fora.
1500	PEI 3	Média alta	Cozinhas residenciais, corredores, escritórios.
2200	PEI 4	Alta	Estabelecimentos comerciais localizados internamente.
12000	PEI 5	Altíssima	Áreas públicas de alto tráfego: shopping centers, aeroportos, bancos, escolas, padarias, restaurantes, bares, etc.

Fonte: TRISTÃO (2005) apud SOARES FILHO; ONOE (1999)

g) Coeficiente de atrito

É o parâmetro que caracteriza a resistência ao escorregamento. Quanto maior o coeficiente de atrito, menos escorregadio é o piso. As superfícies ásperas tendem a possuir alto coeficiente de atrito. Conforme a NBR 13818(1997), o coeficiente de atrito é medido no piso seco e molhado e o valor máximo é 1, que representaria um piso totalmente áspero. O piso é considerado antiderrapante quando seu coeficiente de atrito molhado é maior que 0,4 (Quadro 5).

Quadro 5- Relação coeficiente de atrito X indicações de uso

COEFICIENTE DE ATRITO	
Valor	Indicações
0,4	Satisfatório para instalações normais
0,4 a 0,7	Recomendado para uso onde se requer resistência ao escorregamento
> 0,7	Recomendado para locais onde o risco de escorregamento é muito intenso (áreas externas em aclave ou declive).

Fonte: TRISTÃO (2005) apud LIMA (1998)

h) Resistência ao risco (escala MOHS)

A resistência ao risco é medida pelo grau de dureza do esmalte através da escala Mohs que varia de 1 (equivalente ao talco) a 10 (equivalente ao diamante). Tendo como referência a dureza do diamante na classe Mohs igual a 10, são definidas categorias, sempre comparando com as durezas de materiais naturais (NBR 13818/1997). O quadro 6 compara a dureza de diferentes minerais segundo a escala mhos.

Quadro 6- Comparação da dureza dos minerais, segundo a escala Mohs.

Durezas de vários minerais (escala Mohs)			
Talco	1	Feldspato	6
Gesso	2	Quartzo	7
Calcita	3	Topázio	8
Fluorita	4	Corindon	9
Apatita	5	Diamante	10

Fonte: NBR 13818/1997

i) Resistência às manchas (limpabilidade)

É determinada a partir da facilidade de limpeza da cerâmica. Conforme a NBR 13817(1997) as classes de resistência ao manchamento ou classes de limpabilidade estão classificadas conforme a facilidade de remoção das manchas, são elas:

Classe 1: impossibilidade de remoção da mancha;

Classe 2: removível com produto de limpeza especial (ácido clorídrico ou acetona);

Classe 3: removível com produto de limpeza forte (água sanitária ou ácido muriático diluído);

Classe 4: removível com produto de limpeza fraco (detergentes convencionais);

Classe 5: máxima facilidade de remoção (água).

A porosidade está intimamente relacionada com a classe de limpabilidade, pois a ausência de poros na superfície facilita a limpeza da cerâmica.

j) Resistência à flexão

É a capacidade que todo material tem de ceder sem romper, é denominada módulo de resistência à flexão (expresso em $N \cdot mm^{-2}$ ou $Kgf \cdot cm^{-2}$) e revela a medida de coesão interna do material (NBR 13818/1997). O quadro 7 ilustra os parâmetros de absorção e resistência à ruptura de um material cerâmico, bem como seus respectivos módulos de resistência à flexão.

Quadro 7- Parâmetros de absorção, carga de ruptura e módulo de resistência à flexão.

Nomenclatura usual	Grupo ISO	Absorção de água	Carga de ruptura (Kgf)	Módulo de resistência à flexão (N/mm^2)
Porcelanato	Bla	0 a 0,5%	> 130	> 35
Grés	B1b	0,5 a 3%	> 110	> 30
Semi-grés	B11a	3 a 6%	> 100	> 22
Semi-Poroso	B11b	6 a 10%	> 80	> 18
Poroso	B111	10 a 20%	> 60	> 15
Azulejo	B111	10 a 20%	> 40	> 15
Azulejo Fino	B111	10 a 20%	> 20	> 15

Fonte: NBR 13817(1997); NBR 13818(1997); ANFACER (2002).

A carga de ruptura é a carga máxima que suporta a placa cerâmica quando flexionada. Depende do material e da espessura da peça. O quadro 8 ilustra a carga de ruptura relacionada com as espessuras e módulo de ruptura.

Quadro 8- Carga de ruptura relacionada com espessura e módulo de ruptura.

Tipo de Produto	Módulo de Ruptura (MPa)	Carga de Ruptura (kgf=N)	
		e < 7,5	e ≥ 7,5
Porcelanato	35	900	1.500
Bla	32	700	1.300
Blb	27	700	1.100
Blla	20	600	1.000
Bl lb	16	500	800
Blll	12	200	500

Fonte: NBR 13818(1997).

k) Resistência ao ataque químico

É a capacidade que a superfície da peça cerâmica possui de não alterar sua aparência quando submetida a determinados produtos químicos padronizados (NBR 13818/1997). Quanto ao ataque químico, uma cerâmica pode ser classificada de três formas, descritas no Quadro 9.

Quadro 9- Classes de resistência ao ataque de produtos químicos

Classe A	Resistência química mais elevada
Classe B	Resistência química média
Classe C	Resistência química mais baixa

Fonte: NBR 13818/1997

Pela NBR 13818/1997 temos classes de resistência química determinados para produtos (domésticos e de piscina) e para ácidos e álcalis, onde essas substâncias podem ser ensaiadas em dois níveis de concentração: baixa concentração - L (low) e alta concentração - H (high). Para melhor esclarecimento foram estabelecidos códigos que estão expostos no Quadro 10

Quadro 10- Resistência Química.

TIPOS DE PRODUTOS		NÍVEIS DE RESISTÊNCIA QUÍMICA		
		Alta	Média	Baixa
PRODUTOS DOMÉSTICOS E DE PISCINA		A	B	C
ÁCIDOS E ÁLCALIS	Alta concentração	HA	HB	HC
	Baixa concentração	LA	LB	LC

Fonte: NBR 13817(1997).

Sabemos que existem cerâmicas que são esmaltadas e as que não recebem esta camada. Para isto, existem nomenclaturas a elas, G e U, que são descritas abaixo:

G - glazed - para placa esmaltada (exemplo: GHA - placa esmaltada com alta resistência a ácidos e álcalis de alta concentração);

U - unglazed - para placa não esmaltada (exemplo: ULC - placa esmaltada com baixa resistência a ácidos e álcalis de baixa concentração).

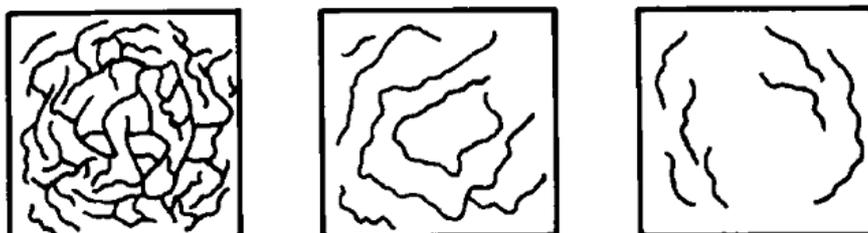
l) Dilatação por umidade e dilatação térmica

É o aumento do tamanho da peça mediante contato prolongado com umidade ou variação de temperatura. A expansão por umidade máxima recomendada pela NBR13818/97 é 0,6 mm/m, ocorre geralmente em banheiros e piscinas. A dilatação térmica acontece em locais como lareiras, churrasqueiras etc. Seu coeficiente de linearidade para revestimentos cerâmicos está entre 4×10^{-6} e $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, (NBR13818/1997).

m) Resistência ao gretamento

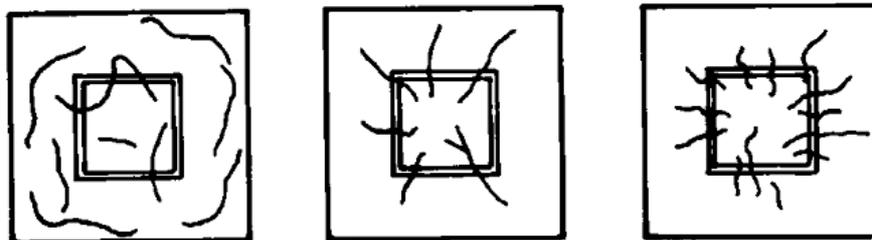
Pela NBR 13818(1997) tem-se que gretamento é uma fissura capilar que é limitada a camada que possui revestimento esmaltado como pode ser visualizado nas figuras 3 e 4:

Figura 3- Aspectos assumidos pelo gretamento do esmalte cerâmico



Fonte : NBR 13818/1997-Anexo F.

Figura 4- Aspecto do gretamento em placas decoradas



Fonte: NBR 13818/1997-Anexo F.

É comum que estas fissuras apresentem forma circular ou como uma teia de aranha, pois a expansão por umidade é uma das maiores responsáveis pelo surgimento do gretamento.

n) Resistência ao gelo

Está ligada à absorção de água, pois o gelo provoca aumento de volume. Quando a água se solidifica no interior dos poros da cerâmica provoca desagregação do material. Quanto menor a absorção de água, maior a resistência ao gelo. É aplicada para as regiões frias, por exemplo, onde neva ou ocorram geadas fortes, pisos de frigoríficos e para revestimentos de pisos externos ou fachadas. Um material resistente ao gelo deve proporcionar absorção máxima de 3% e baixa porosidade (NBR 13818/1997 - Anexo M).

2.3.7 Relação entre propriedades e aplicabilidade

Para saber em qual local é mais desejável a utilização de revestimentos cerâmicos, o quadro 11, apresenta as relações entre uso, absorção de água, resistência à abrasão, manchas e ataque químico.

Quadro 11- Relação entre uso e propriedades da cerâmica para revestimento.

Uso	Exigências específicas	Absorção de Água (%)	Abrasão	Manchas	Ataque químico
Fachadas	EPU < 0,6 mm/m Isento de gretamento	0 a 6	> PEI 1	Classe 5	Classe A
Hospitais	Coefficiente de atrito > 0,4	0 a 10	PEI 5	Classe 4/5	Classe A/B
Garagens	Carga de ruptura > 900 N Resistência ao impacto EPU < 0,6 mm/m	0 a 10	PEI 5	Classe 4/5	Classe A/B
Escadas	Coefficiente de atrito > 0,4 EPU < 0,6 mm/m	0 a 10	PEI 5	Classe 4/5	Classe A/B
Pisos Escritório	Coefficiente de atrito > 0,4 EPU < 0,6 mm/m	0 a 10	PEI 5	Classe 5	Classe A/B

Fonte: TRISTÃO, 2005 apud SOARES FILHO E ONOE (1999).

Conforme NBR 13818/1997, a escolha das placas cerâmicas para uso específicos segue as características mencionadas no Quadro 12.

Quadro 12- Usos específicos e características das placas cerâmicas.

Usos	Características
Fachadas, piscinas e saunas	Expansão por umidade
Pisos industriais	Resistência ao impacto
Pisos antiderrapantes	Coefficiente de atrito
Lareiras e assemelhados	Dilatação térmica e choque térmico
Pisos	Carga de ruptura e expansão por umidade
Ambientes externos em regiões sujeitas a neve e geada, em câmaras frigoríficas	Resistência ao congelamento

Fonte: NBR 13818/1997

Para as características químicas, a NBR 13818/97, cita que as placas cerâmicas são avaliadas em função de suas especificações quanto ao uso como pode se ver no Quadro 13 .

Quadro 13- Usos específicos e características das placas cerâmicas.

Usos	Características
Proteção Industrial	Resistência química de alta concentração
Contato com alimentos	Determinação da presença de chumbo e de cádmio solúveis

Fonte: NBR 13818/97

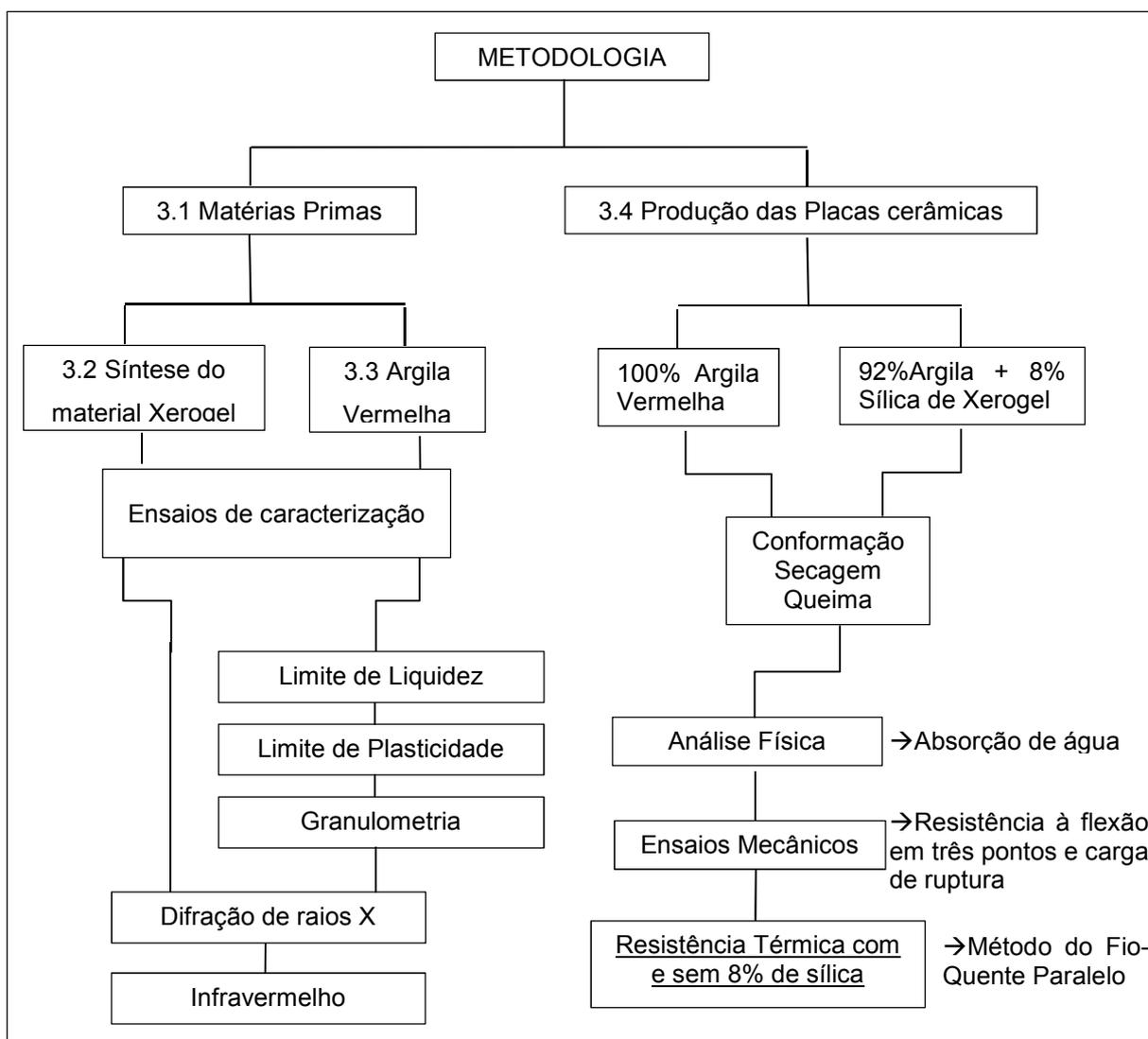
No panorama atual nacional pesquisas na área de conforto térmico em placas cerâmicas são consideradas bastante escassas. Souza et al. (2014), estudaram o emprego de conchas residuais da maricultura na fabricação de revestimento cerâmico autoclavado, a fim de mostrar que é possível agregar vantagens de um material selecionado, como conchas residuais na produção de placas cerâmicas.

Neste sentido, o propósito do presente trabalho compreende o estudo do conforto térmico de placas cerâmicas proporcionado pela inserção de materiais xerogéis sintetizados em laboratório.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais utilizados na síntese do xerogel e na produção dos protótipos de placas cerâmicas em escala reduzida, bem como a metodologia que foi empregada na produção dos protótipos de placas cerâmicas com e sem a inserção do material xerogel sintetizado, além dos ensaios realizados. Toda a metodologia aqui elaborada pode ser resumida pelo fluxograma (Figura 4) mostrado a seguir.

Figura 4- Fluxograma material e métodos.



3.1 Materiais e matérias primas

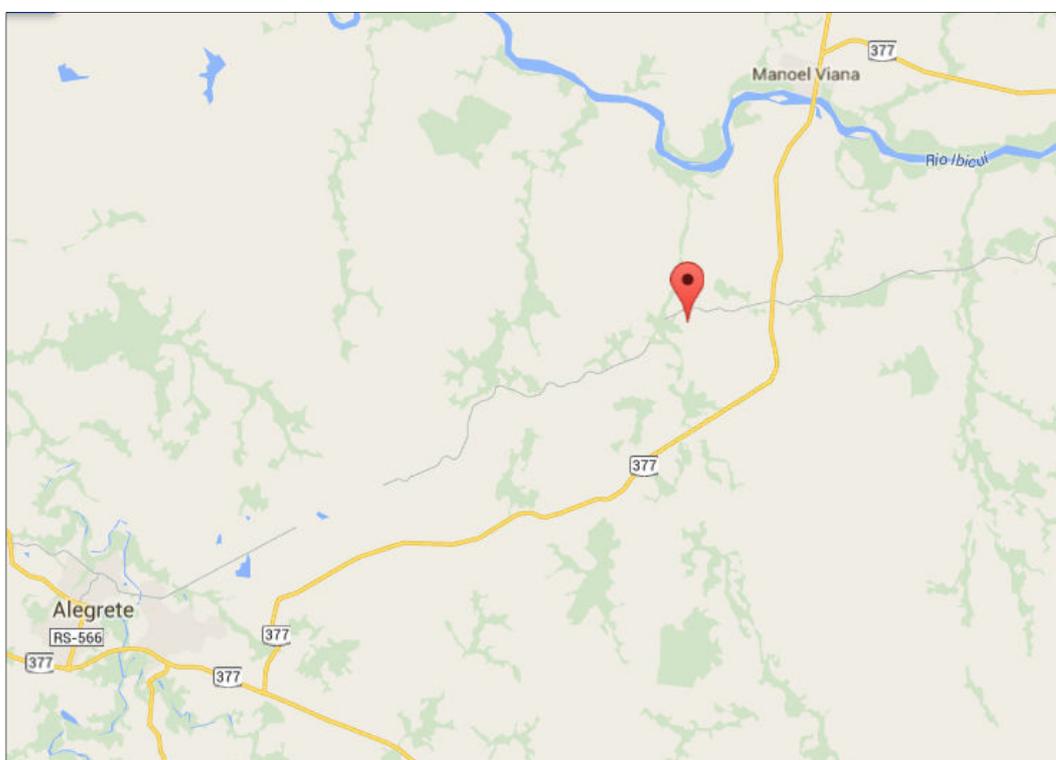
Os materiais utilizados na síntese do xerogel estão ilustrados no quadro 14:

Quadro 14 - Materiais utilizados na síntese do xerogel.

Reagente	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Densidade A 20°C (g/ml)	Marca
Tetraetilortosilicato	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	208,33	1,72	Synth
Trimetilclorosilano	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	108,64	0,86	Merck
Metanol	CH_3OH	32,04	0,79	Merck
Água destilada	H_2O	18,02	1,00	-
Ácido clorídrico	HCl	36,46	1,18	Merck
Hidróxido de amônio	NH_4OH	35,04	0,9	Merck

Os materiais utilizados para a produção das placas cerâmicas foram: argila proveniente de um solo argilo vermelho contendo óxido de ferro coletado em uma várzea do 2º Distrito de Passo Novo (Figura 5), do Município de Alegrete/RS, próximo ao Município de Manoel Viana/RS.

Figura 5- Local da coleta da argila.



Fonte: www.google.com.br/maps (2015)

3.2 Método Sol-Gel de síntese do Xerogel

3.2.1 Síntese do Xerogel

A preparação da solução pelo método sol-gel de síntese ocorreu através da simples mistura dos seguintes reagentes: tetraetilortossilicato (TEOS), trimetilclorosilano (TMCS), metanol (CH₃OH), água (H₂O) e ácido clorídrico (HCl), nas proporções 1: 0,36: 3,1: 1,2: 7x10⁻⁴ (peso/peso em gramas).

Por meio de uma pipeta volumétrica foram adicionados os reagentes em um balão de vidro, considerando as respectivas densidades e purezas dos reagentes conforme Quadro 14. A ordem de adição dos reagentes foi: TEOS, TMCS, CH₃OH, H₂O e HCl.

Ao adicionar água na solução ocorrem as reações de hidrólise, seguido das reações de condensação por eliminação de água ou álcool compondo as macromoléculas inorgânicas através da rede de ligações -Si-O-Si- na forma de “sol”. Como a velocidade de reação na água é muito lenta, buscou-se utilizar um catalisador ácido, o HCl, para acelerar a reação.

A solução foi mantida em refluxo a 67°C durante uma hora e sob constante agitação (Figura 6), e em seguida a solução foi redissolvida em uma mistura de etanol, água e hidróxido de amônio, NH₄OH (1: 7: 5x 10⁻⁴ peso/peso em gramas). Por fim foi deixada em um disco de placa Petri à temperatura ambiente por 24h em uma câmara ou capela (Figura 7-a) para propiciar a evaporação do solvente e evitar o risco de contaminação. Ao colocar o material em repouso, notou-se que o mesmo apresentava pouca viscosidade, (Figura 7-b e Figura 8) e, após 24 h já se caracterizava na etapa “sílica-gel” (Figura 9).

Figura 6- Imagem fotográfica do refluxo sob agitação para produção do xerogel.



Fonte: Próprio autor.

Figura 7-(a) Suspensão coloidal depois do refluxo (b) Câmara em temperatura ambiente



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor.

Figura 8- gel-úmido.



Fonte: Próprio autor

Para melhor exemplificar os significados de “sol” e “gel” pode-se entender que: “sol” é visualmente um líquido e “gel” é quando a “solução” perde flexibilidade e fluidez, com aumento considerável na viscosidade.

Posteriormente a secagem em placa Petri, ocorre a formação do material xerogel (Figura 9).

Figura 9- Registro fotográfico do material xerogel após síntese.



Fonte: Próprio autor

Depois de concluída a secagem, o xerogel tem seu volume reduzido de um fator de 5 a 10, comparado ao gel original, conforme observado em outros trabalhos prévios (BRINKER; SCHERER, 1990).

Para a aplicação na composição da cerâmica, é preciso preparar o material xerogel. Faz-se a maceração do material desidratado com auxílio de almofariz e pistilo de ágata (Figura 10).

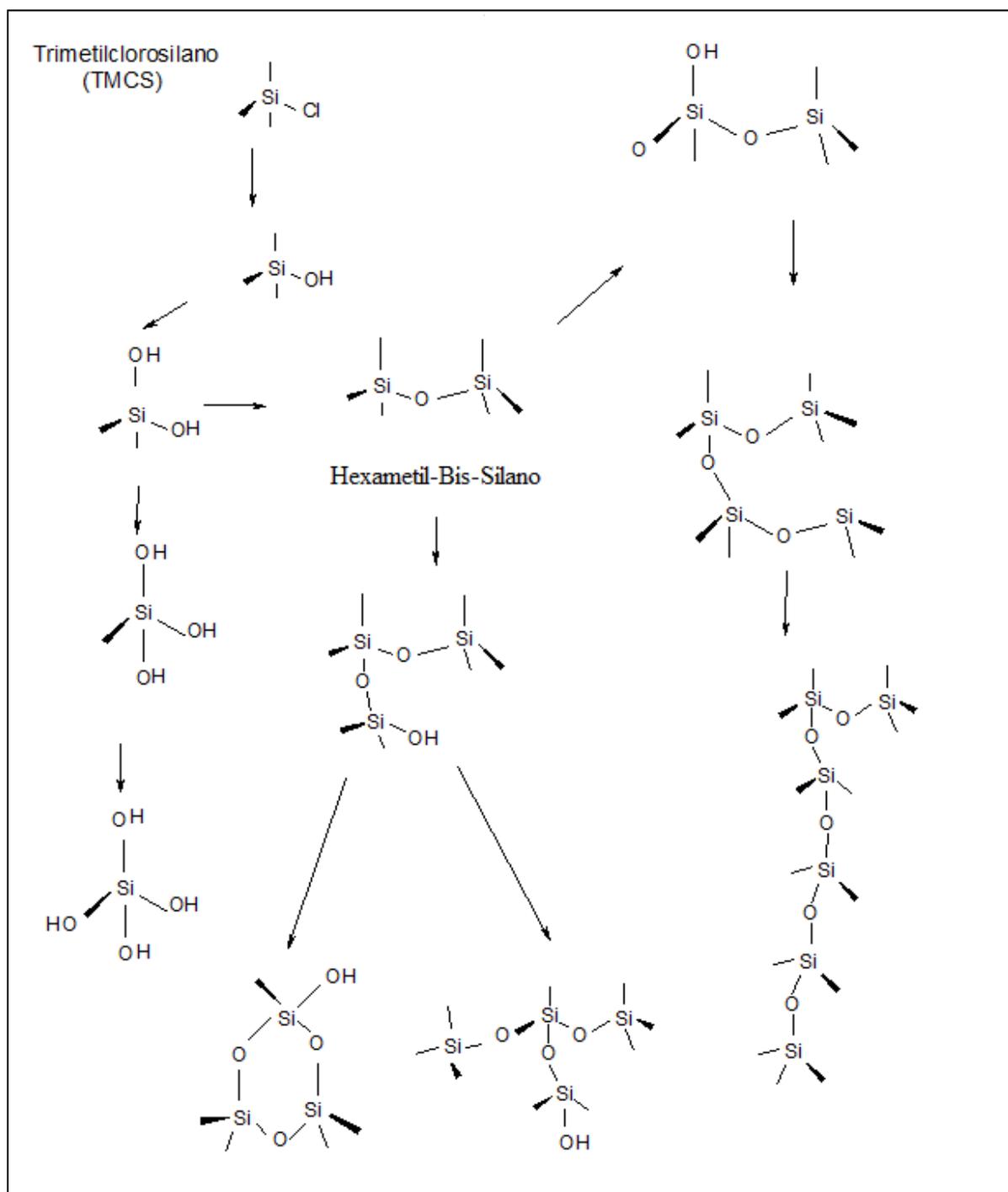
Figura 10- Xerogel sintetizado após maceração.



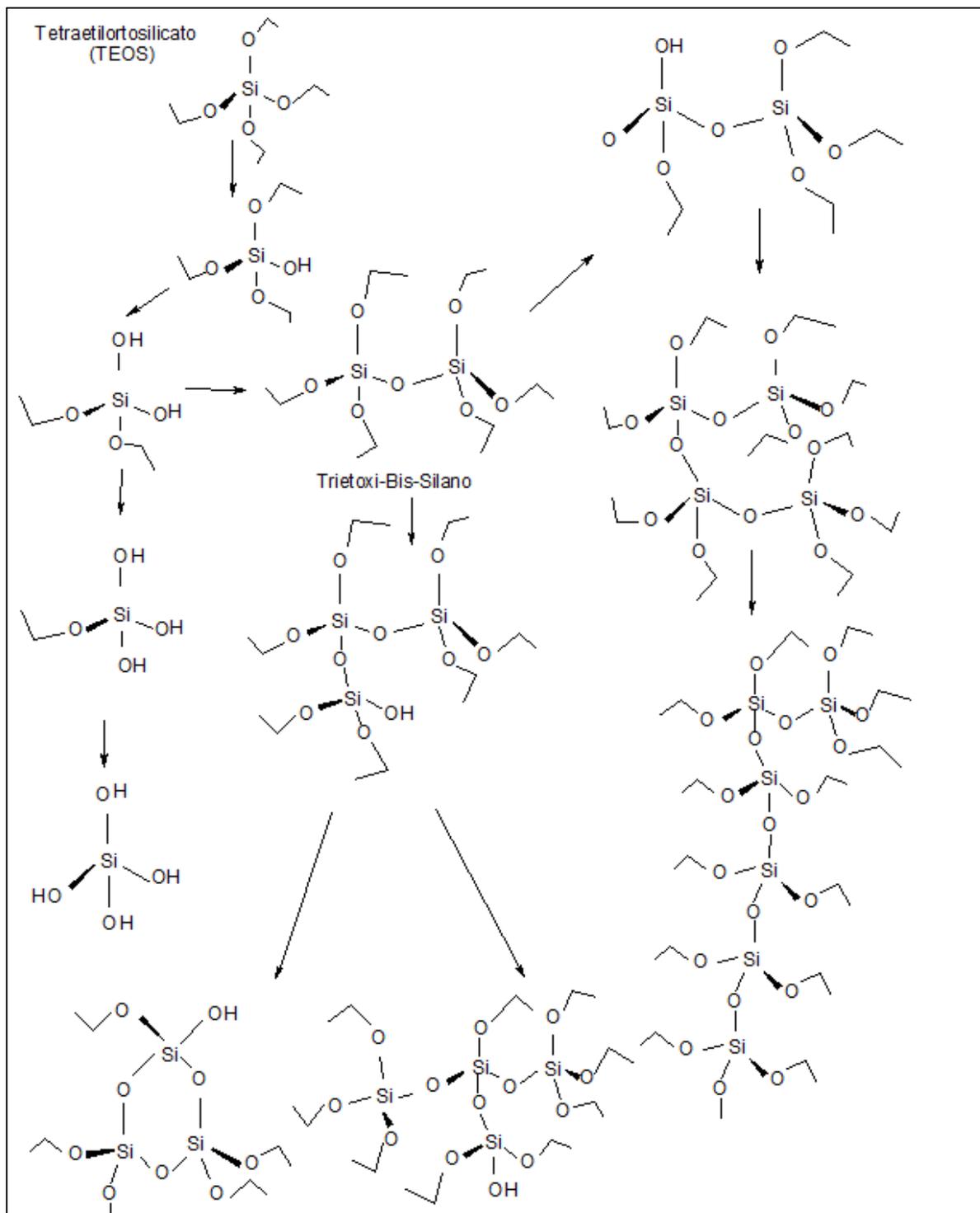
Fonte: Próprio autor.

Após o método sol-gel de síntese o material xerogel é composto de uma mistura de xerogéis conforme todas as possíveis reações entre os co-precursos tetraetilortosilicato e trimetilclorosilano, mas também entre os próprios precursos.

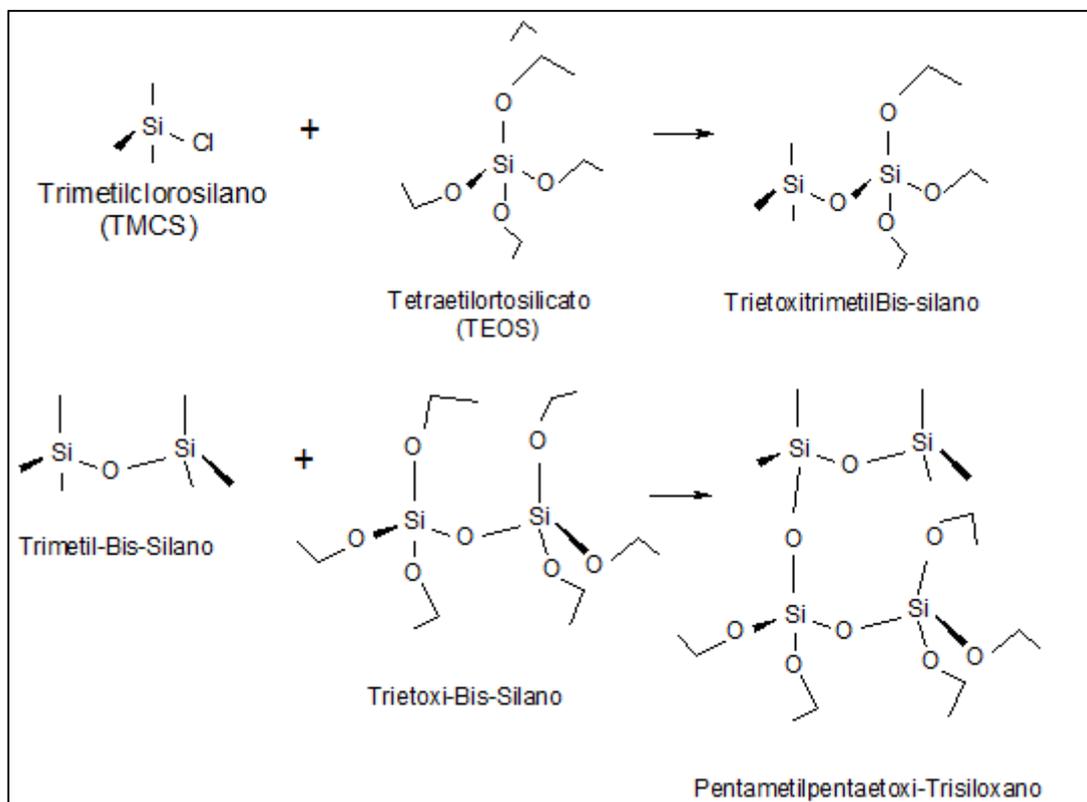
As reações possíveis do precursor trimetilclorosilano (TMCS) são:



As possíveis reações do precursor tetraetilortosilicato (TEOS) são:



As possíveis reações entre os precursores são:



3.2.2 Ensaios de caracterização do material xerogel

Para a caracterização microestrutural de materiais cristalinos, temos como uma das principais técnicas utilizadas a difratometria de raios X, usada particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outros. A caracterização da cristalinidade do material xerogel foi realizada por um difratômetro (Figura 11) marca Rigaku modelo Ultima IV com geometria Bragg Brentano, disponível no laboratório de física da Unipampa Campus-Bagé.

Figura 11- Difratorômetro de raio-X utilizado.



Fonte: Próprio autor.

Espectros de infravermelho do material xerogel sintetizado também foram realizados a fim de se identificar os grupamentos químicos e/ou funções orgânicas presentes na estrutura da molécula. Estes espectros foram obtidos por um equipamento da marca Shimadzu pertencente à central analítica do Instituto de Química da UFRGS.

3.3 Preparação das Amostras de Argila Vermelha

Com a preferência definida de um solo com alto teor de plasticidade visando uma melhor conformação, as argilas vermelhas selecionadas apresentavam características plásticas, com alto teor de ferro e resistentes à temperaturas de até 1100°C, entretanto fundem em temperatura maior. A amostra de solo precisava alcançar a umidade higroscópica(W), para isso, foi submetida à secagem prévia para posterior caracterização (Figura 12).

Figura 12- Argila Vermelha seca até umidade higroscópica.



Fonte: Próprio autor

3.3.1 Caracterização da Argila Vermelha

Para a caracterização física da Argila Vermelha, determinou-se a plasticidade, a consistência, a massa específica e a composição granulométrica. Os ensaios de caracterização foram realizados no Laboratório de Solos da Universidade Federal do Pampa (Unipampa), conforme NBR 6457/86 e, classificado devido a sua coloração em Argila Vermelha (AV).

Antes de iniciar os ensaios, foram preparadas as amostras de Argila Vermelha (AV) seca. Selecionaram-se amostras de 500g, onde foram desmanchados os torrões no almofariz e peneirados na peneira de abertura 0,30 mm (Figura 13 (a) e (b)).

Figura 13- (a) Peneira 0,30mm e (b) Almofariz.



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor

Para determinação do limite de plasticidade, de liquidez e o índice de plasticidade da massa cerâmica vermelha adotou-se os métodos de avaliação de solo por limites de consistência ou limites de Atterberg determinados de acordo com as normas NBR 6459/84 e NBR 7180/84.

3.3.1.1 Limite de Liquidez

Conforme Campos et al. (1999) e Santos (1992) o limite de liquidez é o teor de água expresso em porcentagem de argila seca. Ao passar deste limite a massa flui como um líquido, enquanto o índice de plasticidade é a diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade.

Para realizar o ensaio de limite de liquidez (LL), tomou-se por base a norma NBR 6459/84. Utilizou-se uma proveta, onde foram adicionadas pequenas quantidades de água destilada, à amostra, procedeu o amassamento em que o material era envolvido com uma espátula de lamina flexível, até alcançar uma pasta homogênea, com consistência tal que fosse necessário cerca de 35 golpes para fechar a ranhura. Com o auxílio da espátula, o material foi colocado na concha de Casagrande com aproximadamente 10 mm de espessura e moldado (para garantir a inexistência de bolhas de ar na mistura), dividido em duas partes com o cinzel para abrir uma ranhura central (Figura 14).

Figura 14- Solo homogeneizado na concha do aparelho de Casagrande.



Fonte: Próprio autor.

Na determinação do limite de liquidez obtiveram-se dados que foram tabelados e as amostras foram separadas e levadas para estufa para verificar o teor de umidade de cada material. Realizou-se a pesagem da massa da cápsula vazia (M3), coletada e pesada a amostra (M2) e conduzida à estufa, com temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, por um período de 24 horas aproximadamente (Figura 15). O termo M1 representa a massa da capsula contendo o solo úmido.

Figura 15- Amostra em estufa com temperatura controlada de $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.



Fonte: Próprio autor.

Após o período na estufa as cápsulas foram retiradas e verificadas sua massa (M2). Possibilitando a determinação da umidade de cada amostra conforme a norma NBR 6457/86 (Equação (5)) e teor de umidade (Equação (6)).

$$H = \frac{M1-M2}{M2-M3} \times 100 \quad \dots (2)$$

$$H = \frac{h_{c1}-h_{c2}}{2} \quad \dots (3)$$

Onde:

h_{c1} se refere ao teor de umidade na capsula 1.

h_{c2} se refere ao teor de umidade na capsula 2.

O mesmo procedimento, descrito na NBR 6459/84, realizou-se quatro repetições, adicionou-se água no material e determinando o teor de umidade, cobrindo o intervalo de 35 a 15 golpes.

3.3.1.2 Limite de Plasticidade

Para determinação do teor de umidade que marca o ponto ideal de moldagem, ou seja, onde perde a capacidade de moldagem e passa a ficar quebradiço, utilizou-se o método de ensaio para a determinação do limite de plasticidade conforme prescreve a norma da ABNT, NBR 7180/84. Com a mão, foi rolado sobre uma placa de vidro, um cilindro de diâmetro igual a 3 mm e comprimento de aproximadamente 10 cm da massa de Argila Vermelha. Esta determinação foi realizada para verificar a quantidade de água adsorvida na superfície das partículas do solo AV.

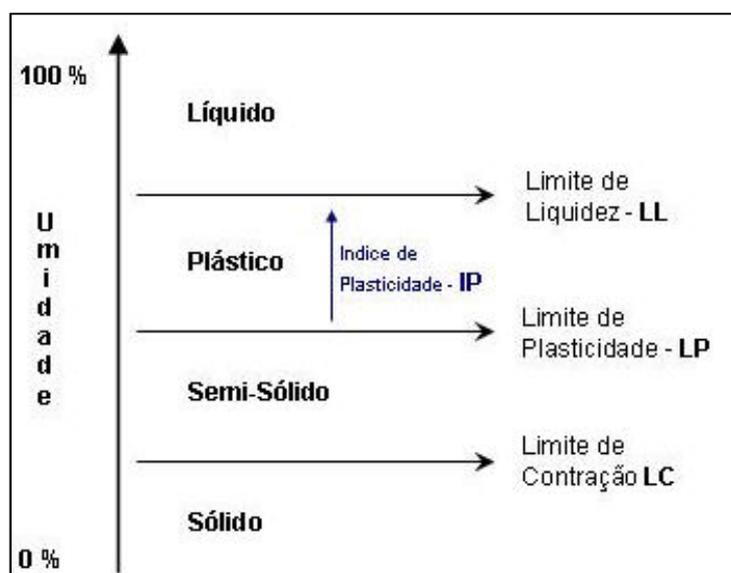
3.3.1.3 Índice de Plasticidade

Índice de plasticidade à diferença entre os limites de liquidez e de plasticidade (CAPUTO, 1988) dados pela equação 4:

$$IP = LL - LP \quad \dots(4)$$

O índice de plasticidade define a zona (Figura 16) em que o terreno se encontra no estado plástico. Estabelece o índice máximo para as argilas e nulo para as areias, onde classifica quanto ao carácter argiloso um solo, quanto maior o IP, mais plástico será o solo (CAPUTO, 1988).

Figura 16- Figura esquemática indicando a posição relativa dos Limites de Consistência e do índice de plasticidade.



Fonte: CAPUTO (1988).

Com base no índice de plasticidade, sugerido por CAPUTO (1973), têm-se:

- valor < 1 – solo não apresenta plasticidade;
- valor de 1 até 7 – fracamente plástico;
- valor > 7 até 15 – medianamente plástico;
- valor acima de 15 – altamente plástico.

Quando um material não tem plasticidade (areia, por exemplo), considera-se o índice de plasticidade nulo e escreve-se $IP = NP$ (não plástico).

3.3.1.4 Granulometria da Argila Vermelha

A análise granulométrica de um solo consiste na determinação da distribuição do tamanho das partículas em classes denominadas de areia, silte e argila. Para isto, realizaram-se análises, pelo Método de Vettori (densímetro), utilizado para

determinação da análise granulométrica, (KUNZ et al., 2010). A amostra de solo foi colocada em um recipiente de vidro de altura de 8,2 cm, diâmetro de 4,5 cm com volume de 110 ml, sendo adicionado 50 ml de água destilada, 10 ml de hidróxido de sódio (NaOH 6%) e duas esferas de nylon. Após agitação por cinco minutos em agitador horizontal, os recipientes foram mantidos em repouso por uma noite e após agitada por mais quatro horas.

Para determinar a granulometria seguiram-se os procedimentos descritos pelo Laboratório de Física do Solo da UFSM, disponíveis na página do Centro de Ciências Rurais, Departamento dos Solos (2013), e utilizando o programa Física do Solo.

3.3.2 Difração de raios X da Argila Vermelha

A fim de elucidar a composição química dos materiais, realizou-se uma análise da composição química da Argila Vermelha coletada e do material xerogel sintetizado por difração de raios – X. Utilizou-se amostra em pó em um Difratômetro marca Rigaku modelo Ultima IV com geometria Bragg Brentano, disponível no laboratório de física da Unipampa Campus-Bagé.

Também foram realizados espectros de infravermelho das amostras dos solos, classificados como Argila Vermelha (AV) foram analisados por um equipamento da marca Shimazu pertencente à central analítica do Instituto de Química da UFRGS na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), a fim de se identificar os grupamentos químicos e/ou funções orgânicas presentes na estrutura da molécula.

3.4 Placas Cerâmicas

3.4.1 Produção das placas Cerâmicas

Para produção das placas cerâmicas foram utilizados dois tipos de amostras, com 100% de argila e a outra com 92% de argila e 8% (% peso em gramas) do material xerogel sintetizado.

A concentração de 8% do material xerogel sintetizado foi selecionada em virtude de apontamentos realizados em estudos prévios, em que há redução de perdas de resistência mecânica com 8% (p/p) de sílica provenientes da cinza da casca de arroz em placas cerâmicas (SOBROSA, 2014).

Após a extração da argila, deixou-se a matéria prima em repouso, por três dias. Para que a preparação da argila, esta foi destorrada e macerada (Figura 17) até que passasse na peneira 0,6 mm (Figura 18). Na sequência, foi colocada em estufa durante 24 h, em 105° C.

Figura 17- Preparação da Argila Vermelha.



Fonte: Próprio autor.

Figura 18- (a) Peneiras (b) Argila selecionada.



(a)

(b)

Fonte: Próprio autor.

3.4.1.1 Conformação

Os corpos de prova foram moldados por uma forma de aço (sistema de encaixe tipo macho-fêmea). A fim de facilitar a desmoldagem a matriz fêmea é fixada por parafusos em uma base metálica. Com esta forma foi possível produzir 2 amostras por vez, cada amostra com dimensões de 71 mm de comprimento, 37 mm de largura e 25 mm de espessura. Estas dimensões foram estabelecidas conforme capacidade de carga, necessidades de medidas das amostras, que fossem compatíveis com os equipamentos de ensaios. Nesta etapa ocorre a adição da mistura do material xerogel à Argila Vermelha.

Método de conformação:

O método escolhido foi por prensagem por acreditar que este requer uma quantidade menor de matéria prima, visto que por extrusão precisa-se de uma quantidade maior de matéria prima para “embuchar” a máquina.

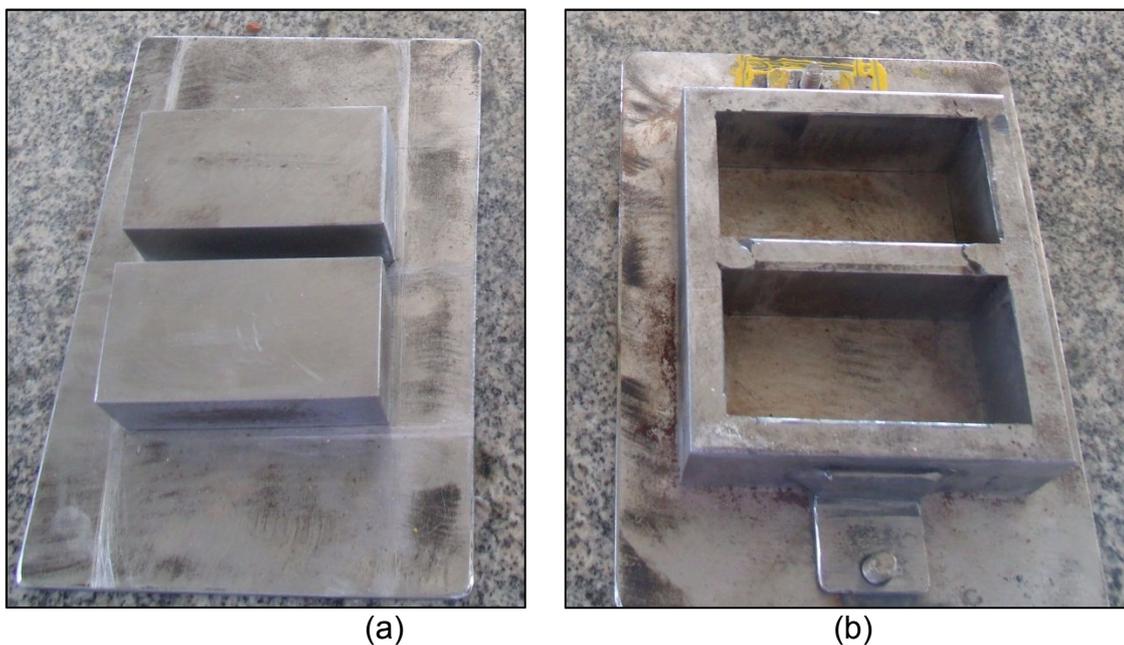
Para isto, foi construída uma forma de aço (Figura 19) em metalúrgica da cidade de alegrete, por meio de encaixe, conforme Figura 20 que proporciona a conformação de duas peças por prensagem.

Figura 19- Sistema Encaixado.



Fonte: Próprio autor.

Figura 20- a) Matriz macho e b) Matriz fêmea.



Fonte: Próprio autor.

Para realizar a prensagem, foi necessário encontrar o teor de umidade de conformação, para isto, foi realizado pré-testes com 10% e 12% de teor de umidade. Constatou-se que o teor de umidade de 12% (Figura 21) é o ideal para uma pressão de 15 MPa, pois com 10% de umidade torna-se difícil de extrair a peça, que apresenta-se mais quebradiça (Figura 22).

Figura 21- Registro fotográfico da argila com 12% de úmidade.



Fonte: Próprio autor.

Figura 22- a) Amostras quebradas, b) Amostra partida ao meio, c) Direção e formato da quebra.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Próprio autor.

Após ter encontrado o teor de umidade ideal para a prensagem, o material foi homogeneizado para ser colocado na forma (Figura 22), nivelado, restando aproximadamente 5 mm para que fosse colocada a matriz macho sobre o solo.

A partir disto fez-se o fechamento da forma e realizou-se a prensagem (Figura 23-a) em uma prensa Emic (Figura 23-b), com capacidade de carga de 200 KN, disponível no Laboratório da Engenharia Civil do Campus Alegrete da Universidade Federal do Pampa. A pressão utilizada na prensa foi de 15 MPa.

Figura 23- a) Prensagem das amostras, b) Prensa Emic.



(a)

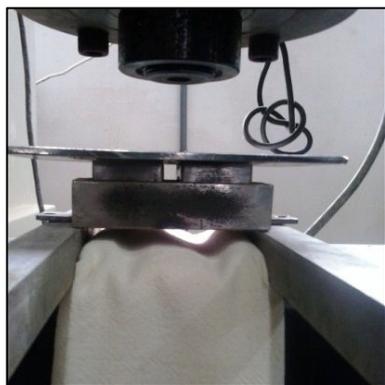


(b)

Fonte: Próprio autor.

Concluída a etapa de prensagem, retirou-se as amostras da forma. A forma foi desparafusada da base da matriz fêmea, onde é apoiada sobre dois bastões metálicos de seções retangulares (Figura 24), a fim de propor um espaço para que se colocasse um amortecedor para garantir a integridade física das amostras ao soltarem-se da forma.

Figura 24- a) Processo de desmoldagem, b) Amostras sobre amortecedor, c) Peça soltas.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Próprio autor.

3.4.1.2 Secagem

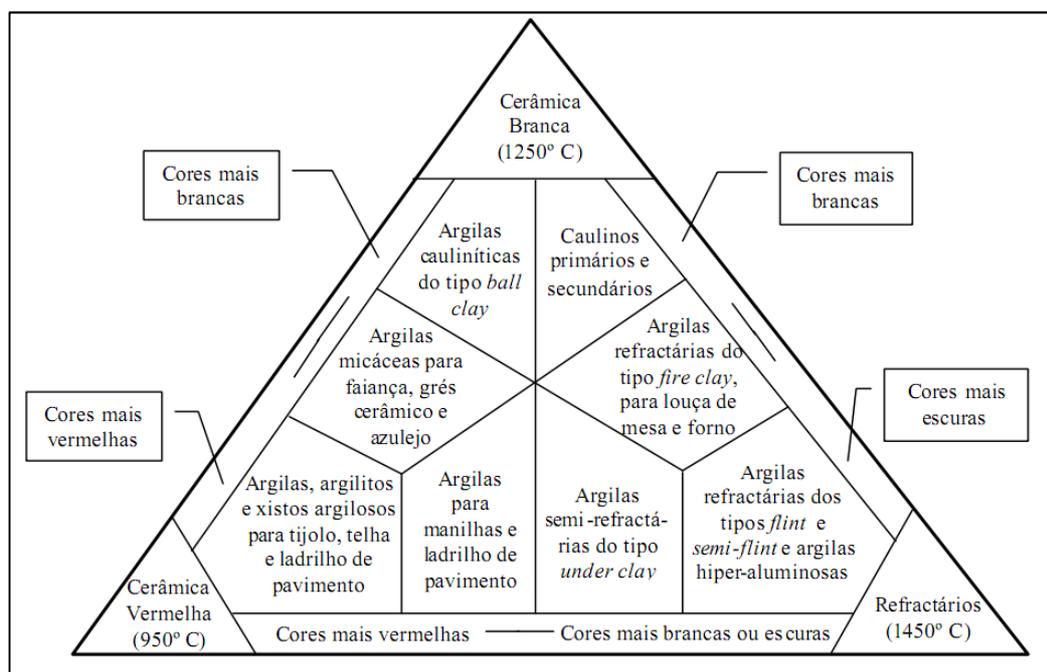
A secagem inicial ocorreu no período de 20 dias, em que a água proveniente da preparação da massa foi eliminada lentamente, a fim de evitar tensões e defeitos. Realizou-se o controle dos corpos de prova com pesagem e medições a cada 3 dias, com intuito de evitar a perda de umidade e retração dos mesmos. Após esta etapa, ocorreu a secagem final das amostras, realizadas na estufa em temperatura de $105 \pm 5^\circ \text{C}$ pelo período de 24 horas.

3.4.1.3 Queima

Macedo et al. (2008) analisou três temperaturas 800, 900 e 1000°C , para uma fração de argila e certo teor de mica, assim, percebeu que a queima em baixas temperaturas, na ordem de 800 a 900°C , obtém-se corpos de prova com maior absorção de água e menor módulo de ruptura; entretanto, com a queima a 1000°C melhora a resistência com a nucleação e crescimento de fases cristalinas. Assim, os autores concluem com base na caracterização mineralógica realizada e no conhecimento dos ciclos de queima praticados pelas olarias do Estado da Paraíba, temperaturas de queima entre 800 e 900°C , com heterogeneidades dentro do forno e queima muito rápida, o que, provavelmente, todas as amostras seriam aceitas para produção de blocos cerâmicos.

Meira (2001) mostra de forma simplificada em diagrama ternário (Figura 25), uma classificação geral para argilas utilizadas em cerâmica, tomando por base a coloração após queima em atmosfera oxidante.

Figura 25- Classificação de argilas para uso cerâmico com base na cor após queima a 950°C, 1250° e 1450°, em atmosfera oxidante.



Fonte: Meira (2001)

Após a secagem os corpos de prova foram colocados sobre uma base refrataria (Figura 26), no interior da mufla, onde receberam o tratamento térmico.

Figura 26- Amostras sobre placa refratária no interior da mufla.



Fonte: Próprio autor.

A realização da queima ocorreu em uma mufla (Figura 27) da marca INTI, com capacidade de aquecimento até 1350°C, disponível no Laboratório de Química da Universidade Federal do Pampa-Campus Alegrete.

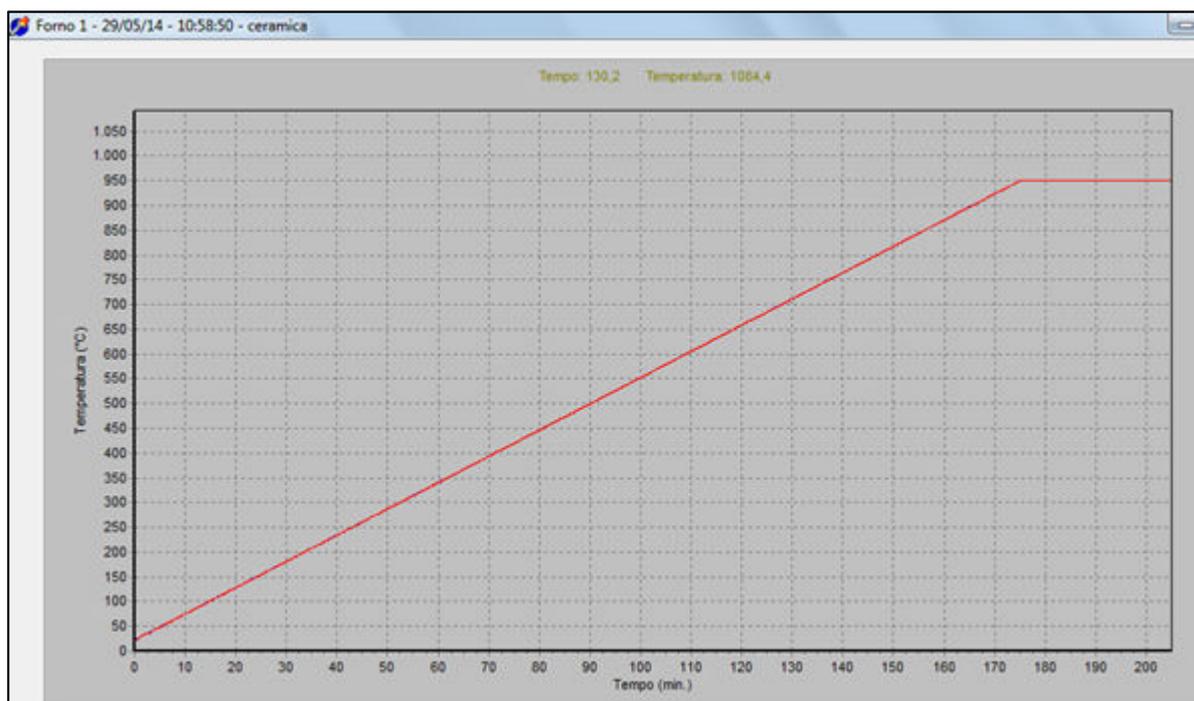
Figura 27- Mufla utilizada.



Fonte: Próprio autor.

Para realizar o tratamento térmico a mufla precisou seguir alguns comandos a partir de uma programação realizada pelo software Flyever de São Carlos-SP em que se deve estabelecer a rampa de aquecimento com a entrada de dados. Para esta sinterização arbitrou-se pelos seguintes dados: patamar único, durante 180 minutos, com taxa de aquecimento de 5°C/min, na temperatura de 950°C permanecendo durante 30 minutos. Ao final do tratamento térmico, o software emitiu uma trajetória da rampa de aquecimento (Figura 28), a fim de verificar se ocorreu a sinterização, conforme programado.

Figura 28- Trajetória que o forno executou de Tempo X Temperatura



Fonte: Software Flyever de São Carlos-SP.

Concluído o tratamento térmico, o forno foi desligado e as amostras foram retiradas somente depois que ocorreu o resfriamento de forma natural do forno.

3.4.2 Análise física das placas cerâmicas

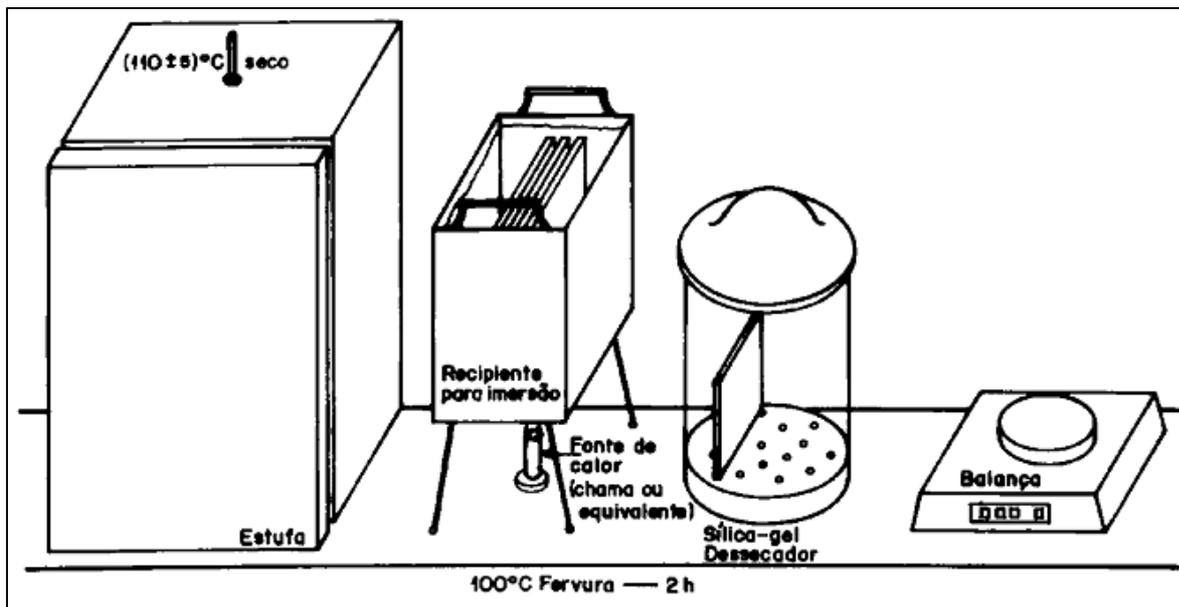
Posteriormente à queima das amostras, os corpos de prova foram analisados quanto à absorção de água.

3.4.2.1 Absorção de água

A taxa de absorção de água está relacionada com a quantidade de água em porcentagem que o corpo absorve após a queima. Para realizar este ensaio, seguiu as orientações da NBR 13818 (1997).

De acordo com o fluxo do ensaio de absorção de água (Figura 29). Depois das amostras permanecerem em estufa por 24 horas a uma temperatura de 105°C, as mesmas foram resfriadas em dessecador (Figura 30), com sílica gel, até atingir a temperatura ambiente.

Figura 29- Esquema de aparelhagem para o ensaio de absorção de água.



Fonte: NBR 13818/1997.

Figura 30- Amostras no dessecador.



Fonte: Próprio autor.

Depois de atingirem a temperatura ambiente, as amostras foram pesadas em uma balança de precisão Shimazu AY220 (Figura 31), e determinadas a sua massa (m_1).

Figura 31 Balança Shimadzu AY220.



Fonte: Próprio autor.

Depois de pesadas, as amostras foram imersas em um recipiente (Figura 32) com água destilada aquecida até fervura, mantendo-se o nível da água acima de 5 cm sobre as amostras, durante todo ensaio com água em ebulição.

Figura 32- Banho Maria.



Fonte: Próprio autor.

Depois disto, foi removida a fonte de calor e colocado os corpos de prova sob circulação de água (Figura 33) à temperatura ambiente.

Figura 33- Amostra sob circulação de água



Fonte: Próprio autor.

Depois entrarem em equilíbrio, as superfícies dos corpos de prova foram enxugadas com uma camurça, ligeiramente úmida, e imediatamente pesado, obtendo-se a massa (m_2) do material saturado.

A capacidade de absorção de água está relacionada com a quantidade de água em porcentagem que o corpo absorve após a queima, de acordo com a equação (2).

$$Abs = \frac{m_2 - m_1}{m_1} 100 \quad \dots (5)$$

Onde:

m_1 = é a massa seca (em g);

m_2 = é a massa saturada (em g).

3.4.3 Ensaio Mecânico

Os ensaios consistem num conjunto de procedimentos normalizados, que permitem caracterizar o comportamento dos materiais quando solicitados. Para

determinar o comportamento mecânico das amostras, optou-se por testes para a determinação da carga de ruptura e o módulo de resistência à flexão.

3.4.3.1 Resistência à flexão em três pontos

A carga de ruptura e a resistência à flexão foram analisados conforme Anexo C da ABNT NBR 13818(1997) – Anexo C: determinação da carga de ruptura e módulo de resistência à flexão, determinada pela Equação (3) e (4).

Para determinar a carga de ruptura, utiliza-se a equação:

$$CR = \frac{FxL}{b} \quad \dots(6)$$

Onde:

CR é a carga de ruptura em Newtons

F é a força de ruptura (N)

L = Distância entre os apoios (mm)

b = Largura do corpo de prova ao longo da ruptura após o ensaio (mm)

Para determinar o módulo de resistência à flexão a três pontos, utiliza-se a equação 4:

$$MRF = \frac{3FxL}{2bx e_{min}^2} \quad \dots (7)$$

Onde:

MRF =Módulo de resistência à flexão (MPa)

e_{min} = mínima espessura do corpo-de-prova (mm)

Para determinar o módulo de resistência à flexão e a carga de ruptura o aparelho a ser utilizado é uma máquina de ensaio universal marca Shimazu, com capacidade de carga de 5 KN, localizada na Universidade Federal do Pampa-Campus Alegrete, conforme a Figura 34.

Figura 34- Equipamento para ensaio de resistência à flexão em três pontos



Fonte: Próprio autor.

Após a determinação da carga de ruptura e módulo de resistência à flexão, será realizada análise da microestrutura do material através do Microscópio Eletrônico de Varredura (Figura 35), a fim de identificar a presença de porosidade na microestrutura do material e análise da superfície do material, para isto, a amostra será metalizada com ouro.

Figura 35- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).



Fonte: Próprio autor.

Antes de se proceder com a análise deve-se fazer a preparação das amostras. Caso trata-se de amostras que não possuem boa condutibilidade devem

receber uma camada metalizada para que a leitura pelos feixes gere uma imagem eletrônica de varredura.

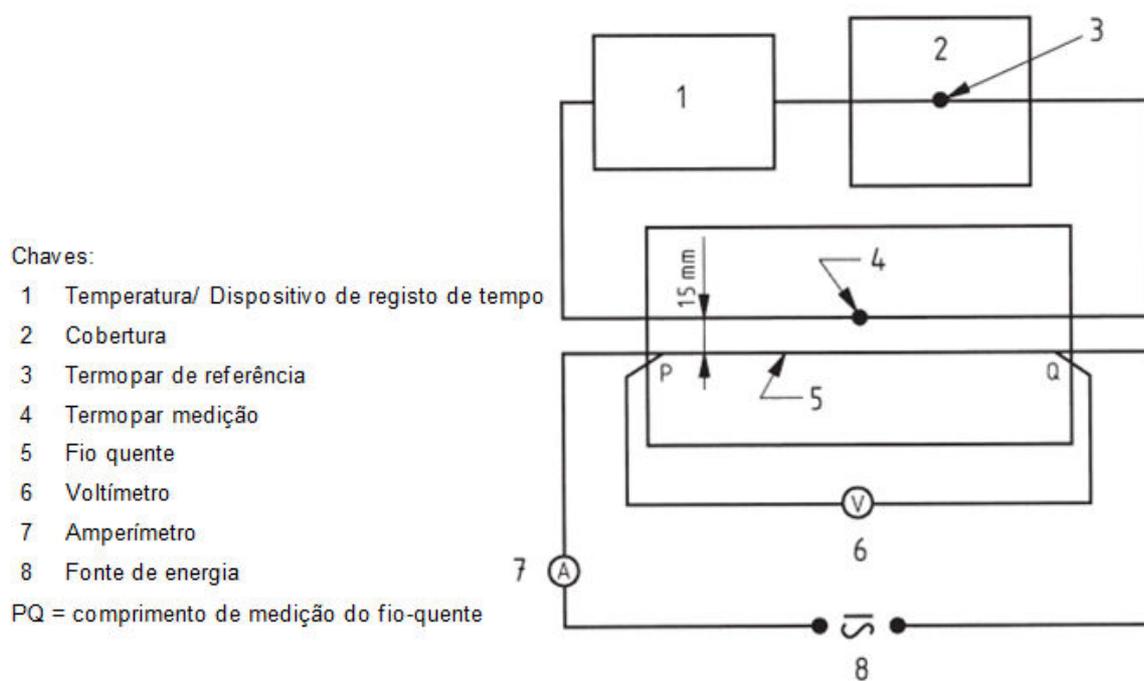
3.5 Avaliação da resistência térmica das placas cerâmicas com e sem 8% (p/p) de xerogel

A avaliação da resistência térmica das placas cerâmicas com e sem 8% (p/p) de material xerogel foi feita pelo do método do fio quente paralelo, segundo a norma DIN EN 993-15 (Julho 2005).

Esta técnica trata-se de uma medida dinâmica baseada na determinação da taxa de aumento da temperatura em relação ao tempo considerando-se uma distância de 100 mm entre um fio que atua como resistor e outro fio que atua como termopar, ambos inseridos em um recipiente de vidro (200x100x50 mm) contendo o material a ser estudado na forma de pó.

A norma DIN EN993-15 foi alterada no fio que atua como resistor, o fio quente propriamente dito, que trata de uma resistência kanthal (com 1mm de diâmetro) em vez de um termopar tipo R(fio de platina 13% ródio) ou tipo S (fio de platina 10% ródio). Este fio estava disposto paralelamente em relação ao outro fio (o termopar), para aquisição de variações de temperatura, que tratou-se de um termopar tipo J, em vez de uma termopar tipo R ou S como prevê a norma. Ambos os fios são inseridos no interior do material, conforme esquema mostrado na Figura 36. A aquisição dos dados de aumento da temperatura em função do tempo proveniente do fio condutor é feita pelo software RS 232, com auxílio da fonte de alimentação Minipa DC Power Supply MPS-3503, alterna-se a voltagem em um intervalo de 0,4 V, a cada 60s, onde o Multímetro Digital ET-2907 da marca da Minipa registra dados de temperatura a cada 11 s.

Figura 36- Esquema da montagem do ensaio do método do fio quente paralelo.



Fonte: DIN EN 993-15 (2005).

4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados, os resultados das caracterizações físico-químicas dos materiais, além dos ensaios mecânicos e térmicos nos protótipos de placas cerâmicas em escala reduzida.

4.1 Caracterização física dos materiais

4.1.1 Limite de Liquidez

O quadro 15 apresenta os valores em porcentagem do teor de umidade conforme o número de golpes aplicados para fechamento da ranhura em intervalos de golpes normatizados no ensaio de Casagrande. Estes valores mostraram-se satisfatórios, pois não houve grande acréscimo de água necessária para atingir um teor de umidade para o intervalo de golpes entre 30 a 35.

Quadro 15- Limite de liquidez do solo AV

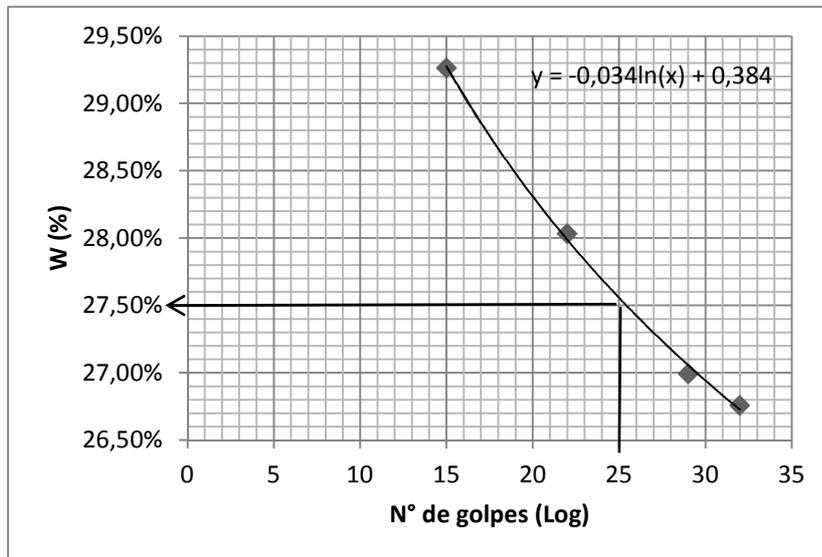
Argila Vermelha				
Ponto	Intervalo de Golpes	Nº de Golpes até fechamento da ranhura	Teor de umidade do solo em cada cápsula	Teor de umidade do solo
1	De 30 a 35	32	26,41%	26,76%
			27,10%	
2	De 25 a 30	29	27,11%	26,99%
			26,87%	
3	De 20 a 25	22	27,70%	28,03%
			28,36%	
4	De 15 a 20	15	29,13%	29,26%
			29,40%	

Conforme a NBR 6459/1984, o teor de umidade correspondente a 25 golpes é o limite de liquidez.

A Figura 37 apresenta o gráfico obtido a partir do estudo de limite de liquidez, onde com 25 golpes o sulco se fecha, determinando o teor de umidade que delimita

a fronteira entre o estado líquido e plástico. A resistência que o solo oferece ao fechamento do sulco, medida pelo número de golpes demandados, provém de sua “resistência ao cisalhamento” correspondente à umidade que apresenta.

Figura 37- Gráfico limite de Liquidez do solo AV.



4.1.2 Limite de Plasticidade

Conforme procedimentos descritos na norma da ABNT, NBR 7180/84, verificou-se a quantidade de água adsorvida na superfície das partículas do solo AV (Quadro 16).

Quadro 16- Limite de Plasticidade do solo AV

Verificação do Limite de Plasticidade	
Teores de umidade do solo em cada cápsula	Teor de umidade do solo
17,43%	20,01%
22,58%	

4.1.3 Índice de Plasticidade

A partir dos resultados de Limite de Liquidez e Limite de Plasticidade, determinou-se o índice de plasticidade para a Argila Vermelha:

$$IP = LL - LP$$

$$IP = 27,5 - 20,01$$

$$IP = 7,49\%$$

Com base no índice de plasticidade, sugerido por CAPUTO (1973), tem-se uma Argila Vermelha medianamente plástica.

4.1.4 Análise Granulométrica – Método de Vettori

O Quadro 17 apresenta os resultados encontrados a partir dos ensaios realizados.

Quadro 17- Análise granulométrica da AV.

Analise	Prof.	Areia Grossa (%)	Areia Fina (%)	Silte (%)	Argila (%)	Classe Textural
AV	2 m	4,42	53,14	18,52	23,92	Franco Argilo Arenoso
AV	2 m	4,44	52,16	20,87	22,54	Franco Argilo Arenoso
AV	2 m	4,44	53,20	20,56	21,80	Franco Argilo Arenoso

4.1.5 Absorção de água das placas cerâmicas

No ensaio de absorção de água (Abs), os resultados para a Argila Vermelha (AV) e as placas cerâmicas contendo 8% do xerogel sintetizado (A8%) são expressos na tabela a seguir.

Tabela 3- Resultados de absorção de água e densidade para AV e A8%.

	Absorção de água (%)	Densidade (g/cm ³)
AV	23±1	1,75±0,02
A8%	22±0,6	1,72±0,02

A análise dos resultados obtidos com o ensaio de absorção de água permitiu identificar que, com a substituição de argila pelo material xerogel sintetizado, houve uma sutil redução na absorção de água e na densidade do material. Além disto, não foi identificada variação de retração linear nos corpos de prova para a mistura utilizada após a queima.

4.1.6 Resistência à flexão

Para o ensaio de resistência à flexão dos protótipos de placas cerâmicas da Argila Vermelha (AV) (tabela 4) os resultados obtidos para módulo de resistência médio de 1,17 MPa, e a carga de ruptura individual, com desvio padrão (DP) de 0,24. Enquanto que para os protótipos de placas cerâmicas contendo Argila Vermelha e 8% do material xerogel sintetizado apresentaram módulo de resistência médio de 2,01MPa.

Tabela 4- Módulo de resistência à flexão (MRF) e carga de ruptura (CR) dos blocos cerâmicos de Argila Vermelha (AV).

Amostra	Força N	CR N	MRF Mpa
1	23,23	37,66	1,00
2	19,13095	31,02	0,83
3	23,6281	38,32	1,02
4	27,6204	44,79	1,19
5	29,6340	48,06	1,28
6	30,35863	49,23	1,31
7	35,69611	57,89	1,54
Média	27,04	43,85	1,17
Covariância	25,96	68,28	0,05
Desvio Padrão	5,10	8,26	0,22

A tabela 5 mostra os valores de resistência e carga de ruptura dos blocos cerâmicos sem e com 8% de material xerogel.

Tabela 5- Módulo de resistência e Carga de ruptura dos blocos cerâmicos compostos de Argila Vermelha (AV) e Xerogel (8%).

Amostra	Força N	CR N	MRF Mpa
1	46,83	75,94	1,87
2	46,78	75,86	2,02
3	47,97	77,79	2,07
4	50,89	82,52	2,20
5	46,43	75,29	2,01
6	45,27	73,41	1,96
7	45,53	73,83	1,97
Média	47,10	76,38	2,01
Covariância	3,08	8,10	0,01
Desvio Padrão	1,75	2,85	0,10

4.1.5.1 Análise da microestrutura do material

A análise da microestrutura superficial do material foi feita através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com imagem com 60X de aumento 15kV de energia feita no equipamento da Shimazu modelo JSM 5800. É perceptível observar o refinamento de grão nas placas cerâmicas contendo 92% de Argila Vermelha e 8% de material xerogel sintetizado (Figura 38) em comparação aos protótipos de placas cerâmicas contendo somente Argila Vermelha (Figura 39). O maior refinamento de grão colabora com os dados de módulo de resistência à flexão encontrada para os protótipos de placas cerâmicas em escala reduzida contendo 8% do material xerogel sintetizado em substituição à Argila Vermelha.

Figura 38- MEV dos protótipos das placas cerâmicas contendo Argila Vermelha (92%) e o material xerogel sintetizado (8%).



Fonte: Próprio autor. 100X aumento

Figura 39- MEV dos protótipos de placas cerâmicas contendo somente Argila Vermelha.



Fonte: Próprio autor. 100 X de aumento

4.2 Caracterização química dos materiais

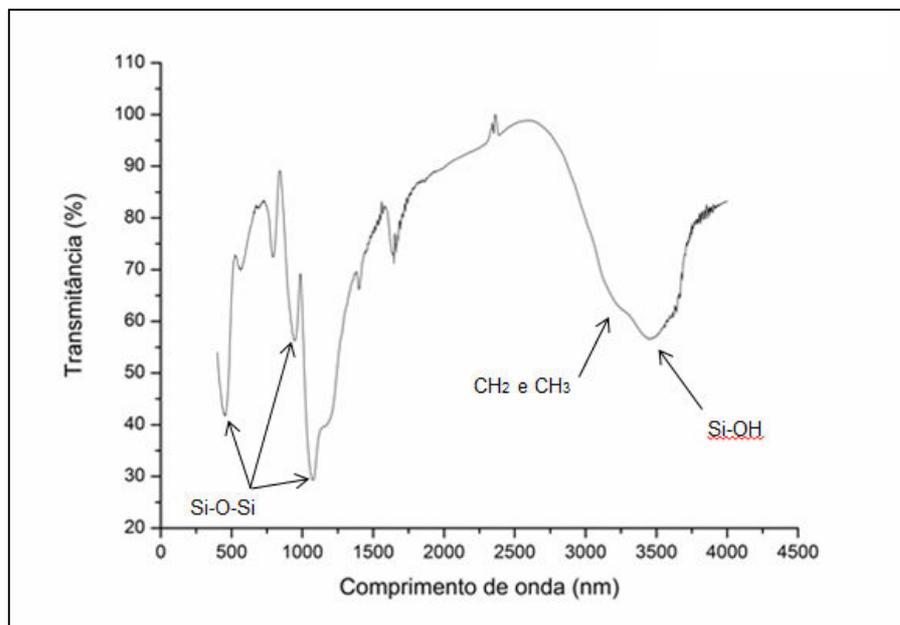
Para SCAPIN (2003), difrações de raio X, é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética (raios X) e a matéria ordenada, caracterizada pela interferência construtiva dos raios X, provenientes de vários átomos. Enquanto que a técnica de espectroscopia de infravermelho mostra qualitativamente os grupamentos químicos presentes na amostra.

4.2.1 Espectros de infravermelho do xerogel sintetizado

O espectro de infravermelho do material xerogel sintetizado (Figura 40) mostra dois picos referentes à ligação de Si-O-Si na faixa de 1090 e 460 cm^{-1} . Também é perceptível os picos referentes a deformações de $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ na faixa de 3000 cm^{-1} , além da presença de hidroxilas $-\text{Si-OH}$ em 3500 cm^{-1} , conforme equiparado a Li et al. (2012). A ampla banda em 3500 cm^{-1} demonstra que ainda ocorrem grupos silanol não reagidos na mistura de xerogéis.

Estes picos confirmam qualitativamente a presença das estruturas condizentes com as possíveis reações como o trietoxi-Bis-silano, hexametil-Bis-Silano e trietoxi-trimetil-Bis-Silano (reações item 3.2.1).

Figura 40- Infravermelho do xerogel sintetizado.



Fonte: Próprio autor.

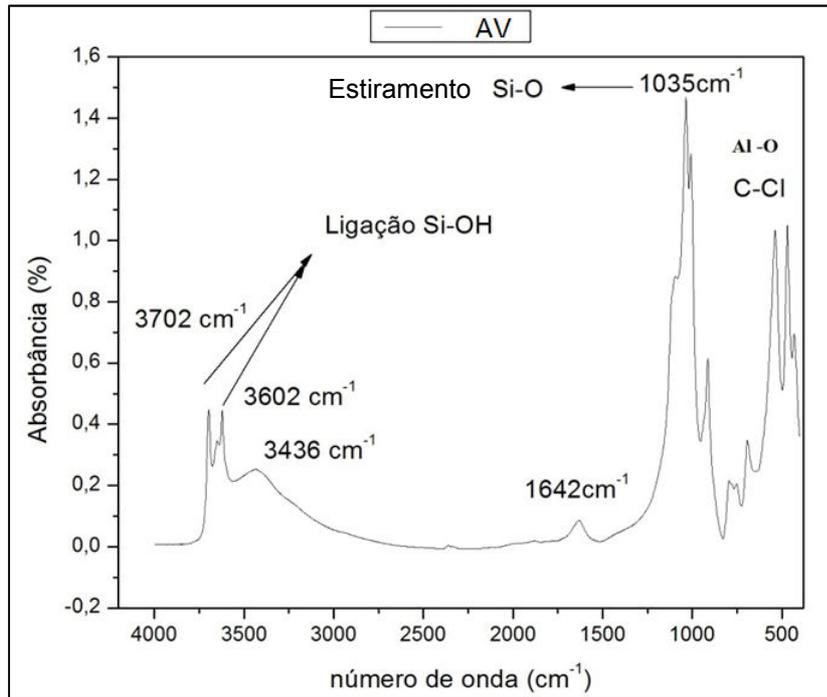
4.2.2 Espectros de infravermelho das argilas

A Figura 41 apresenta a análise do comprimento de onda e faixa de absorção da AV, que demonstra a presença de um silício, denominado quartzo.

Observa-se na Figura 41 entre a banda 3000 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} uma intensidade variável alargada, característica do grupo funcional O-H. Entre a banda 800 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} existe uma intensidade forte, característico de elevada do material. Já entre a banda 550 cm^{-1} e 750 cm^{-1} , existe uma intensidade fraca, característico de grupo funcional C – X que possui compostos de Al. Em 1601 cm^{-1} existe uma estiramento relativo a presença de –OH da água dos poros da argila.

Esse material possui, do ponto de vista químico, compostos de sílica (SiO_2), Gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Hematita Fe_2O_3 , Goethita $\text{FeO}(\text{OH})$, dentre outros compostos.

Figura 41- Análise infravermelho da AV.

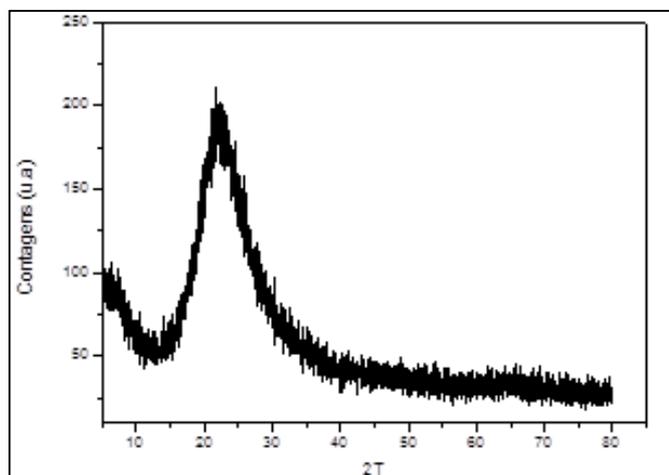


Fonte: Próprio autor.

4.2.3 Difração de raios X do xerogel

A difração de raios-X foi utilizada para verificar a estrutura do material xerogel (Figura 42). Exibe-se um único pico intenso em aproximadamente $2\theta = 24^\circ$, típico de estruturas à base de sílica (SOBROSA, 2014).

Figura 42- Difratoograma do material xerogel sintetizado.



Fonte: Próprio autor.

4.3 Avaliação da resistência térmica das placas cerâmicas com e sem 8% (p/p) de xerogel

Os dados de resistência térmica das placas cerâmicas com e sem 8% (p/p) de xerogel estão dispostos nas tabelas 6 e 7. A primeira coluna contém os valores de intervalos de tempo entre cada alteração de voltagem, a segunda coluna contém estes mesmos intervalos de tempo multiplicados por 2, a terceira coluna contém a diferença entre os valores de temperatura no respectivo intervalo, a quarta coluna é a diferença de temperatura de duas vezes o intervalo posterior, a quinta coluna é calculada dividindo-se a diferença de temperatura após $2t$ pela diferença de temperatura após um período t , a sexta coluna os valores são auferidos e marcados em Tabela da Norma para se fazer a conversão dos valores para condutividade térmica em W/mK. Observa-se que a Argila Vermelha tem um valor de condutividade térmica de 0,5354 W/mK enquanto que a incorporação de 8% de material xerogel sintetizado na Argila Vermelha proporciona uma redução na condutividade térmica em cerca da metade 0,2850 W/mK.

A norma prevê que somente valores da 5ª coluna entre 1 e 6 devem ser aproveitados para compor a média da 7ª coluna. Este fato é atribuído a propriedade de inércia dos materiais em geral, que altera significativamente o comportamento térmico real em relação ao teórico e desta forma, compromete a obtenção dos valores de condutividade térmica.

As curvas de aquecimento e resfriamento mostradas na Figura 43 se referem a curva de comportamento médio de uma amostragem em triplicata.

Tabela 6-Condutividade Térmica da Argila Vermelha.

time t, s	time 2t, s	$\Delta\theta(t)$ K	$\Delta\theta(2t)$ K	$\frac{\Delta\theta(2t)}{\Delta\theta(t)}$ (Ratio)	$Ei(-r^2/4at)$	Thermal conductivity λ mean W/mK
0	0	0	0			
11	22	0	0,1	-		
22	44	0,1	0	0,000	-	
33	66	0	0,2	-		
44	88	0	0,3	-		
55	110	0,1	0	0,000	-	
66	132	0,2	0,1	0,500	-	
77	154	0	0,1	-		
88	176	0,3	0,2	0,667	-	
99	198	0	0,5	-		
110	220	0	0,2	-		
121	242	0,1	0,2	2,000	0,4496	
132	264	0,1	0,3	3,000	-	0,5354
143	286	0,2	0,2	1,000	-	
154	308	0,1	0,2	2,000	0,4496	
165	330	0,2	0,2	1,000	-	
176	352	0,2	0,5	2,500	0,4168	
187	374	0,3	0,5	1,667	0,8259	
198	396	0,5	0,2	0,400	-	
209	418	0,3	0,5	1,667	0,8259	
220	440	0,2	0,1	0,500	-	
231	462	0,3	0,3	1,000	-	
242	484	0,2	0,4	2,000	0,4496	
253	506	0,1	0,3	3,000	-	
264	528	0,3	0,4	1,333	-	
275	550	0,2	0,5	2,500	0,4168	
286	572	0,2	0,4	2,000	0,4496	
297	594	0,4	0,4	1,000	-	

Fonte: Próprio autor.

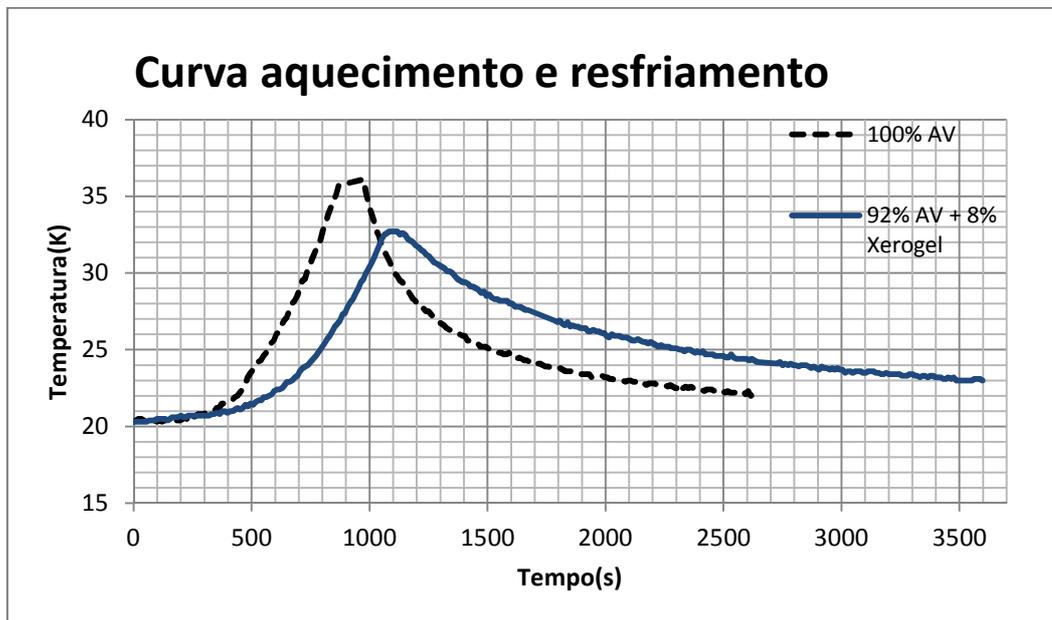
Tabela 7- Condutividade Térmica da Argila Vermelha (92%) contendo 8% do material xerogel sintetizado.

time t, s	time 2t, s	$\Delta\theta(t)$ K	$\Delta\theta(2t)$ K	$\frac{\Delta\theta(2t)}{\Delta\theta(t)}$ (Ratio)	$Ei(-r^2/4at)$	Thermal conductivity λ mean W/mK
0	0	0	0	0,000		
11	22	0,1	0	0,000		
22	44	0	0	-		
33	66	0,2	0,1	0,500	-	
44	88	0	0,1	-		
55	110	0,1	0,1	1,000	-	
66	132	0,1	0,2	2,000	0,4496	
77	154	0,2	0,1	0,500	-	
88	176	0,1	0,1	1,000	-	
99	198	0	0,2	-		
110	220	0,1	0,1	1,000	-	
121	242	0,2	0,2	1,000	-	
132	264	0,2	0,8	4,000	0,0656	0,2850
143	286	0	0,2	-		
154	308	0,1	0,3	3,000	-	
165	330	0,2	0,2	1,000	-	
176	352	0,1	0,1	1,000	-	
187	374	0,3	0,3	1,000	-	
198	396	0,2	0,4	2,000	0,4496	
209	418	0,1	0,4	4,000	0,0656	
220	440	0,1	0,4	4,000	0,0656	
231	462	0,2	0,3	1,500	-	
242	484	0,2	0,4	2,000	0,4496	
253	506	0,2	0,4	2,000	0,4496	
264	528	0,8	0,1	0,125	-	

Fonte: Próprio autor.

A Figura 43 mostra a curva de aquecimento e resfriamento para a Argila Vermelha (100%) e para a mistura de Argila (92%) com Xerogel (8%). Nota-se que em, aproximadamente, 1000s, ocorre um aquecimento de 36 °C para a AV 100% e em aproximadamente 1100s, ocorre um aquecimento de 33°C para a AV (92%)+ Xerogel (8%).

Figura 43- Curva aquecimento e resfriamento AV (100%) e AV (92%)+ Xerogel (8%).



Fonte: Próprio autor.

A argila (100%) demorou menos tempo para atingir uma temperatura maior, o que significa que a mistura de argila (92%) e Xerogel (8%) resistiu mais tempo ao aumento de temperatura, sendo, portanto, menos condutora.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nesse capítulo, serão discutidos os resultados obtidos a partir dos diversos testes experimentais realizados.

Os espectros de infravermelhos para o material xerogel sintetizado mostram estruturas químicas compatíveis com as prováveis reações possíveis como os compostos: hexametil-Bis-Silano, Trietoxi-Bis-Silano, trietoxi-trimetil-Bis-silano e pentametil-pentaetoxi-Tri-Siloxano. Desta forma, configurando o material sintetizado como uma mistura de xerogéis.

De acordo com estudos prévios (LI et al., 2012), o caráter hidrofóbico destas estruturas colaborou com os dados de absorção de água encontrados quando esta mistura de xerogéis foi adicionada na concentração de 8% (p/peso em gramas) à Argila Vermelha (de $23 \pm 1\%$ da Argila Vermelha para $22 \pm 0,6\%$ para a Argila Vermelha contendo 8% da mistura do material xerogel). O caráter hidrofóbico pode ser contemplado mesmo com a redução na densidade das placas cerâmicas contendo o material xerogel ($\rho = 1,72 \pm 0,02 \text{g/cm}^3$ para a Argila Vermelha contendo 8% da mistura de material xerogel e $\rho = 1,75 \pm 0,02 \text{g/cm}^3$ para a Argila Vermelha 100%). Além disso, O refinamento de grão perceptível nas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura nos protótipos de placas cerâmicas em escala reduzida proporcionado pela presença da mistura de materiais xerogéis sintetizados colaborou com os valores de módulo de resistência à flexão encontrados que dobraram em presença de 8% do material xerogel incorporado nas placas cerâmicas de Argila Vermelha (MRF=1,17 MPa na ausência do material xerogel e MRF= 2,01 MPa na presença de 8% de material xerogel).

As caracterizações da Argila Vermelha utilizada indicam resultados satisfatórios quanto à plasticidade, pois não houve grande acréscimo de água necessária para atingir um teor de umidade para o intervalo de golpes entre 30 a 35.

A classificação quanto à composição granulométrica foi de um solo franco argilo arenoso, com absorção de água de $23 \pm 1\%$ e massa específica de $1,75 \pm 0,02 \text{g/cm}^3$. O espectro de infravermelho apresenta do ponto de vista químico compostos de sílica (SiO_2), Gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Hematita Fe_2O_3 , Goethita $\text{FeO}(\text{OH})$, dentre outros compostos compatíveis com um solo argilo arenoso.

O xerogel foi sintetizado de forma eficaz contemplando uma mistura de materiais xerogéis tais como: hexametil-Bis-Silano, Trietoxi-Bis-Silano, trietoxi-

trimetil-Bis-silano e pentametil-pentaetoxi-Tri-Siloxano. Os picos na faixa de 1090 e 460 cm^{-1} nos espectros de infravermelho são referente à ligação de Si-O-Si, e em 3500 cm^{-1} relativo à presença de Si-OH, além de picos na faixa de 3000 cm^{-1} referentes às deformações de -CH₂ e -CH₃.

Os blocos cerâmicos contendo 8% de xerogel mostraram uma sutil redução na absorção de água de $23 \pm 1\%$ para $22 \pm 0,6$, com diminuição na densidade de $1,75 \pm 0,02$ g/ml para $1,72 \pm 0,02$ g/ml quando comparado ao bloco cerâmico de Argila Vermelha. Tais resultados podem ser atribuídos ao caráter hidrofóbico do material xerogel sintetizado.

O presente trabalho fundamenta um estudo preliminar a cerca das propriedades térmicas e mecânicas de protótipos de placas cerâmicas em escala reduzida com a inserção de 8% de material xerogel tendo como precursores tetraortossilicato e clorometilsilano, entretanto maiores estudos a cerca de diferentes patamares de queima e tipos de conformação como por exemplo, pelo método de extrusão devem ser feitos para se verificar perdas ou ganhos nas propriedades térmicas.

6 CONCLUSÕES

Com base na discussão dos resultados as seguintes conclusões podem ser relatadas:

- O material xerogel foi eficientemente sintetizado e é composto por uma mistura composta de: hexametil-Bis-Silano, Trietoxi-Bis-Silano, trietoxi-trimetil-Bis-silano e pentametil-pentaetoxi-Tri-Siloxano.
- A inserção da mistura de xerogéis sintetizados pelo método sol-gel de síntese pode ser uma alternativa eficaz para proporcionar conforto térmico em ambientes internos, conforme os dados obtidos de condutividade térmica pelo método do fio quente paraeleo. Os valores de 0,5354 W/mK para placas cerâmicas contendo 100% Argila Vermelha e 0,2850 W/mK para placas cerâmicas contendo 8% (p/p em gramas) do material xerogel sintetizado na Argila Vermelha confirmam esta melhora nas propriedades térmicas, entretanto mais estudos devem ser feitos para placas cerâmicas em escala padrão de produção industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANFACER.; 2002. "Guia de assentamento de revestimento cerâmico". 4. ed. São Paulo, Anfacer.

ARENAS, L.T. GAY, D.S.F. MORO, C.C. DIAS, S.L.P. AZAMBUJA, D.S. GUSHIKEM, Y. COSTA, T.M.H. BENVENUTTI, E.V. Brilliant yellow dye immobilized on silica and silica/titania based hybrid xerogels containing bridged positively charged 1,4- diazoniabicyclo[2.2.2]octane: Preparation, characterization and electrochemical properties Micropor. Mesopor. Mater. 112. 273 -283. 2008.

ASHBY, M.F. JONES, D.R.H. Engenharia de Materiais. v2- tradução da 3ª Ed. editora Elsevier. Rio de Janeiro, 2007.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT.). NBR 6457. Amostras de solo para ensaio de compactação e ensaios de caracterização- Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro, 1986.

_____. NBR 6459. Solo-Determinação do Limite de Liquidez-Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro, 1984.

_____. NBR 7180. Solo – Determinação do Limite de Plasticidade. Rio de Janeiro, 1984.

_____. NBR 7181: Solos- Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1984.

_____. NBR 13816. Placas cerâmicas para revestimento – Terminologia. Rio de Janeiro, 1997.

_____. NBR 13817. Placas cerâmicas para revestimento – Classificação. Rio de Janeiro, 1997.

_____. NBR 13818. Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 1997.

BARBA, A., V. BELTRÁN, C. FELÍU, J. GARCIA, F. GINÉS, E. SÁNCHEZ, V. SANZ. Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas, 2ª Ed., Instituto de Tecnología Cerámica - ITC/AICE - Castañeda, Castellón, Espanha.292p. 2002.

BAUER, L.A.F. *Materiais de construção* .4° Ed. Editora LTC, Rio de Janeiro, 1992.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1. ed. San Diego- California: Academic Press, 1990.

CALLISTER, W.D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução* -LTC- Livros técnicos e Científicos. Editora S.A, 2000.

_____. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução* -LTC- Livros técnicos e Científicos. Editora S.A, 2002.

CAMPOS, L. F. A., MACEDO, R. S., FERREIRA, H. C., KIYORARA P. K., *Cerâmica* **45** . 295. 1999.

CAPUTO, H.P. *Mecânica dos solos e suas aplicações*. 3.ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, v.1. 1973.

_____. *Mecânica dos solos e suas aplicações*. 6.ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, v.1. 1988.

CHANG, T.C., WANG, Y.T., HONG, Y.S., CHIU, Y.S., *Organic-inorganic hybrid materials V Dynamics and degradation of Poly(methyl methacrylate) silica hybrids*, *J.Polym.Sci.Part.Polym.Chem.* 38 (2000) 1972-1980

CHIAPPIM, JR. W, *Síntese de Aerogéis e Xerogéis de Sílica com troca de solvente e secagem a pressão ambiente*. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada- Instituto de Geociências e Ciências Exatas), Universidade Estadual Paulista- Rio Claro-SP, 2012.

CORRIU, R.J.P. MEDHI, A. REYE, C. THIEULEUX, C.. *Auto-organization of Nanostructured Organic-Inorganic Hybrid Xerogels Prepared by Sol-Gel Processing: The Case of a "Twisted" Allenic Precursor*, *Chem. Mater.* 16. 3794 – 3799. 2004.

COSTA, T.M.H., MORO, C.C., BENVENUTTI, E.V., *Tópicos em nanociência e nano tecnologia II mostra CNANO – UFRGS, Materiais híbridos nanoestruturados obtidos pelo método sol-gel*, Editora UFRGS pág. 203-213, 2008.

DIN EN 993-15. Methods of test for dense shaped refractory products. Part 15: Determination conductivity by the hot wire (parallel) method. Berlin, 2005.

FONSECA, L.S. SILVEIRA, R.P. DEBONI, A.M. BENVENUTTI, E.V. COSTA, T.M.H. GUTERRES, S.S. POHLMANN, A.R. Nanocapsuled xerogel microparticles containing sodium diclofenac: A new strategy to contro, *Int.J.Pharm.* 358. 292 -296. 2008.

JIANG, Y. WU, Z. LOU, L. XIANG, H. Bis(trimethoxysilylpropyl)amine and tetraethoxysilane derived gels as effective controlled release carriers for water-soluble drugs of small molecules *Colloids Surf. B49.* 55 – 59. 2006.

GANG, W. HU, J.M. LIU, L. ZHANG, J.Q. CAO, C.N. Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers, *Surf.Coat. Tech.* 201. 4789 – 4795. 2007.

KUNZ, M.; BRAGA, F. V. A.; REICHERT, J. M. ; REINERT, D. J.; KUNZ, M.; WINK, C.; RODRIGUES, M. F.; DALBIANCO, L.; Comparação de métodos de análise granulométrica para diferentes solos do Rio Grande do Sul e Santa Catarina –VIII Reunião Sul - brasileira de Ciência, Santa Maria, 2010.

LEITE, R. V. Estado da arte dos materiais compósitos na indústria aeronáutica. *Revista Ciências Exatas.Taubaté-SP*, vol. 20 | nº. 2 | ano 2014.

LEV, O. WU, Z. BHARATHI, S. GLEZER, V. MODESTOV, A. GUN, J. RABINOVICH, L. SAMPATH, S. Sol-Gel Materials in Electrochemistry, *Chem. Mater.* 9. 2354.1995.

LI, J. , CAO, J. , HUO, L., HE, X. . One-step syntesis of hydrophibic sílica aerogel via in situ surfasse modificatin (*Materials Letters* 87 , pag. 146-149) 2012.

LIU, Y. SUN, D. YOU, H. CHUNG, J.S. Corrosion resistance of organic-inorganic hybrid coatings on 2024 aluminum alloy, *Appl. Surf. Sci.* 246. 82-89. 2005.

LU, Z. LINDNER, E. MAYER, H.A.. Applications of Sol-Gel-Processed Interphase Catalysts, *hem. Rev.* 102. 3543 – 3578. 2002.

MACEDO, R. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.. Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha. *Cerâmica* vol.54 no.332 São Paulo. 2008.

MEIRA, M.L.J. ARGILAS: O que são suas propriedades e classificações. Visa Consultores. Comunicações Técnicas. Disponível em: http://www.visaconsultores.com/pdf/VISA_com09.pdf, 2001.

MICHAELIS: Moderno Dicionário da língua portuguesa. São Paulo: Companhia Melhoramentos, 1998.

MORAIS, Frederico. Azulejaria contemporânea no Brasil. São Paulo, Editoração Publicações e Comunicações, v.2, p.2 v., 1988.

MÜLLER, A.L. *Informações para placas cerâmicas de revestimento segundo a abordagem bim*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2010.

NONI Jr, A. Modelagem matemática aplicada ao controle dimensional de placas cerâmicas de monoqueima processadas por via úmida. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

NORTON, F.H. 1896-Introdução à tecnologia cerâmica; tradutor, Jefferson Vieira de Souza. São Paulo, Edgard Blucher, Ed da Universidade de São Paulo, 1973.

NOVAIS, J. W.Z., OLIVEIRA, E.V., JOAQUIM, D'O, T., Lydiane Abdon Leal., NOGUEIRA, M.C. de J.A., SANCHES, L. Comparação do Desempenho Térmico de Painéis em EPS como Alternativa aos Tijolos Cerâmicos no Conforto Térmico de Residências em Cuiabá-MT. UNOPAR Cient. Exatas Tecnol., Londrina, v. 13, n. 1, p. 39-43, Nov. 2014.

PAVAN, F.A. LIMA, I.S. BENVENUTTI, E.V. GUSHIKEM, Y. AIROLDI, C. Hybrid aniline/silica xerogel cation adsorption and thermodynamics of interaction J. Colloid. Interface Sci. 275. 386 -391. 2004.

PAVAN F. A., LUCHO, A. M.S. GONÇALVES, R. S. COSTA, T. M.H. Benvenuti, E. V. Anilinepropylsilica xerogel used as a selective Cu (II) adsorbent in aqueous solution J. Colloid. Interface Sci. 263. 688–691. 2003.

PEDROTI, L.G. Estudo de conformidades em relação à ABNT de blocos cerâmicos prensados e queimados. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro). Campos dos Goytacazes, 2007.

PENG, F. LU, L. SUN, H. WANG, Y. LIU, J. JIANG, Z. Hybrid Organic–Inorganic Membrane: Solving the Tradeoff between Permeability and Selectivity, *Chem. Mater.* 17. 6790 – 6796. 2005.

PEPE, A. APARICIO, M. CERÉ, S. DURÁN, A. Preparation and characterization of cerium doped silica sol-gel coatings on glass and aluminum substrates, *Journal of Non-Crystalline Solids* 348. 162.2004.

PESSANHA, N.F. N; COELHO. G.L.V. **Preparação de aerogel por extração supercrítica**. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia, 2009.

PRADO. A. C. A., Placas cerâmicas para revestimento de baixa absorção de água e estabilidade dimensional confeccionadas por moagem a seco usando o material da Formação Corumbataí, Tese (Doutorado em Geociências), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 203f. 2003.

QUINET, M. NEVEU, B. MOUTARLIER, V. AUDEBERT, P. RICQ, L. Corrosion protection of sol-gel coatings doped with an organic corrosion inhibitor: Chloranil, *Prog. Org Coat.* 58. 47 – 53. 2007.

ROACH,P. , EGLIN, D., ROHDE, K., PERRY, C.C., Modern biomaterials: a review – bulk properties and implications of surface modifications, *J. Mater. Sci.Med.* 18 (2007) 1263-1277

RODELLA, C.B., NUNES, L.A.O., SAEKI, M.J., PADILHA, P.M., FLORENTINO, A.O.. Caracterização textual e estrutural de V2O5/TiO2 obtidos via sol-gel: Comparação entre secagem convencional e supercrítica, *Química Nova*, Vol. 25, N° 2, 2, 209-213, 2002.

ROSERO-NAVARRO, N.C. PELLICE, S.A. DURÁN, A. APARICIO, M. Effects of Ce-containing sol–gel coatings reinforced with SiO2 nanoparticles on the protection of AA2024, *Corros. Sci.* 50. 1283–1291. 2008.

ROSS, P. J. Aplicações das Técnicas Taguchi na Engenharia da Qualidade. 4ª ed. McGraw-Hill, São Paulo, 1991.

RYBCZYNSKI, W. Home: A Short History of an Idea. 4º Edição. São Paulo,1986

SANTOS, P. S, Ciência e Tecnologia de Argilas, 3ª Ed., Vol. 1, Edgard Blücher, S. Paulo, SP, 397,1992.

SCAPIN, M.A., Aplicação da difração e fluorescência de raios x (wdxrf): ensaios em argilominerais. São Paulo. Dissertação [Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais]-Instituto de pesquisas energéticas e nucleares; 2003.

SHUBERT, E., HUSING, N., Synthesis os inorganic materials, Wiley; Weinheim, 2007.

SOARES,S.B., PEREIRA S.B. Inventário da produção de pisos e tijolos cerâmicos no contexto da análise do ciclo de vida. Ambiente Construído-Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. v. 4, n. 2 (2004) .

SOBROSA, F.Desenvolvimento de materiais cerâmicos refratários com adição de sílica residual proveniente da queima da casca de arroz. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Área de concentração: Tecnologia de Materiais. Universidade Federal do Pampa . 130 f.: 57 figs., 20 tabs. 2014.

SOUZA, R. G., SAN'ANNA, F. S. P., FREDEL, M. C., ALARCON, O. E. Emprego das Conchas Residuais da Maricultura na Fabricação de Revestimento Cerâmico Autoclavado. Revista Cerâmica Industrial. 19 (4) Julho/Agosto, pag27-30, 2014.

TRISTÃO, A. M. D. Sistema de Classificação da informação na indústria da construção civil: sistematização e codificação da informação de revestimentos cerâmicos. Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina UFSC. Tese (Doutorado em Engenharia civil). 2005.

VIEIRA C. M. F.; FEITOSA, H. S.; MONTEIRO. S. N.. Avaliação da Secagem de Cerâmica Vermelha Através da Curva de Bigot. Cerâmica Industrial. p. 42-46, 2003.

WANG, D. BIERWAGEN, G.P.. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection, Prog. Org. Coat. 64 , 327-338, 2009.

WIGHT, A.P. DAVIS, M.E.. Design and Preparation of Organic–Inorganic Hybrid Catalysts Chem. Rev. 102. 3589 – 3614. 2002.

WULF, G.. Applications of Sol–Gel-Processed Interphase Catalysts, Chem. Rev.102. 1- 7. 2002.

ZANOTTO,E.D; MIGLIORE JR.A.R.Departamento de Engenharia-Universidade Federal de São Carlos.Cerâmica 37(247),1991.

ZANDI, R.Z. LANGROUD, A.E. RAHIMI, A. Silica based organic–inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection, Prog. Org. Coat. 53. 86 -291. 2005.

ZAND, R.Z. LANGROUD, A.E. RAHIMI, A. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy, J.Non-Cryst. Solids 351, 1307 -1313. 2005.

ZAUBERAS,R.T., RIELLA, H. G. Defeitos de Queima Causados pelo Quartzo em Monoporosas .Cerâmica Industrial, 2001.

ZHELUDKEVICH, M. L. SERRA, R. MONTEMOR, M. F. YASAKAU, K. A. MIRANDA SALVADO, L. M. FERREIRA, M. G. S. Nanostructured sol–gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3 Corrosion protection performance, Electrochim. Acta 51. 208 – 217. 2005.