

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE UM FUNDENTE SINTÉTICO NO MECANISMO  
DE COLORAÇÃO FINAL DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS**

Geocris Rodrigues dos Santos

São Carlos - SP

2011



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE UM FUNDENTE SINTÉTICO NO MECANISMO  
DE COLORAÇÃO FINAL DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS**

Geocris Rodrigues dos Santos

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli

Colaborador: Prof. Dr. Alfredo Roque Salvetti

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos - SP

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S237ia

Santos, Geocris Rodrigues dos.

Influência da adição de um fundente sintético no mecanismo de coloração final de revestimentos cerâmicos / Geocris Rodrigues dos Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

105 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Revestimentos cerâmicos. 2. Porcelanato. 3. Fundente. 4. Óxido de ferro. I. Título.

CDD: 620.142 (20<sup>a</sup>)

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais Geraldo dos Santos Pereira e Tereza Paes Rodrigues dos Santos e ao meu irmão Daniel Rodrigues dos Santos pelo apoio e dedicação incondicional em todos os momentos da minha vida.

Aos professores e amigos Alfredo Roque Salvetti e Márcio Raymundo Morelli por acreditar em meu trabalho e pelo empenho em me ensinar e orientar por todos esses anos.

## VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Física pela Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (2007),  
Bacharel em Física pela Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (2004).

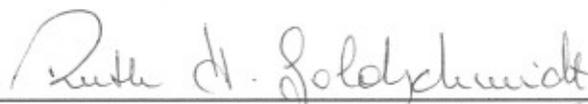


MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
GEOCRIS RODRIGUES DOS SANTOS  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 12 DE AGOSTO DE 2011.

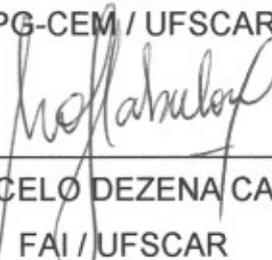
BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. MÁRCIO RAYMUNDO MORELLI  
ORIENTADOR  
PPG-CEM / UFSCAR



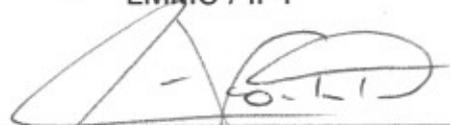
PROF. DR<sup>a</sup>. RUTH H. G. A. KIMINAMI  
PPG-CEM / UFSCAR



DR. MARCELO DEZENA CABRELON  
FAI / UFSCAR



DR<sup>a</sup>. CATIA FREDERICCI  
LMMC / IPT



PROF. DR. CARLOS ALBERTO FORTULAN  
EESC / USP

APROVADO / HOMOLOGADO / REFERENDADO  
PELA CPG-CEM EM SUA REUNIÃO

Nº 531 / 11 DE 70 / 11 / 2011

SECRETARIA DO PPG-CEM



## AGRADECIMENTOS

Quero agradecer especialmente ao Prof. Dr. Márcio R. Morelli que me acolheu prontamente, orientou, ensinou com toda sua dedicação e sabedoria, por sua amizade, aconselhamentos pessoais e profissionais, discussões que levaram a esse trabalho fascinante.

Ao Prof. Dr. Alfredo R. Salvetti que também me orienta por muitos anos, repassando sua sabedoria e experiência profissional, por meio das inúmeras discussões científicas, técnicas e filosóficas em salas de aula ou no laboratório, o que me ajudou a ver o “mundo” de uma maneira diferente e me tornar a pessoa que sou hoje.

Aos técnicos e amigos de laboratório Evaldo de Souza e Msc. Walter Mariano que estão sempre dispostos a me ajudar.

Ao Prof. Dr. Pedro A. P. Nascente por ajudar com os ensaios e análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

À Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>. Maristela O. M. Dionysio de Souza, ao Prof. Dr. Sylvio Dionysio de Souza e ao Prof. Dr. Márcio César Pereira pela atenção, colaboração e dedicação em nos ajudar energicamente com os ensaios e análises de espectroscopia Mössbauer para que o trabalho pudesse ser concluído.

À amizade e o carinho de muitas pessoas especiais que me auxiliaram nos momentos certos, dedicando parte do seu tempo para me ouvir, conversar e me aconselhar: Ana Carolina, Afonso, Bruno, Claudia, Cristiane Lenz, Cristiane Koyanagui, Daniel, Deborah, Dezena, Geraldo, Helton, Natália, Seila, Silvia, Tereza e Zuba.

Agradeço também a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta, para o meu crescimento pessoal e profissional, seja com boas experiências ou não, pois o importante é saber retirar delas e dos acontecimentos ao nosso redor nossas lições e aprendizagens diárias, porque todas são válidas e ricas de informações, perguntas e respostas, bastando a cada um de nós percebermos e crescer com elas.



“A vida é uma grande pergunta em busca de grandes respostas.”

Augusto J. Cury



## RESUMO

A presença do óxido de ferro nas massas de revestimentos cerâmicos contribui para a cor de queima avermelhada dos produtos, levando a depreciação do seu valor agregado, por não ser considerado como um produto “nobre”. Porém, o uso de matérias-primas com baixos teores de óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) é economicamente inviável no Brasil, pois a maior parte das jazidas brasileiras tem o ferro como componente mineral. Nesse sentido, o objetivo do trabalho foi estudar a interação do elemento ferro no mecanismo de coloração final das massas de revestimentos cerâmicos. Para esse propósito, foram empregadas várias composições de massas de porcelanatos, fazendo uso de matérias-primas naturais e de um fundente sintético. O fundente sintético é constituído de uma fase vítrea da família dos silicatos, obtido por fusão/solidificação de óxidos e carbonatos. Esse fundente influencia na coloração da massa cerâmica durante o processo de sinterização, modificando a cor de queima de vermelha para clara. Isso ocorre quando ele é adicionado em composições contendo argilas com elevado teor de óxido de ferro. Além das propriedades físicas obtidas das diferentes composições propostas, também foram utilizadas outras técnicas de caracterização com o intuito de estudar o fenômeno, tais como: espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), espectroscopia Mössbauer, difratometria de raios X (DRX), análises quantitativas das fases presentes pelo método de Rietveld e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que o fundente sintético atua como agente modificador de cor quando incorporado com teores acima de 33% em peso nas composições, e com temperatura a partir de 1100°C. A alteração da cor de queima ocorre porque a composição química do fundente auxilia a formar novos compostos ferrosos durante a queima, tornando a coloração de queima final clara. Usando esse mecanismo nos suportes cerâmicos, é possível fabricar porcelanatos fazendo uso de argilas com elevados teores de óxidos de ferro e de baixo custo, tornando-se uma estratégia tanto econômica quanto comercial para as indústrias de revestimentos cerâmicos.



## THE INFLUENCE OF THE ADDITION OF A SYNTHETIC FLOW IN THE FINAL COLOR MECHANISM OF CERAMIC TILES

### ABSTRACT

The presence of iron oxide in ceramic tile mass contributes to the reddish color firing of the products leading to a lower aggregate value, not to be regarded as a "noble" ceramic. However, the use of raw materials with low levels of iron oxides ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) is economically unfeasible in Brazil, since most of the deposits have iron compounds as mineral component. Thus, the objective of this work was that of studying the interaction of the iron element in the final color mechanism of the ceramic tile mass. For this purpose, we employed several compositions of stoneware tile mass making use of natural raw materials, and a synthetic flow. This flow is constituted of a vitreous phase of the silicates family obtained by fusion/solidification of oxides and carbonates. Such flow influences the color ceramic mass during the process of sintering modifying the red color firing into whiteness. That occurs when added in compositions containing clays with high levels of iron oxides. Beyond the physical properties obtained from the different employed compositions, we also used other characterization techniques in order to study the phenomenon, such as: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), quantitative analysis of phases by Rietveld method and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the synthetic flow acts as a modifying agent for color when incorporated with values above 33%wt. in the compositions and temperature at 1,100°C. The color firing modification occurs because the chemical composition of the synthetic flow assists to form new iron compounds, thus making the final color firing light. By using this mechanism in the ceramic substrates, the stoneware tiles can be manufactured using low cost clays with high levels of iron oxides. This method proved to be an economical as well as commercial strategy for the ceramic tile industries.



## PUBLICAÇÕES

- SANTOS, G. R.; SALVETTI, A. R.; MORELLI, M. R. Estudo de um aditivo descolorante de massas para revestimentos cerâmicos. In: 54º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anais do 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Foz do Iguaçu – PR. Junho, 2010.
- SANTOS, G. R.; SALVETTI, A. R.; MORELLI, M. R. In: Influencia da fase vítrea pré-sintetizada na cor das massas de porcelanato. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS. **Anais do 19º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais**. Campos do Jordão – SP. Novembro, 2010.
- SANTOS, G. R.; SALVETTI, A. R.; MORELLI, M. R. Use of glassy material as a color modifier additive for ceramic tile mass. In: ICG 2010 - XII INTERNATIONAL CONGRESS ON GLASS. Salvador – BA. September, 2010.
- SANTOS, G. R.; MARIANO, W. A.; GIBERTONI, C.; MORELLI, M. R. 2011. Composições de vidro soda-cal com massas cerâmicas vermelhas, processo de obtenção de artefatos cerâmicos, artefatos cerâmicos assim obtidos e uso dos mesmos. Patente depositada junto a FAI / UFSCar em 10/05/2011.
- SANTOS, G. R.; HOFFMANN, F. S.; SALVETTI, A. R.; MORELLI, M. R. Viabilidade do fundente descolorante de massas cerâmicas para a fabricação de porcelanatos. In: 55º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Porto de Galinhas – PE. Junho, 2011.
- HOFFMANN, F. S.; SANTOS, G. R.; MORELLI, M. R. Estudo de fundente e argilito com potencial para uso em formulações de porcelanato. Cerâmica. IN PRESS.



## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	ix
PUBLICAÇÕES.....	xi
SUMÁRIO .....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIações .....	xxiii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Cor de queima dos produtos cerâmicos .....	5
2.2 Compostos de ferro .....	6
2.3 Características das matérias-primas para massas cerâmicas .....	13
2.4 Fases formadas durante a queima .....	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	25
3.1 Características das matérias-primas utilizadas .....	25
3.2 Estudo da interação do íon ferro na cor de queima das massas de porcelanatos.....	29
3.2.1 Preparação das amostras .....	30
3.2.2 Caracterização das amostras.....	32
3.3 Formulação e caracterização de massas de porcelanatos.....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	39
4.1 Estudo da interação do íon ferro na cor de queima das massas de porcelanatos.....	39
4.1.1 Influência do fundente sintético na cor das massas de porcelanatos..	39
4.1.2 Limite do fundente sintético nas composições .....	43
4.1.3 Influência da taxa de aquecimento nas reações de clareamento .....	46
4.1.4 Influência do processo de moagem e homogeneização no mecanismo de atuação do fundente sintético .....	46

4.1.5	Influência da fase vítrea pré-sintetizada na cor das massas de porcelanato.....	47
4.1.6	Características das fases e microestruturas formadas na queima.....	51
4.1.7	Investigação do íon ferro na microestrutura das composições .....	58
4.2	Formulação e caracterização de massas de porcelanatos .....	74
4.2.1	Características das massas antes da queima .....	74
4.2.2	Propriedades tecnológicas após a queima .....	76
5.	CONCLUSÃO .....	89
6.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	91
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	93
	APÊNDICE A.....	99

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Minérios de ferro mais comuns nas argilas e em outras matérias-primas cerâmicas [10]. .....	7
Tabela 2.2 Fases cristalinas apresentadas no diagrama Fe-O. [14, 15].....	12
Tabela 3.1 Relação de matérias-primas selecionadas.....	27
Tabela 3.2 Análise química das matérias - primas utilizadas (% em massa) [25]. .....	28
Tabela 3.3 Análise mineralógica das matérias-primas utilizadas [25]. .....	28
Tabela 3.4 Formulações propostas para massas de porcelanatos. ....	35
Tabela 4.1 Composições propostas para avaliar a influência do fundente sintético na cor das massas cerâmicas (% em massa).....	39
Tabela 4.2 Composições propostas entre o fundente sintético (FS) e a massa de Santa Gertrudes (SG) (% em massa). .....	43
Tabela 4.3 Composições propostas entre feldspato potássico (FP) e a massa de Santa Gertrudes (SG) (% em massa). .....	44
Tabela 4.4 Composições de porcelanato com diferentes fundentes no estado natural (antes da fusão), % em massa.....	48
Tabela 4.5 Composições de porcelanato com diferentes fundentes no estado vitrificado (após a fusão), % em massa. ....	48
Tabela 4.6 Análise química semi-quantitativa obtida por EDS dos pontos indicados nas microestruturas analisadas das amostras (% em massa). .....	57
Tabela 4.7 Concentração e energia de ligação dos elementos químicos identificados por XPS nas composições. ....	61
Tabela 4.8 Parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros Mössbauer das composições.....	65
Tabela 4.9 Parâmetros de refinamento das fases obtidos pelo método de Rietveld para a composição E8 (0/100). .....	68
Tabela 4.10 Parâmetros de refinamento das fases obtidos pelo método de Rietveld para a composição E2 (45/55). .....	71
Tabela 4.11 Composição química das formulações propostas. ....	75
Tabela 4.12 Características físicas das composições na etapa de moagem..	75

Tabela 4.13	Características tecnológicas das composições do grupo S.....	78
Tabela 4.14	Características tecnológicas das composições do grupo G. ....	79
Tabela 4.15	Características tecnológicas das composições do grupo G. ....	80
Tabela 4.16	Ângulo de deformação pirolástica ( $\Phi$ ) das composições em 1100°C e imagens ilustrativas das amostras submetidas ao ensaio.....	82
Tabela 4.17	Resultados de EDS geral da imagem ampliada 500x das formulações analisadas (% em massa).....	85
Tabela A.1	Possíveis fases associadas a energia de ligação de cada elemento químico das amostras analisadas.....	103

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Linhas de Ellingham do sistema Fe – Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> como uma função de $\Delta G_o$ e a temperatura [13].....	9
Figura 2.2 Diagrama de fases do sistema Fe-O (Ferro – Oxigênio) [14, 15]. Legenda: rt – room temperature, ht – high temperature, L – liquido, G – gás [14].	11
Figura 2.3 Célula unitária das estruturas cúbica compacta (a e b) e hexagonal compacta (c e d) indicando as posições dos interstícios tetraédricos -T (a e c) e octaédricos – O (b e d) [16].....	12
Figura 2.4 A célula unitária cúbica (Fd-3m) indicando posições octaédricas e tetraédricas normalmente ocupadas por íons bivalentes (A) e trivalentes (B) na estrutura espinélio ideal [16].	13
Figura 2.5 Desenho em diagrama mostrando a) arranjo tetraédrico de SiO <sub>4</sub> e b) folha em arranjo hexagonal de tetraedros nos argilominerais [17].....	14
Figura 2.6 Desenho em diagrama mostrando (a) unidade octaédrica isolada e (b) folha de unidades octaédricas nos argilominerais [17].	14
Figura 2.7 Representação esquemática da estrutura cristalina do argilomineral caulinita [18].	15
Figura 2.8 Representação esquemática da estrutura cristalina do argilomineral illita [18].....	16
Figura 2.9 Diagrama ternário para diferentes composições de feldspatos – silicatos de alumínio [35].	22
Figura 2.10 Diagrama ternário para composições dos piroxênios – silicatos de cálcio [35].	23
Figura 2.11 Curvas de expansão térmica das fases presentes nos porcelanatos [35].....	24
Figura 3.1 Difratoograma de raios X do fundente sintético. ....	25
Figura 3.2 Difratoograma de raios X da massa de Santa Gertrudes antes da queima. ....	27
Figura 3.3 Fluxograma de preparação de amostras para o item 3.2.....	30
Figura 3.4 Fluxograma de caracterização das amostras para o item 3.2.....	32

Figura 3.5 Representação do sólido colorido para o espaço colorimétrico L*a*b* [39]. .....	37
Figura 4.1 Amostras da composição P (massa típica de porcelanato) após queima de 900 a 1200°C. ....	40
Figura 4.2 Amostras da composição A após queima de 900 a 1200°C.....	41
Figura 4.3 Amostras da composição B após queima de 900 a 1200°C.....	41
Figura 4.4 Amostras da composição C após queima de 900 a 1200°C.....	41
Figura 4.5 Amostras da composição D após queima de 900 a 1200°C.....	42
Figura 4.6 Amostras da composição E após queima de 900 a 1200°C.....	42
Figura 4.7 Corpos de prova das composições entre o fundente sintético e a massa de Santa Gertrudes antes da queima. ....	44
Figura 4.8 Resultado obtido para os corpos de prova das composições entre o fundente sintético e a massa de Santa Gertrudes após a queima a 1100°C. ..	44
Figura 4.9 Corpos de prova das composições entre o feldspato potássico e a massa de Santa Gertrudes antes da queima. ....	45
Figura 4.10 Resultado obtido para os corpos de prova das composições entre o feldspato potássico e a massa de Santa Gertrudes após a queima a 1100°C. ....	45
Figura 4.11 Resultados obtidos para os corpos de prova, contendo fundente sintético, após a queima em 1100°C com elevada taxa de aquecimento.....	46
Figura 4.12 A imagem a esquerda mostra os corpos de prova para os dois processos (VS – via seca e VU – via úmido) antes da queima; a imagem a direita mostra os corpos de prova para os dois processos após a queima a 1100°C. ....	47
Figura 4.13 Aspectos gerais dos corpos de prova das composições de porcelanato com diferentes fundentes no estado natural (antes da fusão) em função da temperatura de queima.....	49
Figura 4.14 Aspectos gerais dos corpos de prova das composições de porcelanato com diferentes fundentes no estado vitrificado (após a fusão) em função da temperatura de queima.....	50

Figura 4.15 – Difratogramas de raios X das amostras de diferentes proporções entre o fundente sintético e a massa de Santa Gertrudes após queima a 1100°C. ....	52
Figura 4.16 Micrografia obtida por MEV: Aspecto geral da microestrutura da composição E8 (0/100), para temperatura de 1100°C com patamar de 5 minutos. ....	53
Figura 4.17 Micrografia obtida por MEV: Detalhamento da microestrutura da composição E8 (0/100), para temperatura de 1100°C com patamar de 5 minutos. ....	54
Figura 4.18 Micrografia obtida por MEV: Detalhamento da microestrutura da composição E8 (0/100), para temperatura de 1100°C com patamar de 5 minutos. ....	54
Figura 4.19 Micrografia obtida por MEV: Detalhamento da microestrutura da composição E8 (0/100), para temperatura de 1100°C com patamar de 5 minutos. ....	55
Figura 4.20 Micrografia obtida por MEV: Aspecto geral da microestrutura da composição E2 (45/55), para temperatura de 1100°C com patamar de 5 minutos. ....	55
Figura 4.21 Micrografia obtida por MEV: Detalhamento da microestrutura da composição E2 (45/55), para temperatura de 1100°C com patamar de 5 minutos. ....	56
Figura 4.22 Micrografia obtida por MEV: Detalhamento da microestrutura da composição E2 (45/55), para temperatura de 1100°C com patamar de 5 minutos. ....	56
Figura 4.23 Micrografia obtida por MEV: Detalhamento da microestrutura da composição E2 (45/55), para temperatura de 1100°C com patamar de 5 minutos. ....	57
Figura 4.24 Identificação dos elementos químicos presentes nos espectros de XPS da composição E8 (0/100). ....	59
Figura 4.25 Identificação dos elementos químicos presentes nos espectros de XPS da composição E2 (45/55). ....	60
Figura 4.26 Espectros de XPS Fe 2p da composição E8 (0/100). ....	60

Figura 4.27 Espectros de XPS Fe 2p da composição E2 (45/55).....	61
Figura 4.28 Espectros Mössbauer da composição E8 (0/100) após a sinterização em 1100°C com patamares de 5 e 60min. ....	63
Figura 4.29 Espectros Mössbauer da composição E2 (45/55) após a sinterização em 1100°C com patamares de 5 e 60min. ....	64
Figura 4.30 - Refinamento Rietveld do padrão de difração das amostras E8 (0/100) para temperatura de 1100°C e patamar de 5 e 60 minutos. ....	67
Figura 4.31 Estrutura cristalina esquemática para a fase espinélio [18].....	69
Figura 4.32 Refinamento Rietveld do padrão de difração das amostras E2 (45/55) para temperatura de 1100°C e patamar de 5 e 60 minutos. ....	70
Figura 4.33 Representação esquemática da estrutura do diopsídio [18].....	72
Figura 4.34 Distribuição de tamanho de partículas das formulações do grupo S e G. ....	76
Figura 4.35 Valores de absorção de água (AA) das formulações do grupo S em função da temperatura. ....	77
Figura 4.36 Valores de absorção de água (AA) das formulações do grupo G em função da temperatura.....	77
Figura 4.37 Relação do parâmetro L* em função do teor de fundente descolorante nas formulações para temperatura de 1175°C. ....	81
Figura 4.38 Relação do parâmetro a* em função do teor de fundente descolorante nas formulações para temperatura de 1175°C. ....	82
Figura 4.39 Difratogramas de raios X das formulações do grupo S com diferentes fundentes após a queima.....	83
Figura 4.40 Difratogramas de raios X das formulações do grupo G com diferentes fundentes após a queima.....	83
Figura 4.41 Aspecto típico da microestrutura das composições dos grupos S e G com aumento de 500x, 3000x e 5000x. ....	84
Figura 4.42 Imagem ilustrativa dos corpos de prova das formulações do grupo S para todas as temperaturas. ....	86
Figura 4.43 Imagem ilustrativa dos corpos de prova das formulações do grupo G para todas as temperaturas. ....	87

Figura 4.44 Imagem ilustrativa dos corpos de prova das formulações do grupo G para todas as temperaturas.....	88
Figura A.1 Espectros de XPS dos elementos químicos oxigênio e silício da composição E8 (0/100).....	97
Figura A.2 Espectros de XPS dos elementos químicos sódio e alumínio da composição E8 (0/100).....	98
Figura A.3 Espectros de XPS dos elementos químicos potássio e cálcio da composição E8 (0/100).....	99
Figura A.4 Espectros de XPS dos elementos químicos oxigênio e silício da composição E2 (45/55).....	100
Figura A.5 Espectros de XPS dos elementos químicos sódio e alumínio da composição E2 (45/55).....	101
Figura A.6 Espectros de XPS dos elementos químicos cálcio e potássio da composição E2 (45/55).....	102



## SÍMBOLOS E ABREVIações

rt – room temperature

ht – high temperature

L – líquido

G – gás

$\Delta G_0$  - energia livre de Gibbs

$\Delta H$  - entalpia

$\Delta S$  - entropia

$p(O_2)$  - pressão parcial do oxigênio

T – temperatura

R - constante de Avogadro

(T) – estruturas tetraédricas de silício

(O) – estruturas octaédricas de alumínio

(TO) – combinação das estruturas tetraédricas – octaédricas

(TOT) - combinação das estruturas tetraédricas – octaédricas - tetraédricas

ABNT NBR Associação Brasileira de Normas Técnicas

JCPDS - Joint Committee of Powder Diffraction Society

AMCSD - American Mineralogist Crystal Structure Database



## 1. INTRODUÇÃO

As indústrias de revestimentos cerâmicos do Brasil estão entre as maiores produtoras e consumidoras do mundo, competindo com países como China, Itália, Espanha, entre outros [1, 2].

A tipologia de maior consumo no mercado nacional, são os revestimentos cerâmicos fabricados por “via seca”, no Pólo de Santa Gertrudes-SP, onde as indústrias utilizam apenas argilas de queima vermelha, proveniente da Formação Corumbataí. No entanto, a tipologia que mais cresce mundialmente e com reflexos na indústria brasileira, é o porcelanato (ou revestimentos porcelanizados), que são massas porcelânicas com aspectos similares da cerâmica branca, incluindo o baixo teor de óxidos cromóforos [2, 3].

As massas porcelânicas empregadas no grupo da cerâmica branca se baseiam em um sistema triaxial, onde nos vértices do triângulo estão os componentes que formam o produto (materiais refratários), os que permitem a conformabilidade (materiais plásticos) e os que promovem a densificação após a queima pela formação da fase vítrea (materiais fundentes) [4, 5].

Em geral, os materiais refratários são o quartzo e a alumina, os materiais plásticos são as argilas plásticas de queima branca e caulins; e os fundentes são os feldspatos, nefelinas, granitos, filitos, rochas feldspáticas e carbonatos. Todas as matérias-primas envolvidas devem possuir baixos teores de óxidos cromóforos, tais como os óxidos de ferro e titânio, para conferir a cor de queima branca dos produtos [3, 4].

Culturalmente, a cor de queima nos produtos cerâmicos é um fator determinante na escolha do consumidor, na qual os produtos de cerâmica branca são mais nobres que de cor de queima vermelha, e conseqüentemente possuem maior valor agregado.

Embora o Brasil possui abundância em minerais naturais, existe ainda uma enorme deficiência de suprimento qualificado de matérias-primas. Além disso, a maior parte das jazidas brasileiras possui o ferro como componente, exigindo vários processos para sua eliminação.

As argilas de queima vermelha possuem ampla distribuição geográfica no Brasil, enquanto que as jazidas de argilas plásticas brancas não são comuns, sendo raros os depósitos de *ball clay*, devido ao seu tipo de formação geológica. Os principais depósitos de argilas plásticas no mundo concentram-se em países do hemisfério norte, tais como Inglaterra, Alemanha, Ucrânia, Estados Unidos, Tailândia, China e na Indonésia. Os depósitos explorados no Brasil são apenas de São Simão (SP), do Alto Tietê (SP), Tijucas do Sul (PR), Guarda-Mór (MG) e Ipojuca (PE) [6].

No caso dos feldspatos, existe uma grande variação nos minérios disponíveis no mercado, em termos de qualidade e preços. Porém, minérios com baixos teores de ferro, altos teores de álcalis e bom controle de qualidade constituem a minoria [7].

O crescimento no consumo de feldspato no mundo está dominado pelas indústrias de revestimento cerâmico, principalmente pela fabricação de porcelanatos. O consumo nesse setor aumentou de 16.048.000 toneladas, em 2003, para 22.492.000 toneladas em 2007, isto é, cerca de 40% em quatro anos [7].

Outro setor diretamente relacionado às indústrias de revestimentos cerâmicos e de cerâmica branca, e que contribui para o aumento do consumo de feldspatos, são as indústrias de coloríficos, que fornecem insumos sintéticos, principalmente fritas cerâmicas, fabricadas a partir de matérias-primas naturais. As fritas são amplamente utilizadas em composições de esmaltes e engobes, que são destinados à aplicação na superfície do substrato cerâmico para finalidades estéticas e técnicas do produto final [8, 9].

Ambas as matérias-primas, argilas plásticas e feldspatos, são usadas em grandes proporções na composição das massas de porcelanatos, e com a expansão do setor cerâmico, é necessária a busca constante por materiais alternativos que possam auxiliar como substitutos parciais desses minerais sem modificar as características técnicas e estéticas dos produtos.

Diante desse cenário, o trabalho propõe um fundente sintético, que é constituído de uma fase vítrea da família dos silicatos, obtido por fusão/solidificação de óxidos e carbonatos, e que influencia a coloração da

massa cerâmica durante o processo de sinterização, modificando a cor de queima de vermelha para a clara, quando adicionado em composições de porcelanatos contendo argilas com elevado teor de óxido de ferro. Este produto encontra-se patenteado junto a FAI-UFSCar.

Para esse estudo foram propostas diferentes formulações contendo o fundente sintético e uma massa tipicamente utilizada pelas indústrias de revestimentos cerâmicos de Santa Gertrudes, do Estado de São Paulo, que contem elevados teores de óxidos de ferro, avaliando a potencialidade das composições para a fabricação de porcelanatos.

Com isso, o objetivo principal do trabalho é estudar a interação do elemento ferro no mecanismo de coloração final das massas de revestimentos cerâmicos, fazendo uso do fundente sintético.

Entender o mecanismo de mudança da cor de queima das massas cerâmicas pode contribuir para o setor cerâmico, tanto nos aspectos científicos, por possuir literatura escassa, quanto nos aspectos tecnológicos, propondo uma nova alternativa de fabricação de massas para porcelanatos, usando matérias-primas de baixo custo e com teores de óxido de ferro mais elevados, de modo que as características técnicas e estéticas do produto final não sejam significativamente alteradas.



## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Cor de queima dos produtos cerâmicos

Em geral, os produtos cerâmicos podem ser classificados pela coloração das massas queimadas ou de acordo com o seu destino de utilização.

Quanto à coloração, os produtos cerâmicos se dividem em dois grupos distintos: cerâmica vermelha, onde a cor após a queima da massa cerâmica é vermelha, e cerâmica branca, onde a coloração da massa é branca ou clara.

A divisão que surge em função da cor de queima do corpo cerâmico, delimita o conteúdo de óxidos cromóforos, principalmente o óxido de ferro, que podem estar presentes nas matérias-primas que compõem a massa. [10].

A cor de queima das matérias-primas depende fundamentalmente de seu conteúdo de minerais de ferro. Além disso, a existência de outros elementos cromóforos, como o titânio, as condições de queima (ciclo de queima e atmosfera do forno), assim como, o tipo de fases geradas (vítreas ou cristalinas) e a presença de compostos solúveis, são fatores que influenciam de modo apreciável na cor final obtida. Deste modo, os fatores que podem afetar a cor de queima das argilas são:

- Natureza dos componentes corantes (principalmente de ferro e titânio);
- Natureza das fases formadas durante a queima; e
- Presença de sais solúveis.

No entanto, o componente corante mais importante destas matérias-primas é o ferro. Este elemento pode estar presente de diversas formas: incorporado na estrutura cristalina dos minerais argilosos, feldspatos e entre outros minerais (normalmente na forma trivalente), em compostos de ferro como óxidos, hidróxidos, sulfetos, sais solúveis, nos compostos húmicos (normalmente bivalente) ou na forma de ferro metálico [10].

Em geral, as argilas são as matérias-primas que introduzem maiores quantidades de ferro nas composições cerâmicas, especialmente as

empregadas para fabricar produtos de queima vermelha, onde o conteúdo de ferro varia entre 5 a 7% em peso [10].

As matérias-primas empregadas nos produtos de queima branca apresentam baixos teores de óxidos de ferro e titânio, proporcionando a cor de queima clara. As argilas para essas composições contêm em torno de 1 a 3% em peso de óxido de ferro, enquanto as matérias-primas não plásticas apresentam porcentagens inferiores a 0,5% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [10].

Em uma composição típica de porcelanato, como exemplo de massa de cor de queima branca, o óxido de ferro varia entre 0,36 e 0,60% em peso e o óxido de titânio varia entre 0,44 a 0,76% em peso para que a cor de queima branca seja garantida [11].

Todavia, é importante destacar que as características técnicas que se exige do produto acabado dependem mais do processo de fabricação do que propriamente dos conteúdos de óxidos de ferro das matérias-primas. Assim, a opção de se fabricar revestimentos cerâmicos de uma cor ou de outra consiste mais em critérios econômicos e nas demandas do mercado.

## **2.2 Compostos de ferro**

O ferro é um metal de transição, de número atômico 26, e é encontrado praticamente em toda crosta terrestre, sendo o quarto elemento em abundância na natureza, perdendo apenas para o oxigênio, silício e alumínio. O minério de ferro é um óxido que está presente, principalmente, na forma de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) assim como na forma de sulfetos e carbetos.

Os minérios de ferro mais comuns nas argilas e em outras matérias-primas cerâmicas e as colorações que apresentam estão listadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Minérios de ferro mais comuns nas argilas e em outras matérias-primas cerâmicas [10].

Mineral	Fórmula	Cor
Limonita	$\text{FeO.OH.nH}_2\text{O}$	De amarela a marrom
Goetita	$\alpha\text{-FeO.OH}$	De amarelo a pardo escuro
Lepidocrocita	$\beta\text{-FeO.OH}$	Laranja
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Vermelho
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Negro
Pirita	$\text{FeS}_2$	Amarelo pálido
Siderita	$\text{FeCO}_3$	De amarelo a marrom

A limonita é óxido de ferro hidratado que se encontra na natureza na forma de partículas amorfas de cor amarelo a marrom. São comuns em argilas submetidas à ação atmosférica, sendo a responsável pela cor amarelada. Apresenta-se como uma película em torno das partículas argilosas ou como nódulos irregulares distribuídos em toda a massa.

A goetita também é um óxido de ferro hidratado que se encontra em forma de cristais ortorrômbicos de cor marrom escuro, amarelados ou avermelhados. É comum em muitas argilas, na qual está distribuída na forma coloidal em torno das partículas de outros minerais.

Durante o aquecimento, a limonita e a goetita perdem a água e formam o óxido férrico vermelho (hematita), equação 2.1, que é uma das fases responsáveis pela cor vermelha dos produtos cerâmicos obtidos a partir de argilas.



A hematita se apresenta em forma de cristais hexagonais, de cor cinza metálico ou avermelhada, ou como partículas amorfas vermelhas. Não é comum em argilas submetidas à ação dos agentes atmosféricos, já que se hidrata facilmente formando a limonita.

A magnetita encontra-se na forma de cristais cúbicos negros. Não é freqüente nas argilas, e pode ser originada a partir da redução parcial do óxido de ferro [10].

A pirita é um sulfeto de ferro que se apresenta em cristais cúbicos amarelados, se encontra disseminada na argila em forma de pequenas partículas ou em forma de grandes nódulos ou massas fibrosas [10].

Os cristais de siderita são hexagonais de cor amarela, marrom ou vermelha. Nas argilas, a siderita pode ser encontrada de três maneiras: como uma película superficial sobre as partículas de outros minerais, em forma de pequenos cristais ou em forma de grandes massas [10].

Existem outros minerais de ferro menos comuns nas argilas, como o óxido ferroso e a lepidocrocita. O óxido ferroso não é geralmente encontrado nas argilas, porém pode produzir na queima, produtos cerâmicos de massa vermelha se a atmosfera for redutora. Por outro lado, a lepidocrocita pode ser encontrada como componente minoritário em algumas argilas tipo *fire clay* [10].

Em geral, todos os compostos de ferro se transformam em hematita quando a argila é queimada em uma atmosfera oxidante a temperaturas superiores a 200-400°C. Por isso, a cor predominante de uma argila quando é queimada abaixo do ponto de vitrificação é vermelho a rosado dependendo do conteúdo de ferro [10].

Com o aumento da temperatura de queima a hematita tende a se dissociar para dar lugar ao O<sub>2</sub> e formas reduzidas como o FeO e o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de cor negra, nos intervalos de 1100-1150°C, na qual a cor da argila muda de vermelho para marrom, e este, para marrom escuro. No entanto, uma boa proporção do FeO formado, se re-oxida para hematita durante o resfriamento [10, 12].

As reações de oxidação, nesse trabalho, são determinadas de acordo com a equação 2.2, que é uma relação entre um elemento metálico puro, o gás e o óxido metálico puro [13].



Essas reações modificam a entalpia ( $\Delta H$ ) e a entropia ( $\Delta S$ ) do sistema de modo que a energia livre de Gibbs também se modifica. As reações de oxidação são diretamente influenciadas pela temperatura e pressão parcial do oxigênio,  $p(O_2)$ , de modo que a energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ) em função da temperatura é uma função linear, dada pela equação 2.3 abaixo [13]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = RT \ln p(O_2(eq)) \quad (2.3)$$

A relação 2.3 fornece o digrama de Ellingham para vários elementos e sistemas. A Figura 2.1 mostra as reações de oxidação do ferro no diagrama de Ellingham.

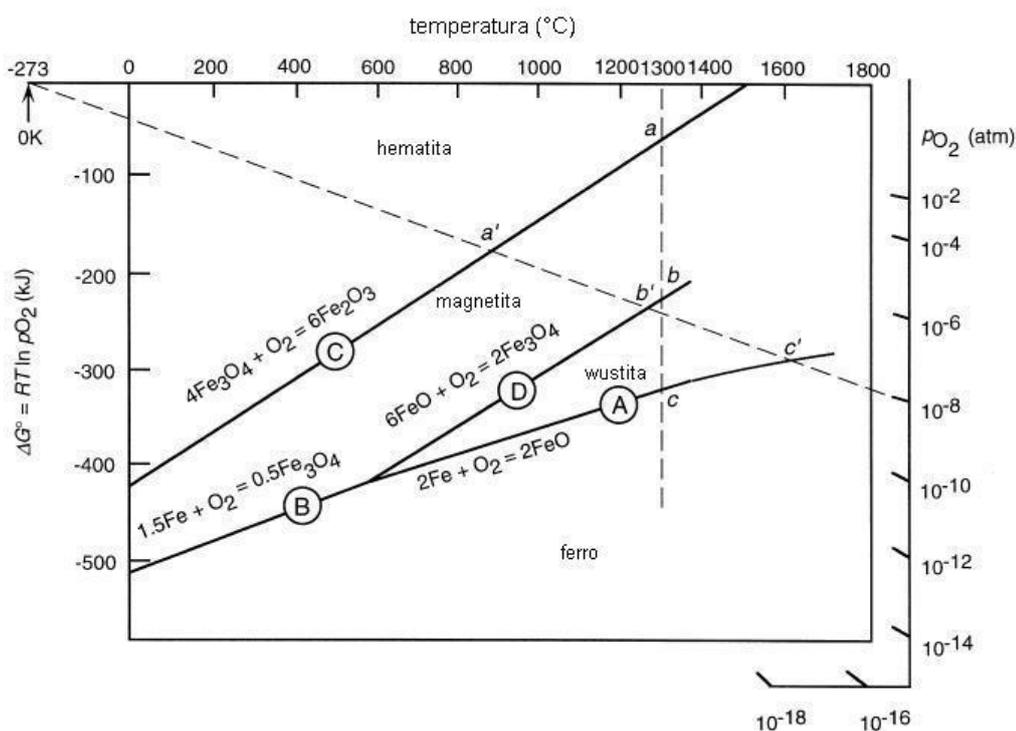


Figura 2.1 Linhas de Ellingham do sistema Fe – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como uma função de  $\Delta G^\circ$  e a temperatura [13].

As linhas de Ellingham observadas na Figura 2.1, ou seja, a energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) de formação para várias formas de óxidos de ferro são as seguintes [13]:

a) Para  $2Fe(s) + O_2(g) \leftrightarrow 2FeO(s)$ :

$$\Delta G^\circ = -529800 - 113,00T \text{ (J)} \quad (2.4)$$

b) Para  $1,5Fe(s) + O_2(g) \leftrightarrow 0,5 Fe_3O_4(s)$ :

$$\Delta G^\circ = -553400 - 148,00T \text{ (J)} \quad (2.5)$$

c) Para  $4Fe_3O_4(s) + O_2(g) \leftrightarrow 6Fe_2O_3(s)$ :

$$\Delta G^\circ = -4989000 - 281,3T \text{ (J)} \quad (2.6)$$

d) Para  $6FeO(s) + O_2(g) \leftrightarrow 2Fe_3O_4(s)$ :

$$\Delta G^\circ = -624400 - 250,2T \text{ (J)} \quad (2.7)$$

O equilíbrio das fases no sistema é mantido desde que não se mova o sistema fora da linha de Ellingham, caso contrário, o equilíbrio é destruído e uma das fases desaparecerá.

Movendo o estado termodinâmico da linha de Ellingham de um ponto para energias mais negativas de  $\Delta G^\circ$ , para temperatura constante, a pressão parcial do oxigênio aumenta para valores mais elevados do que o necessário para que a fase em questão esteja em equilíbrio, tornando então a fase instável. Portanto, as linhas de Ellingham delimitam o campo de estabilidade de fases [13].

A estrutura cristalina de alguns minerais argilosos também pode ser uma fonte de ferro. Assim, quando minerais argilosos, tais como a ilita, é queimada entre 950-1050°C, a estrutura cristalina se destrói por completo, liberando o ferro existente na mesma forma da hematita. Por isso a cor vermelha a esta temperatura pode ser mais intensa nessas argilas.

A hematita e a magnetita podem ser observadas na Figura 2.2 no diagrama de fases do sistema Fe-O (Ferro - Oxigênio), onde a concentração de oxigênio varia de 50-61 at.% e a temperatura entre 400 to 2000 °C.

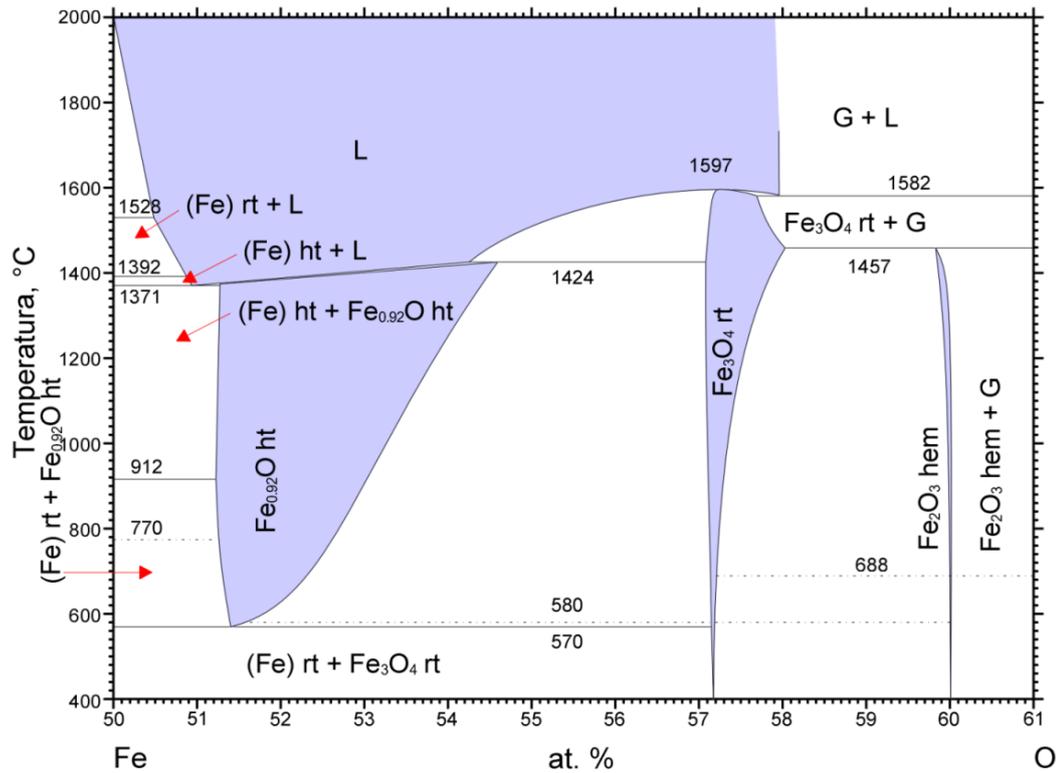


Figura 2.2 Diagrama de fases do sistema Fe-O (Ferro – Oxigênio) [14, 15].  
 Legenda: rt – room temperature, ht – high temperature, L – líquido,  
 G – gás [14].

Na Tabela 2.2 estão apresentadas as características estruturais das fases cristalinas observadas no diagrama de fases do sistema Fe-O (Ferro – Oxigênio) [14, 15].

A wustita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) possui estrutura cristalina cúbica compacta do tipo AX, chamadas de estrutura do sal de rocha ( $Fm-3m$ ), como mostra a Figura 2.3 (b).

A hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) possui estrutura cristalina hexagonal compacta do tipo  $A_2X_3$ , chamada de estrutura cristalina do coríndon ( $R-3c$ ), onde os íons de ferro ocupam os sítios octaédricos, Figura 2.3 (d), enquanto que a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) possui estrutura cristalina cúbica do tipo  $AB_2X_4$ , chamadas de estrutura do espinélio ( $Fd-3m$ ) e está ilustrada esquematicamente na Figura 2.4 [16].

Tabela 2.2 Fases cristalinas apresentadas no diagrama Fe-O. [14, 15]

Nome da fase APD	Fórmula	Protótipo	Símbolo estrutural	Densidade (Mg/m <sup>3</sup> )	Parâmetros célula unitária	
Nome da fase			Grupo espacial	Volume (nm <sup>3</sup> )	nm	°
(Fe) ht			cF4	7.64	a=0.36477	$\alpha=90$
Fe, fcc	Fe	Cu	Fm-3m	0.04854	b=0.36477 c=0.36477	$\beta=90$ $\gamma=90$
(Fe) rt			cI2	7.89	a=0.28652	$\alpha=90$
Fe, bcc	Fe	W	Im-3m	0.0235	b=0.28652 c=0.28652	$\beta=90$ $\gamma=90$
Fe <sub>0.92</sub> O ht			cF8	5.57	a=0.4303	$\alpha=90$
Fe <sub>0.947</sub> O, wustita	Fe <sub>0.91</sub> O	NaCl	Fm-3m	0.07967	b=0.4303 c=0.4303	$\beta=90$ $\gamma=90$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> rt			cF56	5.2	a=0.83941	$\alpha=90$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fd-3m	0.59146	b=0.83941 c=0.83941	$\beta=90$ $\gamma=90$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hem			hR30	5.27	a=0.50342	$\alpha=90$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R-3c	0.30175	b=0.50342 c=1.37483	$\beta=90$ $\gamma=120$

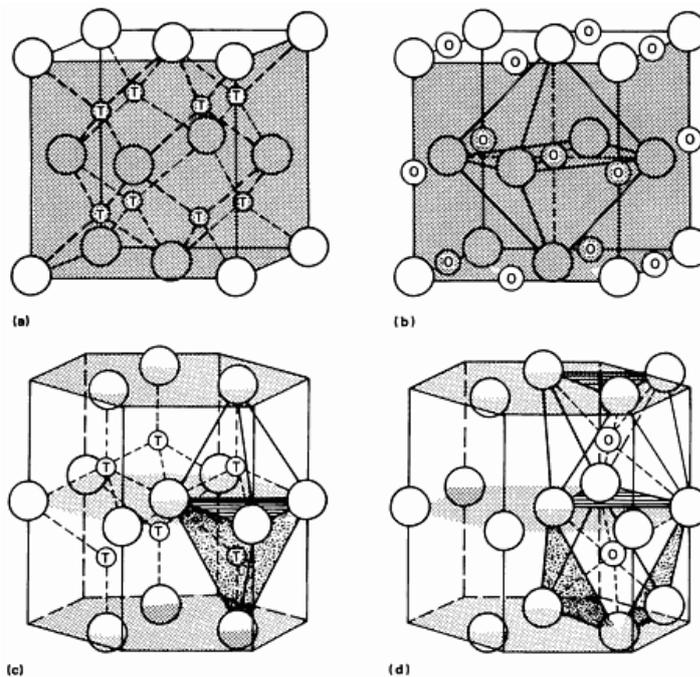


Figura 2.3 Célula unitária das estruturas cúbica compacta (a e b) e hexagonal compacta (c e d) indicando as posições dos interstícios tetraédricos -T (a e c) e octaédricos - O (b e d) [16].

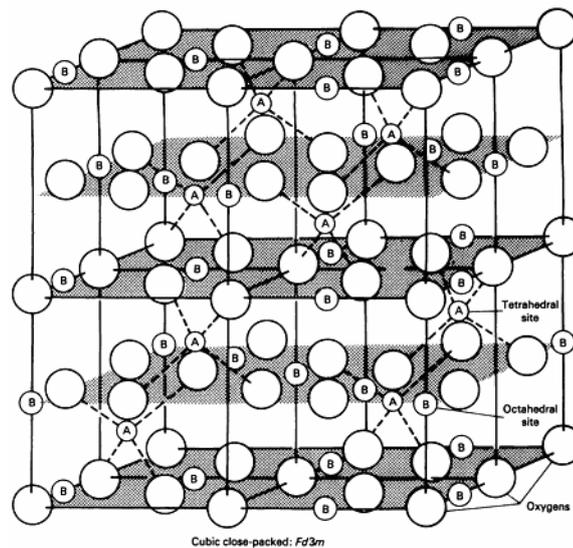


Figura 2.4 A célula unitária cúbica ( $Fd\bar{3}m$ ) indicando posições octaédricas e tetraédricas normalmente ocupadas por íons bivalentes (A) e trivalentes (B) na estrutura espinélio ideal [16].

### 2.3 Características das matérias-primas para massas cerâmicas

A seleção das matérias-primas componentes da massa cerâmica deve ter como critérios básicos as propriedades requeridas ao produto e as características inerentes ao processo de fabricação. Essas propriedades são criticamente dependentes da composição química e mineralógica das matérias-primas empregadas [10].

De um modo geral, as matérias-primas cerâmicas classificam-se em dois grupos: os plásticos (materiais argilosos em geral) e os não plásticos (fundentes, inertes, carbonatos, talcos).

As matérias-primas plásticas, devido a sua elevada plasticidade, conferem à massa cerâmica boa compactação da peça e elevada resistência mecânica após secagem. Da mesma forma que as argilas, o caulim também confere plasticidade e é utilizado em massas de porcelanato para aumentar o teor de alumina, ampliando o intervalo de queima e auxiliando na brancura do produto, pois possui baixo teor de ferro [10].

Mineralogicamente, as argilas são constituídas predominantemente de argilominerais (filossilicatos), e seus tipos mais comuns são formados de folhas

tetraédricas (T) de silício e octaédricas (O) de alumínio, e, com menor frequência, de magnésio e/ou ferro. Constituem unidades estruturadas na proporção 1:1 ou 2:1, ou seja, tetraédricas-octaédricas (TO) ou tetraédricas-octaédricas-tetraédricas (TOT), respectivamente [6]. Nas Figura 2.5 e 2.6 mostram representações esquemáticas das estruturas tetraédricas e octaédricas, respectivamente [6].

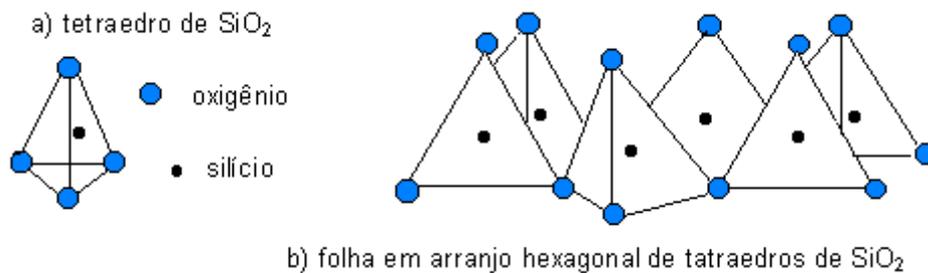


Figura 2.5 Desenho em diagrama mostrando a) arranjo tetraédrico de  $\text{SiO}_4$  e b) folha em arranjo hexagonal de tetraedros nos argilominerais [17].

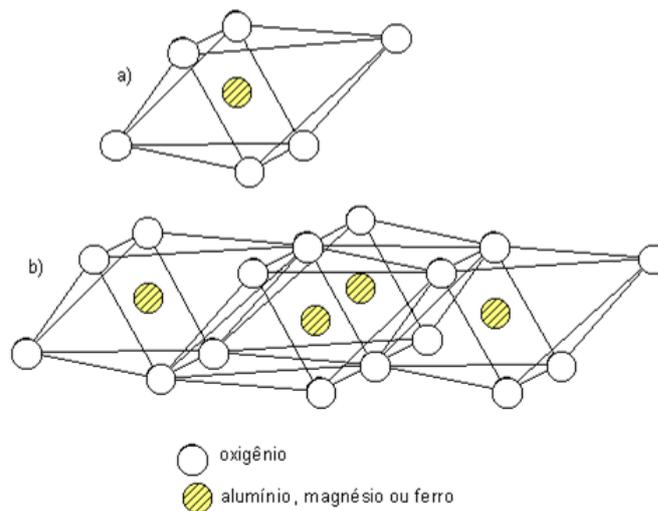


Figura 2.6 Desenho em diagrama mostrando (a) unidade octaédrica isolada e (b) folha de unidades octaédricas nos argilominerais [17].

Além do arranjo estrutural, os argilominerais são classificados também de acordo com o espaçamento basal dessas unidades, destacando-se os grupos da caulinita, illita e esmectita como os mais importantes do ponto de vista cerâmico [6].

O argilomineral caulinita é formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1 (TO) em que cada camada consiste uma folha de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e uma folha de octaedros  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ , ligadas entre si em uma única camada, por meio de um oxigênio em comum. A fórmula química da caulinita é  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , com sistema cristalino triclínico do grupo espacial P1 [17, 18]. A Figura 2.7 mostra a representação esquemática do argilomineral caulinita.

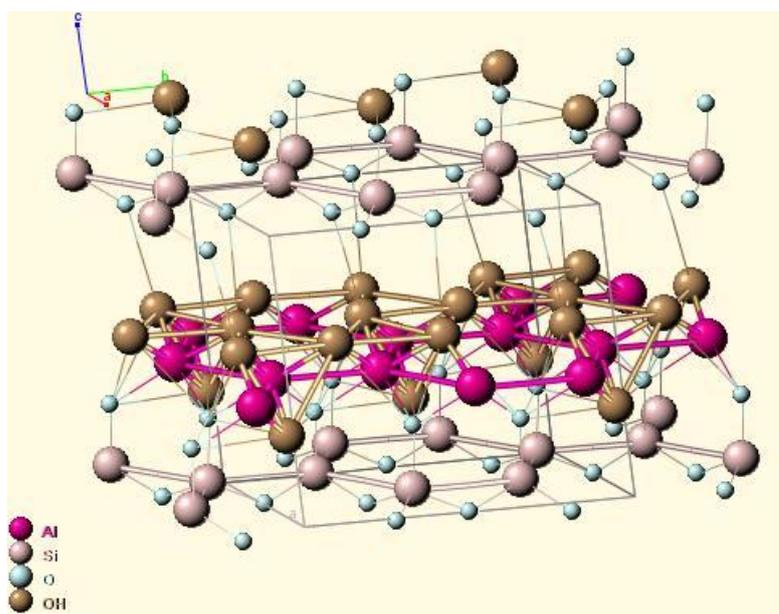
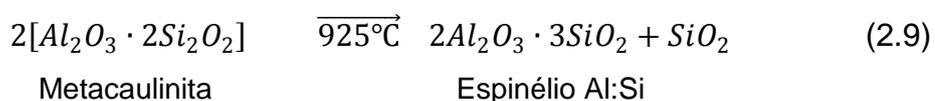
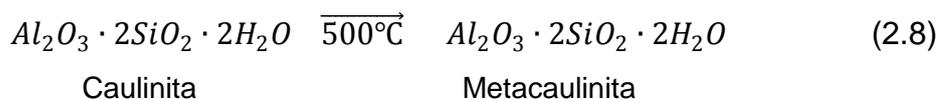
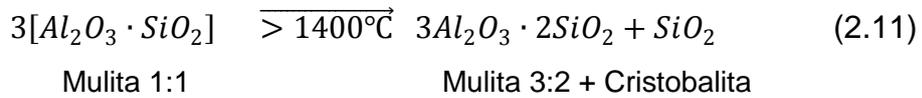
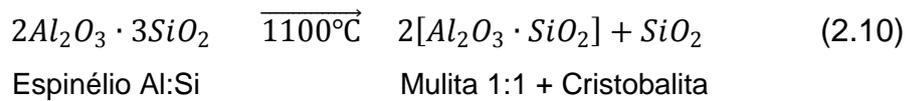


Figura 2.7 Representação esquemática da estrutura cristalina do argilomineral caulinita [18].

A caulinita está presente, como componente majoritário, nas argilas plásticas de queima clara e em caulins. A caulinita quando submetida a sinterização sofre desidroxilação e então a sílica e a alumina, provenientes das suas estruturas cristalinas, formam as fases cristalinas mulita e cristobalita, como pode ser observado na sequência de reações a seguir [6, 17].





O argilomineral ilita é constituído por duas folhas de silicato tetraédricas  $SiO_4$ , com uma folha central octaédrica  $Al_2(OH)_6$ , unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. A fórmula química geral da ilita é dada pela expressão  $K_2Al_4[Si_6Al_2O_{20}](OH)_4$ , onde o elemento potássio (K) se encontra na posição interlamelar, com sistema cristalino monoclinico do grupo espacial C2/m [17, 18]. A Figura 2.8 mostra a representação esquemática do argilomineral ilita.

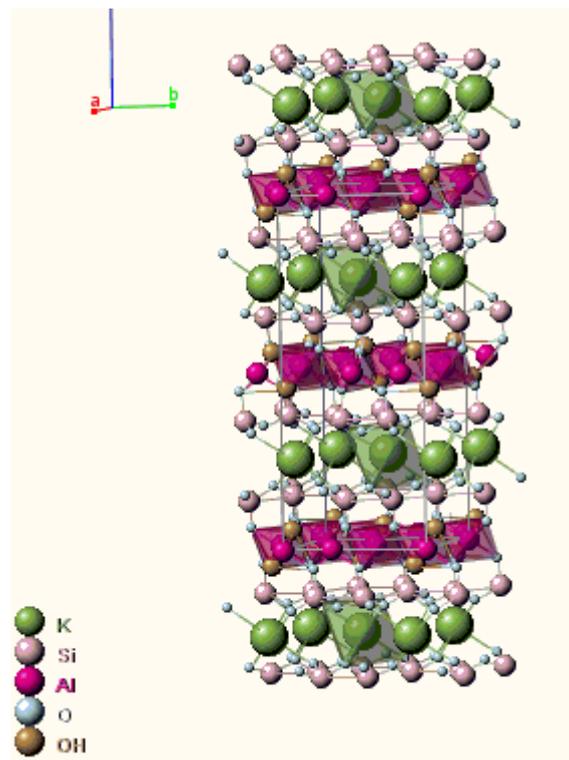


Figura 2.8 Representação esquemática da estrutura cristalina do argilomineral ilita [18].

As argilas ilíticas são predominantes em composições de argilas de bacias sedimentares, denominadas como folhelhos ou argilitos, comumente chamada de taguá. Esse mineral é amplamente encontrado no território

brasileiro, principalmente no pólo cerâmico de Santa Gertrudes, onde são utilizadas para fabricação de revestimentos cerâmicos do tipo BIIb, por ser rico em óxido de potássio conferindo um baixo ponto de sinterização [6, 17].

Juntamente com as partículas de argilominerais ocorrem outros minerais, com granulometrias maiores, em que o mineral mais comum nesse caso é o quartzo, seguido de micas, feldspatos e minerais opacos [6].

As matérias-primas não plásticas, por apresentarem distribuição de tamanho de partículas maior que os materiais plásticos, auxiliam na peça antes da queima melhorando o empacotamento das partículas e reduzindo a quantidade de poros iniciais [10]. Durante a sinterização esses materiais são responsáveis pela formação de fases líquidas, que têm como principal objetivo eliminar a porosidade, ou seja, a interação da fase líquida com a fase sólida rearranja as partículas do compacto verde por forças de capilaridade [19, 20]. O resultado final deste rearranjo é a retração linear e densificação da peça, conferindo ao produto as propriedades técnicas desejadas [10].

A eficiência do transporte deste líquido depende de sua composição química e sua viscosidade. Os elementos mais eficientes para promover a formação de fase líquida são os óxidos de Na, K, Li, Ca e Mg, respectivamente [10].

Os feldspatos são os fundentes naturais mais utilizados na fabricação de porcelanatos. Nesse caso, utiliza-se principalmente o Ortoclásio (ou Microclínio) com  $K_2O$  para evitar graves deformações no produto durante a sinterização, devido à elevada viscosidade na fase líquida, ou a Albita, em menor proporção, como fonte de  $Na_2O$ , formando líquido de baixa viscosidade [10].

Alguns materiais sintéticos vítreos vem sendo estudados como substitutos parciais ou totais dos feldspatos em massas de porcelanatos, com a vantagem de já possuírem baixos teores de óxidos cromóforos e elevada homogeneidade química e fusibilidade [21-25].

O talco pode ser utilizado na composição de uma massa de porcelanato para formar uma mistura eutética com os feldspatos e diminuir a temperatura de queima, elevando a fusibilidade da massa. Também é comumente utilizado

o quartzo que atua como um componente inerte, de maior refratariedade, auxiliando na microestrutura e resistência mecânica dos produtos [10].

Normalmente, para a fabricação de porcelanatos todas as matérias-primas devem apresentar baixo teor de óxido de ferro e titânio, pois quando estes óxidos estão presentes, tornam a cor da peça escuro-avermelhada. Os óxidos de ferro e titânio são acentuadamente mais relevantes nos porcelanatos técnicos, porque o aspecto estético destas peças depende majoritariamente do suporte [11].

Por outro lado, nos porcelanatos esmaltados, apesar da decoração não ser unicamente dependente da cor do suporte, espera-se que este apresente uma cor relativamente clara. Além disso, cerâmicas que apresentam cor de queima branca são tradicionalmente consideradas mais “nobres” que aquelas de queima vermelha; e quanto mais claro o suporte, mais eficaz será o “ocultamento” deste pelo engobe, ampliando assim as possibilidades de esmaltes que podem ser utilizados.

## **2.4 Fases formadas durante a queima**

As massas porcelânicas típicas (sistema triaxial) após a queima são constituídas de uma matriz formada por um vidro feldspático, onde se encontram dispersos cristais de mulita e grãos de quartzo.

As condições de queima (como temperatura máxima, tempo de permanência a esta temperatura e atmosfera do forno) determinam basicamente a quantidade de fase vítrea e estruturas cristalinas formadas no produto.

A fase líquida deve permitir que a densificação ocorra em um tempo razoável, sem que a peça se deforme em função da força da gravidade (deformação pirolástica). Um volume mínimo de líquido deve estar presente para molhar completamente os contornos de grãos, para favorecer o processo de difusão e garantir a vitrificação. A quantidade de líquido também varia com as propriedades do líquido e a porosidade inicial entre as partículas do compacto antes da queima. O volume e a viscosidade da fase líquida são dois

fatores que afetam fortemente a nucleação e o crescimento da mulita, assim como a deformação pirolástica [26].

As condições de queima também determinam o modo em que se encontra o ferro e, conseqüentemente, a cor de queima das argilas e das massas cerâmicas. Como discutido no item 2.2, o íon ferro sofre mudanças na sua coordenação devido a sua facilidade de redução e oxidação, ganhar ou perder elétrons, sendo que os estados de oxidação mais comuns são +2 e +3, se apresentando na forma de óxidos como o FeO (óxido ferroso) ou como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido férrico).

A formação das fases vítreas na peça pode fazer com que uma proporção de ferro passe a formar parte dela, enquanto que a formação de algumas fases cristalinas pode incluir, em parte, o óxido de ferro em sua estrutura. Estes efeitos modificam substancialmente a cor de queima obtida.

As argilas com baixo teor de ferro apresentam um tom ligeiramente cinza quando se começa a sinterização. A causa desse efeito se encontra em que o óxido de ferro começa a se dissolver na fase vítrea formada, adquirindo uma tonalidade esverdeada ou azulada [10].

A coloração residual adquirida nas fases vítreas depende da combinação e proporção dos estados de oxidação do ferro, ou seja, os íons ferrosos (Fe<sup>2+</sup>) contribuem para a coloração azulada dos vidros, enquanto os íons férricos (Fe<sup>3+</sup>) promovem a coloração amarelada. Assim, a combinação entre os dois estados de oxidação resulta na cor verde (azul mais amarelo). E quanto maior é a alcalinidade do vidro maior é a proporção de íon férrico, tornando a cor mais esverdeada [27].

Em argilas fundentes com elevados teores de ferro, o óxido de ferro também se dissolve na fase vítrea. Neste caso, a cor vermelha da hematita residual perde a intensidade, transformando em uma cor marrom como conseqüência da mistura entre vermelho (hematita) e verde (fase vítrea) [10].

Quando o ferro dissolvido na fase vítrea se encontra predominantemente na forma bivalente, a cor, então, pode se tornar negra devido à formação de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e wustita (FeO). Este processo pode ser acelerado empregando uma atmosfera redutora.

Por outro lado, a formação das fases cristalinas, normalmente de cor branca, produz um efeito opacificante, clareando a cor de queima. Este é o caso das argilas calcárias, em que as fases cristalinas opacificantes são os silicatos e silicoaluminatos de cálcio, tais como: pseudowolastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ), gehlenita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) e anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). Essas fases se desenvolvem progressivamente com a temperatura por reação do CaO com a sílica e alumina provenientes da desidroxilação dos minerais argilosos [10].

O uso de 15 a 20% de calcita combinada com argilas com elevados teores de óxido de ferro leva após a queima a produção de cerâmica de cores mais claras. O fenômeno ocorre devido a cristalização da fase akermanita ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ), ferrita bicálcica ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ), wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ), anortita e principalmente, melilita ( $\text{CaNa}(\text{Al},\text{Fe}^{3+})(\text{Si}_2\text{O}_7)$ ); ou seja, conforme a proporção de Fe II ou Fe III presente em fases cristalinas o efeito de cor se apresenta de modo diferente. Assim, aumentar o teor de carbonato de cálcio na composição auxilia o crescimento desses cristais, por outro lado também aumenta a formação de CaO livre e porosidade o que prejudica a estrutura da cerâmica tornando-a menos resistente à compressão [28].

Outra fase cristalina desenvolvida durante a queima, especialmente em argilas com alto teor da fase caulinita, é a mulita. Neste caso, além do efeito opacificante dos cristais formados, existe uma solução de óxido de ferro em sua estrutura, devido principalmente a similaridade do tamanho dos cátions de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  e ao caráter não estequiométrico da mulita. A quantidade de óxido de ferro que pode ser dissolvido na estrutura da mulita por solução sólida, depende fundamentalmente da temperatura de queima, sempre que se emprega períodos de queima suficientemente grandes. Se todo o ferro pode ser acomodado na estrutura da mulita (geralmente em argilas cauliníticas), a cor variará desde o branco ao creme, em função da quantidade de ferro existente como hematita [10].

Ao contrário do que ocorre no caso de argilas cauliníticas e haloisíticas [17], as argilas ílíticas não propiciam a formação de mulita durante a queima, em função da presença significativa de óxidos de ferro, teor relativamente baixo de alumina e teor relativamente alto de álcalis (ilita, feldspatos potássicos e

sódicos, além de carbonatos). Neste tipo de material pode ocorrer, na dependência da velocidade de queima, a formação de fases como piroxênios e espinélios ferrosos  $[(Mg,Fe^{2+})(Al,Fe^{3+})_2O_4]$ , o que leva a uma estrutura na queima menos organizada que a apresentada pela mulita [29].

Por outro lado, a fase líquida formada durante a sinterização possui grandes quantidades de óxidos de silício, alumínio, sódio, potássio, em alguns casos magnésio, ferro e cálcio, que durante o resfriamento podem formar fases cristalinas com estruturas de silicatos, tais como: ortosilicatos, piroxilicatos, metasilicatos e piroxênios [30-32].

A cristalização, ou devitrificação, de um vidro para formar uma vitro-cerâmica consiste em dois estágios chamados de nucleação e crescimento de cristais. Existem dois tipos distintos de nucleação: homogênea e heterogênea. No primeiro, embriões que são pequenos agregados de átomos com ordenamento característicos de um cristal tem a mesma composição dos cristais que crescem a partir deles. Esses embriões se formam a partir de flutuações térmicas locais na estrutura do líquido super-resfriado e pode crescer até um tamanho crítico passando a ser denominado núcleo estável [33].

Um método simples para prever o mecanismo de nucleação homogênea em vidros é verificar se a densidade tanto da fase vítrea e da cristalina, para a mesma composição química, são similares. Quanto mais próximo é o valor da densidade da fase cristalina da fase vítrea, maior probabilidade de nucleação dessa estrutura cristalina [34].

A nucleação heterogênea é mais comum e ocorre a partir da formação de núcleos de uma nova fase cuja composição é diferente da fase cristalina que se desenvolve a partir deles. Na prática, isso pode ser obtido adicionando-se alguns agentes de nucleação como metais (Pt, Au, Ag), óxidos ( $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , etc), sulfetos e fluoretos, obtendo-se materiais com cristalização volumétrica heterogênea. Em alguns casos, bolhas, defeitos e superfícies podem favorecer o crescimento de fases cristalinas em um processo de cristalização descontrolada [27].

Em geral, a composição química da matriz vítrea de massas de porcelanatos é constituída de óxidos de silício, alumínio, potássio, sódio, em alguns casos, nota-se a presença do cálcio, magnésio e lítio. A proporção desses elementos varia de acordo com as matérias-primas utilizadas. A partir desses sistemas vítreos, ricos em sílica, é possível obter estruturas cristalinas do grupo dos silicatos por meio da cristalização ou devitrificação [30-32].

Os cristais formados a partir da cristalização do sistema vítreo dos porcelanatos são os silicatos de alumínio, que pertencem a família dos feldspatos como é apresentado na Figura 2.9, e silicatos de cálcio, que estão relacionados a família dos piroxênios como mostra a Figura 2.10.

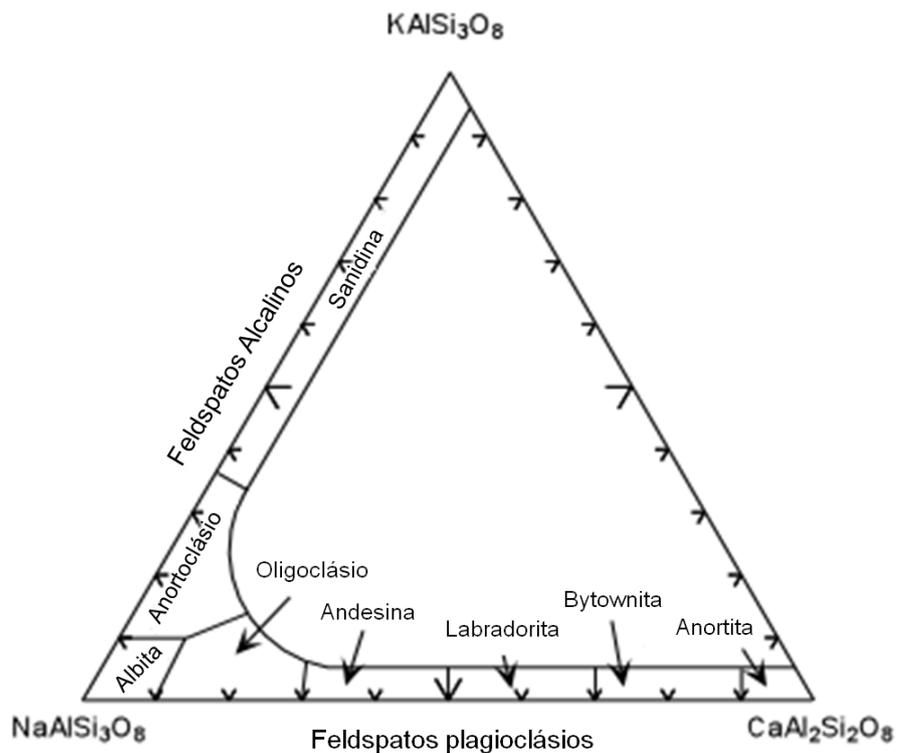


Figura 2.9 Diagrama ternário para diferentes composições de feldspatos – silicatos de alumínio [35].

Essas estruturas podem sofrer variações químicas composicionais, devido a substituição de íons por outros na estrutura cristalina, por solução sólida. A solução sólida pode ocorrer de três tipos diferentes: por substituição simples ou acoplada, intersticial e omissão [35].

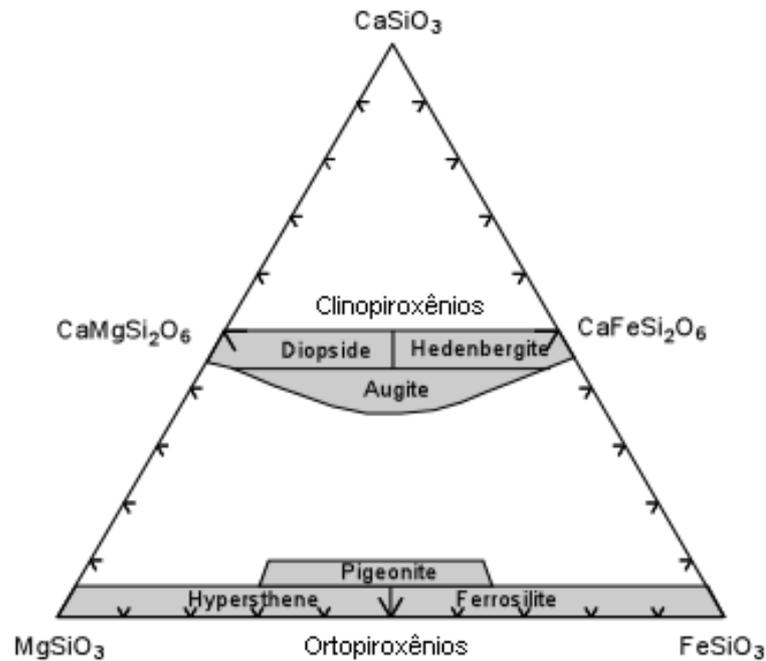


Figura 2.10 Diagrama ternário para composições dos piroxênios – silicatos de cálcio [35].

No sistema de interesse do trabalho, as soluções sólidas que podem ocorrer são [35]:

- Substituição simples dos íons:  $\text{Fe}^{+2} \Leftrightarrow \text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+1} \Leftrightarrow \text{K}^{+1}$  e  $\text{Fe}^{+3} \Leftrightarrow \text{Al}^{+3}$ ; Exemplo: piroxênios  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  -  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ;
- Substituição acoplada dos íons:  $\text{Mg}^{+2}2\text{Al}^{+3} \Leftrightarrow 2\text{Fe}^{+2}\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{Ca}^{+2}\text{Mg}^{+2} \Leftrightarrow \text{Na}^{+1}\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Na}^{+1}\text{Si}^{+4} \Leftrightarrow \text{Ca}^{+2}\text{Al}^{+3}$ ; Exemplo: Diopsídio:  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  - Jadeíta:  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ;

O alto teor de sílica no sistema vítreo também favorece a cristalização de fases compostas apenas por óxido de silício, preferencialmente a cristobalita [27]. No entanto, a cristobalita é uma fase indesejada nas microestruturas dos materiais cerâmicos por apresentar mudança polimórfica acompanhada por expansão dimensional brusca à temperatura de 200°C, levando a fratura do corpo cerâmico, como pode ser observado na Figura 2.11.

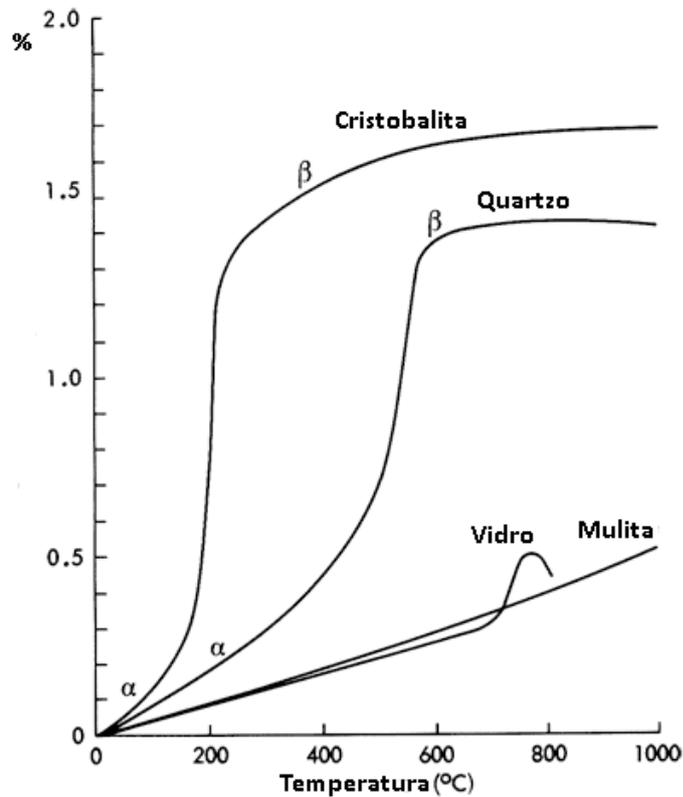


Figura 2.11 Curvas de expansão térmica das fases presentes nos porcelanatos [35].

A curva de expansão do quartzo mostra um comportamento semelhante, mas a transformação ocorre em uma temperatura mais alta e possui menor magnitude do que a do cristobalita, por isso pode ser considerado menos problemático na maioria dos casos [36].

Os danos que podem ser provocados pela presença do quartzo nos revestimentos cerâmicos são evitados nas indústrias, colocando taxas de aquecimento e resfriamento menores nos intervalos de temperatura entre 500 e 600°C. O mesmo procedimento pode ser adotado no caso da cristobalita, porém para o intervalo de temperatura entre 150 e 250°C.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Características das matérias-primas utilizadas

O trabalho utilizou um fundente sintético que é constituído de uma fase vítrea da família dos silicatos, obtido por fusão/solidificação de óxidos e carbonatos, que tem como característica mudar a coloração da massa cerâmica durante o processo de sinterização, da cor de queima vermelha para a clara, quando adicionado em composições contendo argilas com elevado teor de óxido de ferro. Este fundente foi previamente desenvolvido e estudado no Laboratório de Formulação e Síntese Cerâmica (LAFSCer) e encontra-se patenteado junto a FAI-UFSCar.

O fundente sintético possui características de um sólido amorfo, conforme pode ser constatado pelo difratograma de raios X da Figura 3.1.

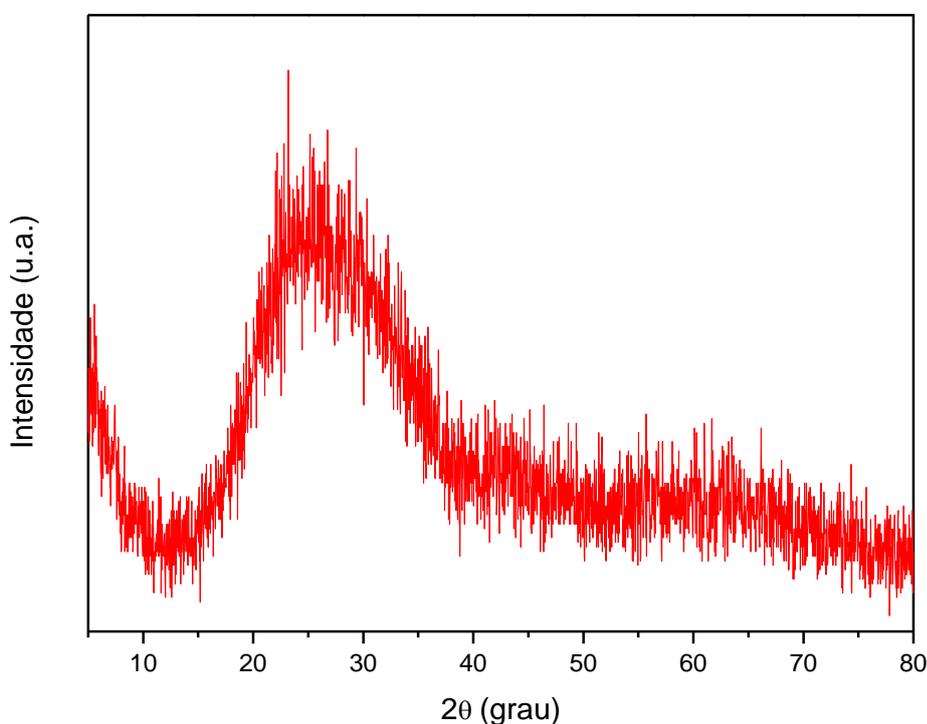


Figura 3.1 Difratograma de raios X do fundente sintético.

De modo geral, a composição química do fundente sintético é formada por  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-M}'\text{O}$ , onde M é selecionado dentre os elementos Na, K ou uma combinação entre eles e M' é selecionado dentre os elementos Mg, Ca ou uma combinação entre eles. A composição, em porcentagem em massa do fundente, é dada por 35-75  $\text{SiO}_2$ , 0,5-5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\geq 15 \text{ M}_2\text{O}$ ,  $\geq 15 \text{ M}'\text{O}$ , 0-15  $\text{K}_2\text{O}$ , 0-15  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0-15  $\text{CaO}$ , 0-15  $\text{MgO}$ .

Com o intuito de entender como o fundente sintético proporciona a mudança da cor de queima das massas cerâmicas na presença de elevados teores de óxido ferro, uma composição típica de porcelanato foi utilizada como uma massa de referência, para correlacionar a cor de queima e as características tecnológicas das composições que serão propostas nesse projeto. As matérias-primas naturais utilizadas para essa finalidade foram caracterizadas quanto as suas propriedades químicas e mineralógicas em trabalhos anteriores [25].

Uma massa tipicamente usada nas indústrias de revestimentos cerâmicos do Pólo de Santa Gertrudes, do Estado de São Paulo, que contém elevado teor de óxido de ferro, também foi selecionada com o propósito de ser um substituto parcial e/ou total das matérias-primas utilizadas em composições das massas de porcelanatos para a avaliação da cor de queima final. Essa massa também já é bastante estudada no setor quanto suas propriedades tecnológicas, químicas e mineralógicas [29]. A Figura 3.2 apresenta o difratograma de raios X da massa de Santa Gertrudes obtido antes da queima.

As fases cristalinas identificadas nessa matéria-prima foram: quartzo, ortoclásio, albita, hematita, ilita e calcita. Essas fases representam a composição mineralógica típica dessa formação geológica, que são folhelhos compostos predominantemente pelos argilominerais ilita e montomorilonita, conferindo a plasticidade da massa, e também apresentam elevados teores de álcalis presentes das fases albita e ortoclásio, proporcionando a fusibilidade da massa na etapa da queima. Por esse motivo, essa matéria-prima é amplamente utilizada na fabricação de revestimentos cerâmicos esmaltados do tipo BIIb [29].

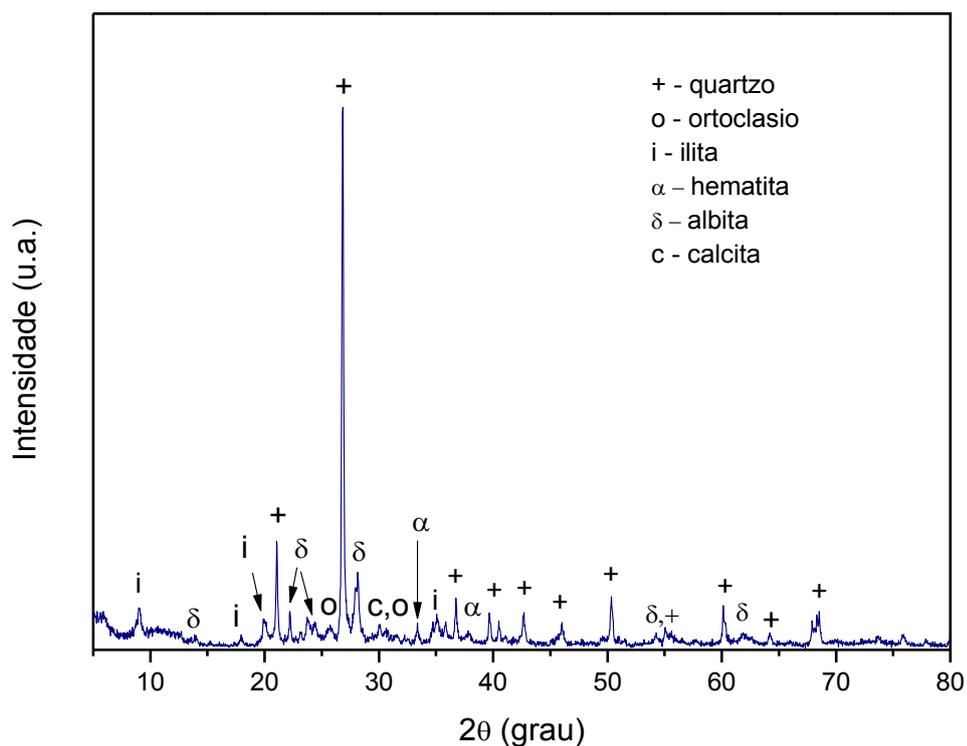


Figura 3.2 Difratoograma de raios X da massa de Santa Gertrudes antes da queima.

Dessa forma, a relação de matérias-primas selecionadas para esse trabalho, suas composições químicas e mineralógicas são apresentadas nas Tabelas 3.1 a 3.3, respectivamente.

Tabela 3.1 Relação de matérias-primas selecionadas.

Siglas	Matérias – primas
SS	Argila São Simão
CL	Caulim
SG	Massa de Santa Gertrudes
FP	Feldspato Potássico
Q	Quartzo
T	Talco
FS	Fundente sintético

Tabela 3.2 Análise química das matérias-primas utilizadas (% em massa) [25].

Matérias-primas	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MgO	PF
Argila São Simão	54,44	29,91	1,08	0,41	0,03	0,50	1,02	0,09	12,42
Caulim	45,16	39,24	0,88	0,01	0,11	1,08	0,07	0,03	13,35
Massa Sta Gertrudes	68,18	14,20	5,31	0,72	2,66	3,59	0,61	1,88	2,69
Feldspato Potássico	65,17	19,09	0,03	0,10	2,85	11,63	0,01	0,02	0,68
Quartzo	98,93	0,50	0,04	0,03	0,07	0,17	0,01	<0,01	0,22
Talco	62,92	0,59	0,24	0,02	<0,01	<0,01	0,01	30,95	5,26

Tabela 3.3 Análise mineralógica das matérias-primas utilizadas [25].

Matérias-primas	Fases cristalinas presentes							
	Qtz	Cta	Ort	Alb	Tlc	Hem	Ita	Cit
Argila São Simão	+++	++++						
Massa Santa Gertrudes	++++		++	++		++	++	+
Feldspato Potássico			+++++					
Caulim		+++++						
Quartzo	+++++							
Talco					+++++			

Legenda: Qtz – quartzo (JCPDS 46-1045); Cta – caulinita (JCPDS 14-0164); Ort – ortoclásio (JCPDS 31-0966); Alb – albita (JCPDS 09-0466); Tlc – talco (JCPDS 73-0147); Hem – hematita (JCPDS 33-0664); Ita – Ilita (JCPDS 43-0685); Cit – calcita (JCPDS 05-0586).

A partir desses dados é importante destacar o elevado teor de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e a presença da fase cristalina hematita na massa de Santa Gertrudes, conferindo a cor de queima vermelha nessa massa, o que não é observado nas demais matérias-primas. Vale ressaltar que o poder de detecção da técnica de raios X é em torno de 5% em massa de uma determinada fase em um dado material.

Com as matérias-primas selecionadas, foram preparadas composições com o objetivo de avaliar a coloração e características técnicas das massas após a queima, a partir de:

- mistura de argila plástica, caulim, feldspato, quartzo e talco, uma composição típica de porcelanato, encontrada em literatura;
- composições com substituição total da argila de cor de queima clara pela massa com elevado teor de óxidos cromóforos;
- composições com a finalidade de se estudar o efeito da substituição total do feldspato pelo fundente sintético;
- composições com a finalidade de se estudar o efeito da substituição simultânea do feldspato e da argila de cor de queima clara pelo fundente sintético e a massa com elevado teor de óxidos cromóforos, respectivamente;
- misturas entre a massa com elevado teor de óxidos cromóforos e o feldspato;
- misturas entre a massa com elevado teor de óxidos cromóforos e o fundente sintético.

Para melhor planejamento do projeto, o trabalho foi dividido em duas partes, na qual uma das partes consiste em estudar a interação íon ferro na cor de queima das massas de porcelanatos, por meio das reações que ocorrem durante a queima em composições contendo o fundente sintético e a massa com elevado teor de óxido de ferro; e a outra parte consiste em propor e caracterizar composições de massas de porcelanatos avaliando os requisitos técnicos de acordo com a norma [37].

### **3.2 Estudo da interação do íon ferro na cor de queima das massas de porcelanatos**

Essa etapa do trabalho consiste em estudar a influência íon ferro na cor de queima das massas de porcelanatos, por meio das reações que ocorrem durante a queima em composições contendo o fundente sintético e a massa com elevado teor de óxido de ferro. Para isso, serão utilizadas diferentes técnicas com o intuito de investigar como o íon ferro está presente na matriz cerâmica e quais são seus respectivos estados de oxidação, correlacionando com a coloração final das massas.

As tabelas com as composições propostas, nesse item, serão apresentadas em cada estudo, conforme o desenvolvimento do trabalho.

### 3.2.1 Preparação das amostras

A partir das composições propostas foram confeccionados corpos de prova nas seguintes condições de preparação:

- moagem via úmido com adição de 55% em massa de água e 0,3% em massa de defloculante (hexametáfosfato de sódio) sobre a composição total, com duração de 20 minutos em moinho de alta rotação;
- secagem e desagregação em peneira com abertura de 425 $\mu$ m;
- umidade até o estado plástico em torno de 15% em massa;
- conformação a mão em molde metálico (formato de cone);
- secagem em estufa elétrica a temperatura de 110°C por 24 horas;
- queima dos corpos de prova, em um forno tipo mufla, com taxa de aquecimento de 10°C/min e 5 minutos de patamar na temperatura máxima escolhida. Os corpos de prova foram tratados nas temperaturas de 900, 1000, 1100 e 1200°C.

A Figura 3.2 apresenta o fluxograma de preparação das amostras para o estudo da influência do fundente sintético na cor das massas de porcelanatos.

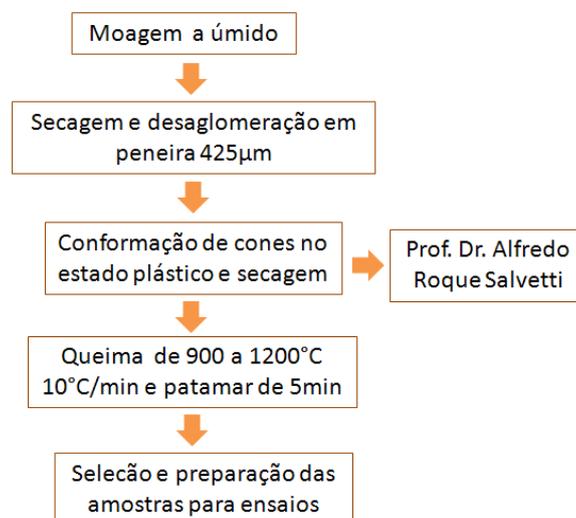


Figura 3.3 Fluxograma de preparação de amostras para o item 3.2.

O ciclo de queima dos revestimentos cerâmicos na indústria é feito com elevadas taxas de aquecimento e resfriamento. Deste modo, é importante verificar a influência da taxa de aquecimento nas reações de branqueamento.

A curva de queima adotada para este ensaio foi:

- 50°C/min da temperatura ambiente até 700°C com patamar de 1 min;
- 30°C/min de 700°C até 1100°C com patamar de 5 min.
- resfriamento sem monitoramento.

Assim como ciclo de queima é importante nas indústrias de revestimentos cerâmicos, o processo de moagem e homogeneização da composição também influencia nas características dos produtos finais.

Para verificar a influência do processo de moagem e homogeneização dos componentes nas reações entre a massa de Santa Gertrudes e o fundente sintético, foram preparados corpos de prova a partir da mistura de pós, desses materiais, obtida por moagem via seca. Em seguida, as amostras foram submetidas a queima com taxa de aquecimento de 10°C/min e 5 minutos de patamar na temperatura de 1100°C.

Para verificar se a presença de fase vítrea na composição de porcelanato pode alterar ou não a cor de queima da massa, devido sua elevada reatividade, foram analisados os seguintes fundentes: feldspato potássico, nefelina, anortizito e albita. Também foi utilizada a massa Santa Gertrudes-SP (cor de queima vermelha), como substituta total da argila São Simão (cor de queima clara), em uma composição padrão de porcelanato.

Em seguida, estes fundentes foram submetidos à fusão em cadinhos de zircônia-mulita (ZAS), a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1550°C. Após a fusão e patamar de 4 horas, os fundidos foram bruscamente vertidos em água a temperatura ambiente.

As amostras obtidas após o resfriamento dos fundidos, com aspecto similar a uma frita cerâmica, foram moídas até passagem completa em peneira de malha 325 (abertura de 44µm) para serem utilizadas como matérias-primas fundentes (no estado vítreo) nas composições de porcelanato propostas. Estas composições foram dosadas, preparadas para conformação de corpos de provas (em formato de cone) e queimadas nas condições descritas acima.

Com os corpos de prova queimados (cones) foi possível fazer a análise visual da coloração final obtida. Dessas amostras foram selecionadas as composições de maior interesse para o estudo, e então preparadas para os demais ensaios de caracterização.

### 3.2.2 Caracterização das amostras

A Figura 3.3 apresenta o fluxograma de caracterização das amostras para o estudo da influência do fundente sintético na cor das massas de porcelanatos.

A análise da microestrutura das amostras foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com análise da composição química pontual, quando necessária, por EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Nesse caso, as amostras foram fraturadas na seção transversal, polidas e seguidas para a metalização (recobrimento com ouro). A microscopia eletrônica foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) utilizando o equipamento MEV PHILIPS XL 30 FEG - com EDS e EBSD.

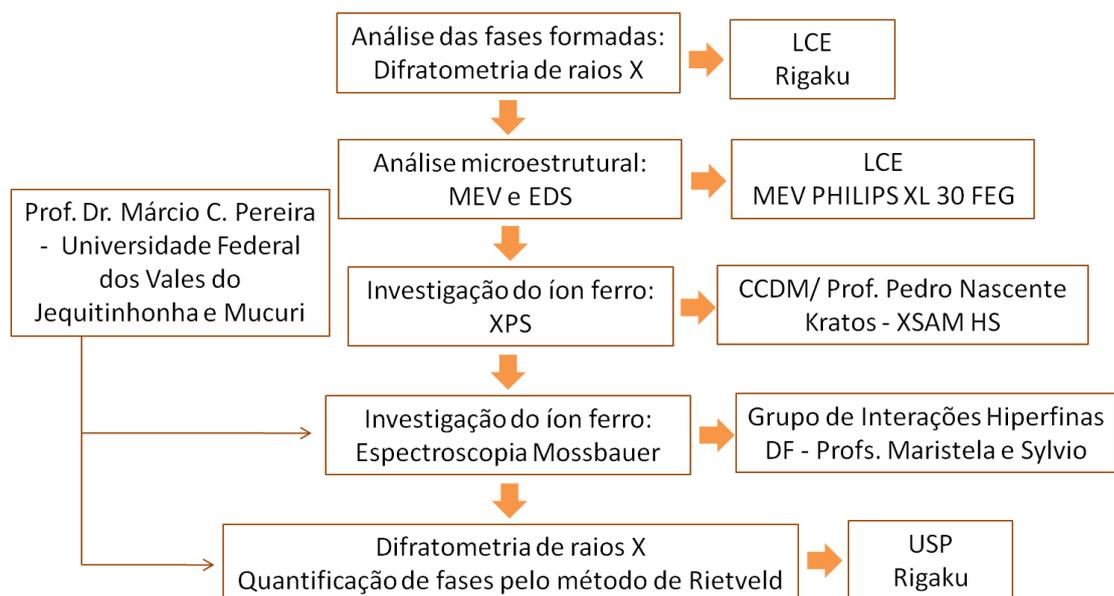


Figura 3.4 Fluxograma de caracterização das amostras para o item 3.2.

Os pós obtidos por cominuição em almofariz de ágata das amostras selecionadas (com granulometria abaixo de 150 $\mu$ m) foram submetidos a análise das fases formadas por difratometria de raios X. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Cristalografia de Raios X do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP), utilizando um difratômetro de raios X da marca RIGAKU ROTAFLEX, modelo RU200B. As condições para realização dos ensaios foram: radiação de Cu K $\alpha$ ; tensão de 40 kV; corrente de 80 mA; varredura de 0,02° 2 $\theta$ /min; tempo de 5 segundos por passo e intervalo de varredura de 5° a 80°. A escala em 2 $\theta$  foi corrigida com base nos ângulos dos reflexos principais do padrão externo de Si. Alguns difratogramas de raios X também foram obtidos em equipamento semelhante no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar.

Para a análise mineral qualitativa dos difratogramas, foram utilizados os bancos de dados PCPDFWIN<sup>®</sup> versão 1.30 (JCPDS, 1980) e American Mineralogist Crystal Structure Database disponível em <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> [38].

A análise quantitativa do difratograma foi realizada por meio do método de Rietveld [39] usando o programa de computador *Fullprof\_Suíte* disponível em <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>, acesso em 2011. O refinamento estrutural e as análises quantitativas pelo método de Rietveld foram feitas com o auxílio do Prof. Dr. Márcio César Pereira da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM).

Com o intuito de verificar quais as características do íon ferro, quanto a sua disposição nas fases formadas após a queima e o seu estado de oxidação, foram também realizados os ensaios de Espectroscopia Mössbauer no laboratório do Grupo de Interações Hiperfinas, do Departamento de Física (DF) da UFSCar. As medidas das amostras em pó foram feitas em temperatura ambiente, com uma fonte radioativa <sup>57</sup>Co em uma matriz de ródio (Rh) e uma velocidade longitudinal constante, cuja calibração foi realizada com uma lâmina de  $\alpha$ Fe.

Para a análise dos espectros obtidos foi utilizado um software de análise, NORMOS<sup>®</sup> 90, desenvolvido por R. A. Brand, *Laboratorium für*

*Angewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Alemanha.* O programa ajusta o espectro por um algoritmo dos mínimos quadrados, que se referem às diversas fases formadas. Os parâmetros obtidos pelo ajuste, para cada sítio, são: o campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ) dado em T, o deslocamento e desdobramento quadrupolar ( $\epsilon_Q, \Delta$ ) dado em mm/s, o deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha\text{Fe}$  ( $\delta$ ) dado em mm/s e a área subespectral da curva lorentziana (AR) dado em %, que representa a porcentagem daquele sítio, naquele ajuste. Após comparação dos dados ajustados, para cada sítio, com dados da literatura, é possível identificar a fase formada, e a sua porcentagem na amostra.

As características do íon ferro também foram observadas por Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS - *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). A análise foi realizada no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), localizado no DEMa/UFSCar, com um espectrômetro de superfícies Kratos, modelo XSAM HS. Os ensaios dos pós das amostras foram realizados em ambiente de ultra-alto vácuo ( $\approx 10^{-8}$  Torr), fazendo uso da radiação  $K\alpha$  do alumínio como fonte excitadora, com energia em torno de 1400 eV.

O ajuste dos picos foi feito usando um software fornecido pelo fabricante do equipamento, com curvas gaussianas e mistas gaussianas-lorentzianas, subtração de *background* e rotina de mínimos quadrados. As possíveis estruturas associadas com a energia de ligação identificada para cada elemento químico foram analisadas de acordo com a base de dados *National Institute of Standards and Technology* (NIST) disponível em <http://srdata.nist.gov/xps/selectEnergyType.aspx>.

### **3.3 Formulação e caracterização de massas de porcelanatos**

Para verificar a viabilidade do fundente sintético em massas de porcelanatos foram propostas algumas formulações, partindo de uma formulação padrão de porcelanato, obtida da literatura, fazendo uso de

matérias-primas com baixos teores de óxidos cromóforos. As matérias-primas utilizadas são: argila São Simão, caulim, quartzo, talco e feldspato ortoclásio.

A partir dessa composição padrão, a argila São Simão foi substituída por uma massa de Santa Gertrudes, Estado de São Paulo, que possui cor de queima vermelha e é amplamente usada para fabricação de revestimentos cerâmicos do tipo BIIb no Brasil, e o feldspato ortoclásio foi substituído parcialmente e/ou totalmente pelo fundente sintético e nefelina. A nefelina, nessa etapa, foi utilizada como mais uma matéria-prima fundente para contraprova dos resultados. A Tabela 3.4 mostra as formulações propostas para os ensaios experimentais.

Tabela 3.4 Formulações propostas para massas de porcelanatos.

% em peso	Fundente descolorante	Materiais Feldspaticos		Argilas		Caulim	Quatzo	Talco
		Ortoclásio	Nefelina	São Simão	Santa Gertrudes			
S1	0,00	45,00	0,00	30,00	0,00	15,00	7,00	3,00
S2	45,00	0,00	0,00	30,00	0,00	15,00	7,00	3,00
S3	22,50	22,50	0,00	30,00	0,00	15,00	7,00	3,00
S4	0,00	0,00	45,00	30,00	0,00	15,00	7,00	3,00
S5	22,50	0,00	22,50	30,00	0,00	15,00	7,00	3,00
G1	0,00	45,00	0,00	0,00	30,00	15,00	7,00	3,00
G2	45,00	0,00	0,00	0,00	30,00	15,00	7,00	3,00
G3	11,25	33,75	0,00	0,00	30,00	15,00	7,00	3,00
G4	22,50	22,50	0,00	0,00	30,00	15,00	7,00	3,00
G5	33,75	11,25	0,00	0,00	30,00	15,00	7,00	3,00
G6	0,00	0,00	45,00	0,00	30,00	15,00	7,00	3,00
G7	11,25	0,00	33,75	0,00	30,00	15,00	7,00	3,00
G8	22,50	0,00	22,50	0,00	30,00	15,00	7,00	3,00
G9	33,75	0,00	11,25	0,00	30,00	15,00	7,00	3,00

Essas composições seguiram para dosagem e moagem via úmido com adição de 55% em massa de água e 1,5% em massa de defloculante, até obtenção do resíduo da barbotina abaixo de 0,1% em massa, retido em peneira de abertura de 45 $\mu$ m (325 mesh).

Após a moagem e homogeneização, as composições foram secas em estufa elétrica a 110°C e então desagregadas até passagem completa em peneiras com abertura de 355µm.

Em seguida, amostras em pó das composições desagregadas foram submetidas ao ensaio de distribuição do tamanho de partículas na forma de massa acumulada (em porcentagem) versus diâmetro esférico equivalente das partículas. O restante do material das composições foi umidificado em torno de 8% de água e em repouso para homogeneização por no mínimo 24 horas em recipientes fechados.

Assim, corpos de provas das composições, com 6 cm de comprimento por 2 cm de largura, foram confeccionados por prensagem uniaxial, com pressão de compactação de 240 kgf/cm<sup>2</sup>. Após a conformação as amostras foram secas em estufa elétrica a 110°C e submetidas a queima para obter as características tecnológicas para análise do produto final.

Para cada composição, os corpos de prova foram queimados em forno elétrico, tipo mufla, sob diferentes curvas de queima, com taxa de aquecimento 10°C/min e patamar de queima de 10 minutos na temperatura final. As temperaturas de queima foram: 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C e 1175°C.

As características tecnológicas avaliadas a partir dos corpos de prova queimados foram realizadas de acordo com as normas ABNT 13.818:1997 e 15.463:2007, que são: retração linear de queima, absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente, módulo de ruptura a flexão.

Os parâmetros colorimétricos L\*, a\* e b\* determinados pela CIE (*Comission International de l'Eclairage*) foram obtidos pelo equipamento Pantone Color Cue TM. Esses parâmetros representam os eixos de um diagrama tridimensional, Figura 3.5, onde valores positivos de a\* indicam cores vermelhas e valores negativos representam cores verdes. Da mesma forma, valores positivos de b\* demonstram cores amarelas e valores negativos demonstram cores azuis. L\* é uma medida da escala de cinza, com valores de medida que variam entre 0 (preto) e 100 (branco). Também foram analisadas as microestruturas das superfícies de fratura aleatórias através da microscopia

eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X de algumas composições queimadas em temperaturas específicas.

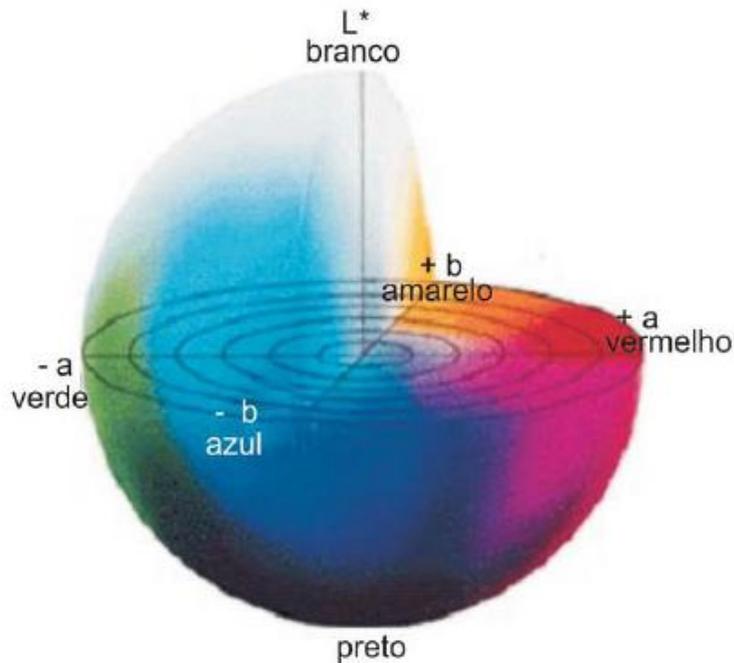


Figura 3.5 Representação do sólido colorido para o espaço colorimétrico  $L^*a^*b^*$  [40].

Além disso, foi realizado o ensaio de deformação pirolástica das composições, por meio de queima até a temperatura de 1100°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min com patamar na temperatura final de 5 minutos e outra queima com patamar de 60 minutos.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Estudo da interação do íon ferro na cor de queima das massas de porcelanatos

Nesse item, estão apresentados os resultados obtidos na investigação do íon ferro presente nas composições propostas e as respectivas influências na coloração final das massas cerâmicas.

#### 4.1.1 Influência do fundente sintético na cor das massas de porcelanatos

Para este estudo foram propostas composições (Tabela 4.1) de modo a avaliar a influência do fundente sintético na cor das massas cerâmicas após a queima, eliminando cada matéria-prima das composições até obter uma formulação entre o fundente sintético e a massa de Santa Gertrudes que contém elevado teor de óxido de ferro.

Tabela 4.1 Composições propostas para avaliar a influência do fundente sintético na cor das massas cerâmicas (% em massa).

Formulações	FP (%)	FS (%)	SS (%)	SG (%)	CL (%)	Q (%)	T(%)
P	45	-	30	-	15	7	3
A	45	-	-	30	15	7	3
B	-	45	-	30	15	7	3
C	-	45	-	45	-	7	3
D	-	45	-	52	-	-	3
E	-	45	-	55	-	-	-

Desta forma, as composições propostas podem ser descritas da seguinte maneira:

- **P**: formulação típica de porcelanato – Padrão, constituída de matérias-primas com baixos teores de óxidos cromóforos;

- **A:** formulação típica de porcelanato com a substituição total da argila São Simão pela massa de Santa Gertrudes;
- **B:** formulação típica de porcelanato com a substituição total do feldspato potássico pelo fundente sintético e da argila São Simão pela massa de Santa Gertrudes;
- **C:** formulação típica de porcelanato com a substituição total do feldspato potássico pelo fundente sintético e da argila São Simão pela massa de Santa Gertrudes e eliminação da matéria-prima caulim;
- **D:** formulação típica de porcelanato com a substituição total do feldspato potássico pelo fundente sintético e da argila São Simão pela massa de Santa Gertrudes e eliminação das matérias-primas caulim e quartzo;
- **E:** formulação típica de porcelanato com a substituição total do feldspato potássico pelo fundente sintético e da argila São Simão pela massa de Santa Gertrudes e eliminação das matérias-primas caulim, quartzo e talco.

As composições foram preparadas conforme descrito no item 3.1. No entanto, para esta etapa as amostras foram queimadas a temperatura de 900, 1000, 1100 e 1200°C, conforme indicado nas Figuras 4.1 a 4.6.

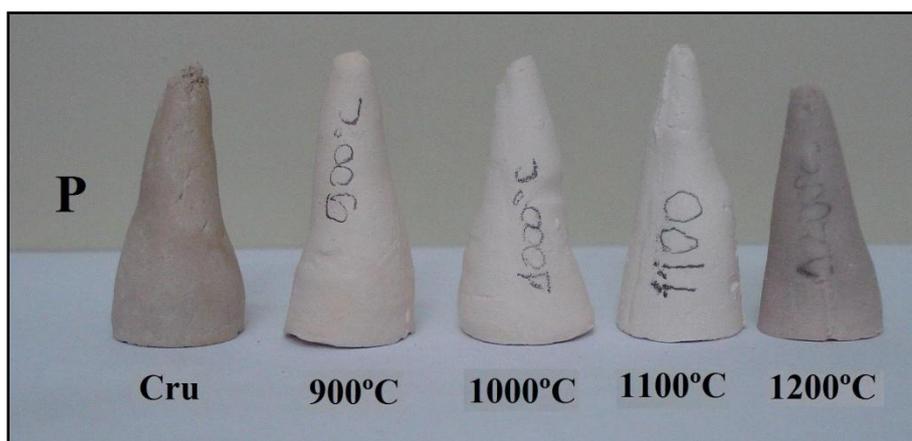


Figura 4.1 Amostras da composição P (massa típica de porcelanato) após queima de 900 a 1200°C. Cone com 1,5cm de diâmetro e 3,5cm de altura.

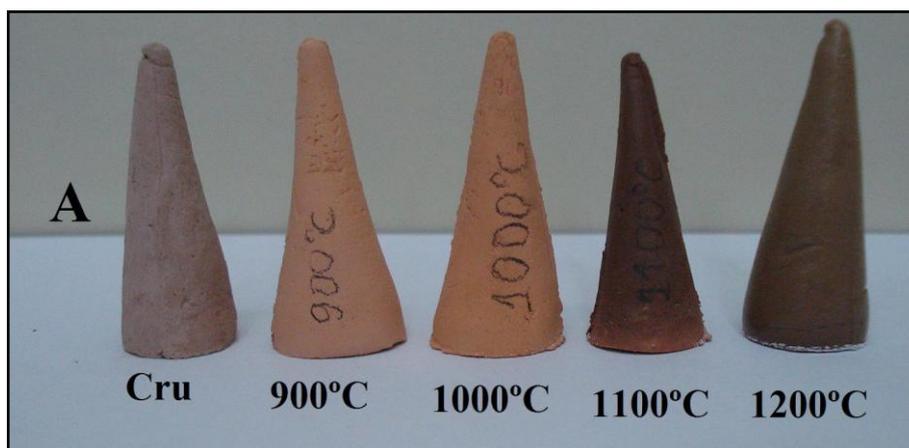


Figura 4.2 Amostras da composição A após queima de 900 a 1200°C. Cone com 1,5cm de diâmetro e 3,5cm de altura.

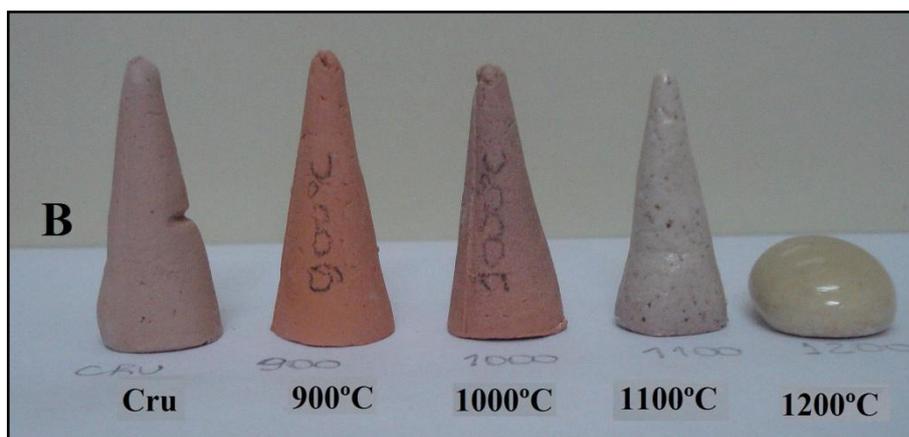


Figura 4.3 Amostras da composição B após queima de 900 a 1200°C. Cone com 1,5cm de diâmetro e 3,5cm de altura.

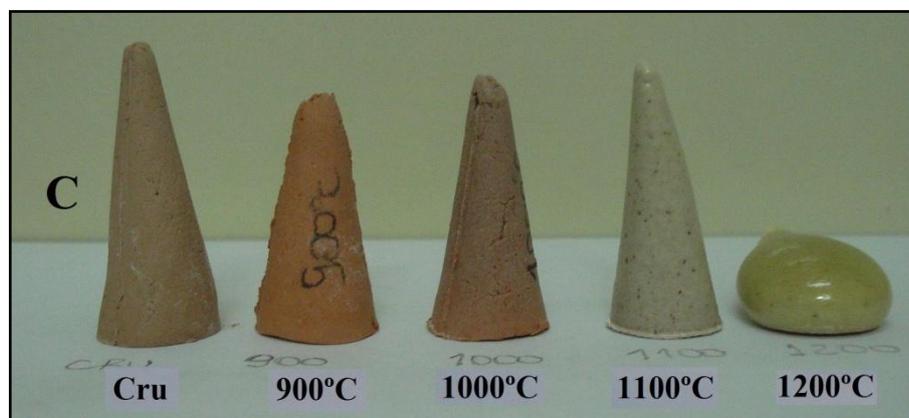


Figura 4.4 Amostras da composição C após queima de 900 a 1200°C. Cone com 1,5cm de diâmetro e 3,5cm de altura.

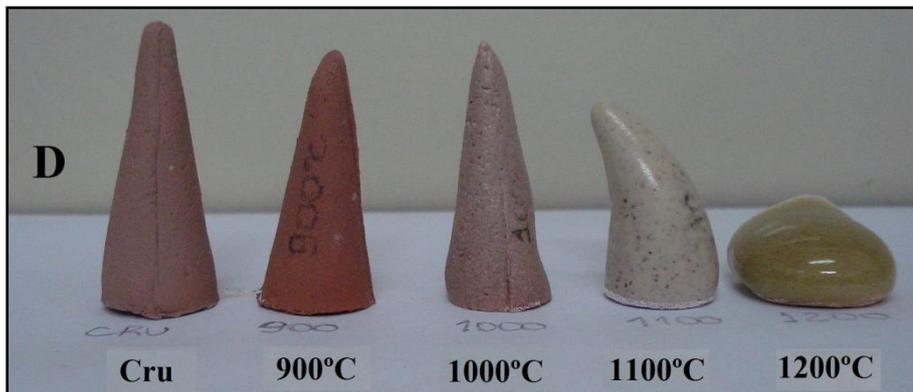


Figura 4.5 Amostras da composição D após queima de 900 a 1200°C. Cone com 1,5cm de diâmetro e 3,5cm de altura.

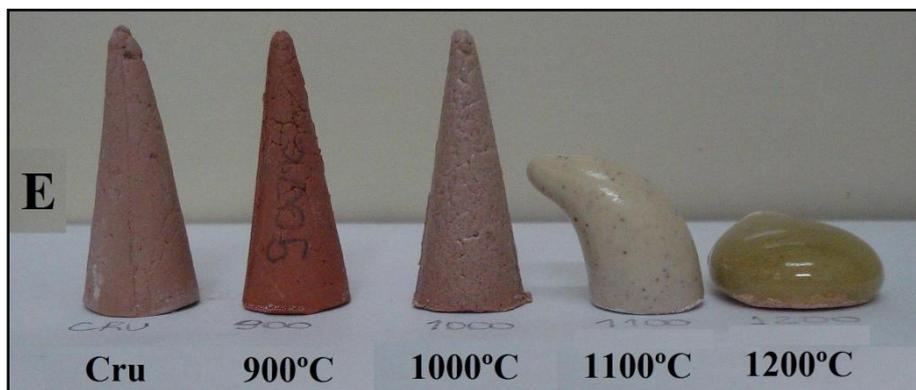


Figura 4.6 Amostras da composição E após queima de 900 a 1200°C. Cone com 1,5cm de diâmetro e 3,5cm de altura.

Pela análise dos resultados obtidos após a queima das composições propostas, pode-se observar que a composição P (composição típica de porcelanato com matérias-primas com baixo teor de óxidos cromóforos) apresentou cor de queima branca para todas as temperaturas. No entanto, a composição A (onde a argila de cor de queima clara foi totalmente substituída pela massa de queima vermelha) apresentou coloração avermelhada para todas as temperaturas, evidenciando a atuação da cor do óxido de ferro na forma cristalina hematita.

Quando o feldspato potássico é substituído totalmente pelo fundente sintético na composição A (formulações B, C, D e E), é então observado o clareamento das massas após a queima, a partir da temperatura de 1100°C,

como mostrado nas Figuras 4.3 a 4.6. Também pode ser notada a elevada fusibilidade do fundente sintético nessas composições.

É importante destacar que o fundente sintético atua como modificador da cor de queima, de vermelha para clara, em composições constituídas apenas com a massa de Santa Gertrudes. Além disso, o efeito ocorre a partir da temperatura de 1100°C, provavelmente relacionado com a dissociação da hematita nos intervalos de 1100-1150°C formando estruturas com o íon ferro no estado de oxidação reduzido, como o FeO e o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [10].

#### 4.1.2 Limite do fundente sintético nas composições

Como o efeito de clareamento pode ocorrer entre somente o fundente sintético e a massa de Santa Gertrudes, então pode se verificar qual o limite do fundente nas composições com a massa de Santa Gertrudes para que ocorra a modificação da cor de queima; para isso foram propostas as composições listadas na Tabela 4.2. Para efeito de comparação, também foram propostas formulações (semelhantes as da Tabela 4.2) com substituição total do fundente sintético pelo feldspato potássico, como mostra a Tabela 4.3. As Figuras 4.8 a 4.11 mostram os resultados obtidos para cada composição proposta nas Tabelas 4.4 e 4.5. As amostras foram obtidas de acordo com a metodologia descrita no item 3.1 e queimadas na temperatura de 1100°C.

Tabela 4.2 Composições propostas entre o fundente sintético (FS) e a massa de Santa Gertrudes (SG) (% em massa).

Formulações	FS (%)	SG (%)
E 1	55,00	45,00
E 2	45,00	55,00
E 3	40,00	60,00
E 4	33,75	66,25
E 5	28,00	72,00
E 6	22,50	77,50
E 7	11,25	88,75
E 8	0,00	100,00

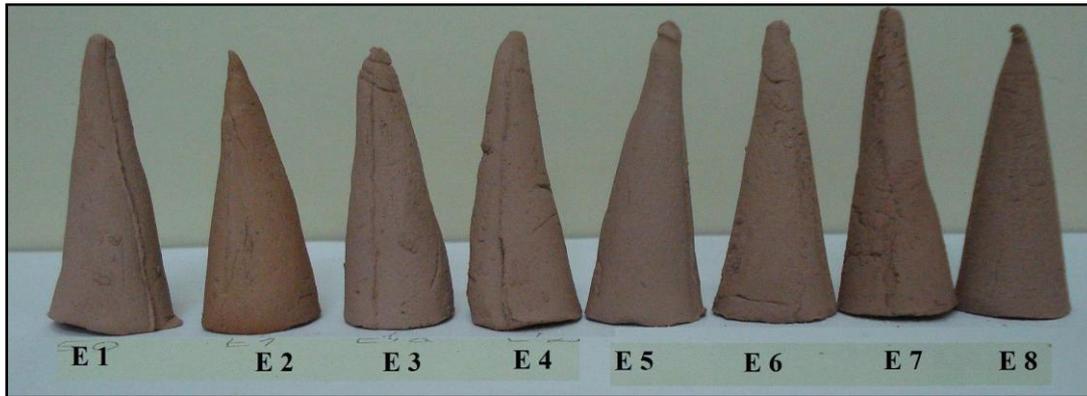


Figura 4.7 Corpos de prova das composições entre o fundente sintético e a massa de Santa Gertrudes antes da queima. Cone com 1,5cm de diâmetro e 3,5cm de altura.



Figura 4.8 Resultado obtido para os corpos de prova das composições entre o fundente sintético e a massa de Santa Gertrudes após a queima a 1100°C. Cone com 1,5cm de diâmetro e 3,5cm de altura.

Tabela 4.3 Composições propostas entre feldspato potássico (FP) e a massa de Santa Gertrudes (SG) (% em massa).

Formulações	FP (%)	SG (%)
A 1	55,00	45,00
A 2	45,00	55,00
A 3	40,00	60,00
A 4	33,75	66,25
A 5	28,00	72,00
A 6	22,50	77,50
A 7	11,25	88,75

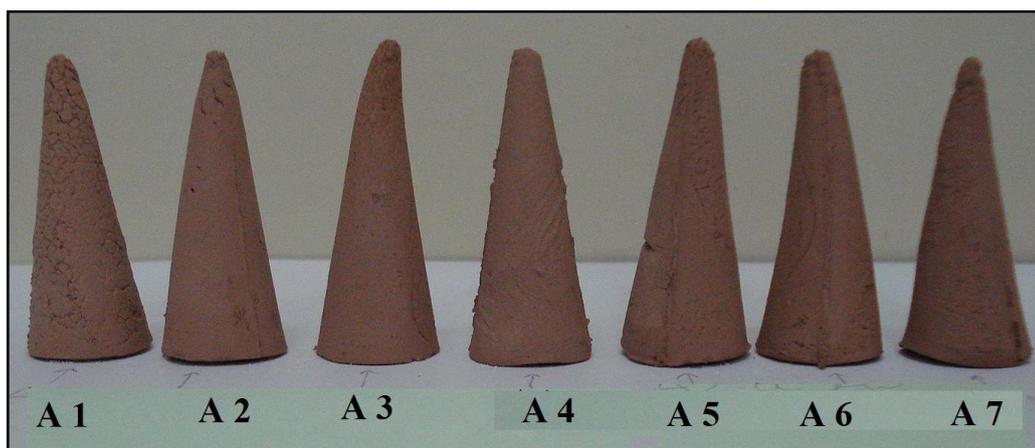


Figura 4.9 Corpos de prova das composições entre o feldspato potássico e a massa de Santa Gertrudes antes da queima. Cone com 1,5cm de diâmetro e 3,5cm de altura.

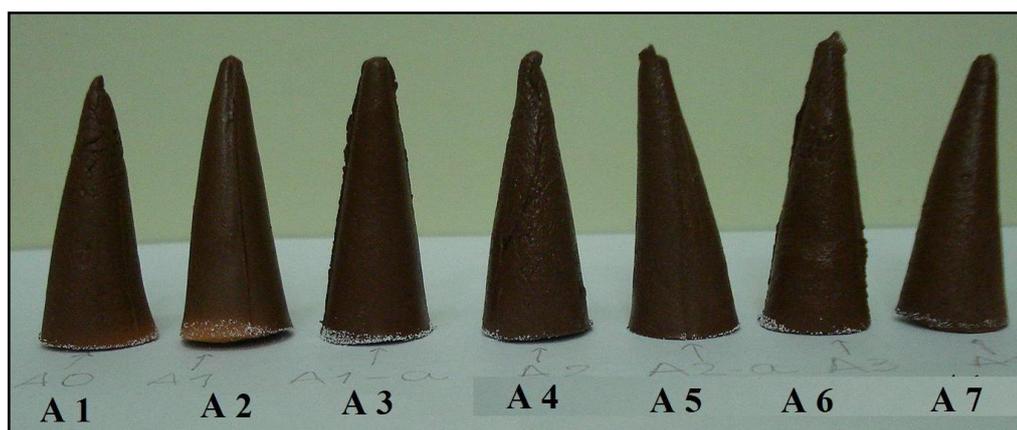


Figura 4.10 Resultado obtido para os corpos de prova das composições entre o feldspato potássico e a massa de Santa Gertrudes após a queima a 1100°C. Cone com 1,5cm de diâmetro e 3,5cm de altura.

A partir destes resultados pode-se observar que o fundente sintético atua como modificador de cor de queima, de vermelha para clara, nas composições com no mínimo 30% em massa do fundente (E1 a E4), para a temperatura de 1100°C e formulações com a massa de Santa Gertrudes. À medida que o percentual do fundente aumenta a fusibilidade das massas também aumenta. Porém, o percentual de fundente que deve ser adicionado nas composições depende de cada matéria-prima, do teor de óxido de ferro e da temperatura de queima.

Por outro lado, a adição do feldspato potássico nas formulações com a massa de Santa Gertrudes não promove a alteração na cor de queima em nenhuma proporção, apresentando a cor avermelhada após a sinterização.

#### 4.1.3 Influência da taxa de aquecimento nas reações de clareamento

O ensaio foi realizado com as composições E1, E2, E3, E4 e E5, conforme indicado na Tabela 4.2. Os resultados obtidos (Figura 4.11) mostram que não houve alteração significativa na cor de queima das amostras quando comparadas com as amostras com o ciclo de queima de 10°C/min (Figura 4.8).



Figura 4.11 Resultados obtidos para os corpos de prova, contendo fundente sintético, após a queima em 1100°C com elevada taxa de aquecimento. Cone com 1,5cm de diâmetro e 3,5cm de altura.

#### 4.1.4 Influência do processo de moagem e homogeneização no mecanismo de atuação do fundente sintético

Para avaliar a influência do processo de moagem e homogeneização no mecanismo de clareamento do fundente sintético, a composição E2, citada na Tabela 4.2, foi proposta para este ensaio para os dois processos: via úmido (VU) e via seca (VS).

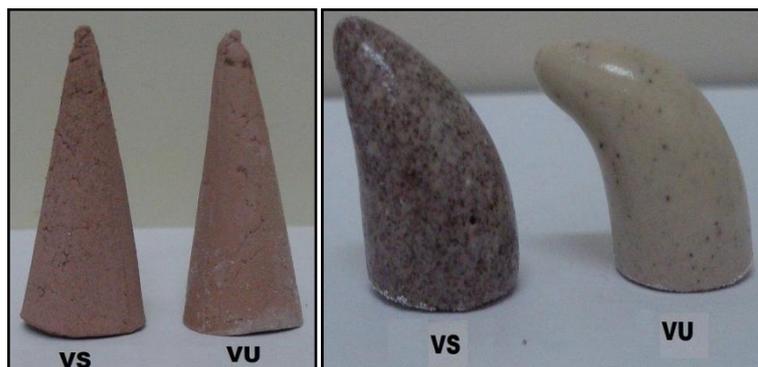


Figura 4.12 A imagem a esquerda mostra os corpos de prova para os dois processos (VS – via seca e VU – via úmido) antes da queima; a imagem a direita mostra os corpos de prova para os dois processos após a queima a 1100°C. Cone com 1,5cm de diâmetro e 3,5cm de altura.

O resultado mostra que o processo influencia significativamente nas reações de branqueamento, e conseqüentemente, na cor de queima. Portanto, no processo de via seca (mistura a seco dos pós) as reações acontecem, porém não com a mesma eficiência que se apresenta no processo via úmido.

Assim, para ser possível fabricar massas de porcelanatos por via seca, fazendo uso do fundente sintético, podem ser utilizados alguns métodos de granulação mais eficientes, que promovem melhor empacotamento e homogeneização das partículas.

#### **4.1.5 Influência da fase vítrea pré-sintetizada na cor das massas de porcelanato**

Para verificar se a presença de fase vítrea na composição de porcelanato pode alterar ou não a cor de queima da massa, devido sua elevada reatividade, foram preparadas várias composições de porcelanatos com os fundentes propostos, antes e após a fusão, como estão apresentas nas Tabelas 4.4 e 4.5.

Tabela 4.4 Composições de porcelanato com diferentes fundentes no estado natural (antes da fusão), % em massa.

Formulações	Feldspato (%)	Nefelina (%)	Albita (%)	Anortizito (%)	Argila São Simão (%)	Massa Santa Gertrudes (%)
P	45	-	-	-	30	-
N	-	45	-	-	-	30
A	45	-	-	-	-	30
Al	-	-	45	-	-	30
Na	-	-	-	45	-	30

**Nota:** As proporções de Caulim, Quartzo e Talco foram mantidas constantes em todas as composições em 15%, 7% e 3%, respectivamente.

Tabela 4.5 Composições de porcelanato com diferentes fundentes no estado vitrificado (após a fusão), % em massa.

Formulações	Feldspato vítreo (%)	Nefelina vítrea (%)	Albita vítrea (%)	Anortizito vítreo (%)	Argila São Simão (%)	Massa Santa Gertrudes (%)
Nef V	-	45	-	-	-	30
Felds V	45	-	-	-	-	30
Alb V	-	-	45	-	-	30
Anort V	-	-	-	45	-	30

**Nota:** As proporções de Caulim, Quartzo e Talco foram mantidas constantes em todas as composições em 15%, 7% e 3%, respectivamente.

Analisando-se os resultados apresentados nas Figuras é possível observar que o estado inicial da matéria prima fundente, cristalina ou vítrea, não influencia na alteração da cor do material após a queima. No entanto, dependendo da sua composição, o fundente no estado vítreo (mais homogêneo e reativo) pode diminuir a temperatura de sinterização.

Dessa forma, a alteração da cor de queima não está diretamente relacionada com a formação da fase líquida em alta temperatura a partir do fundente (cristalino ou vítreo), embora quando este já se encontra no estado vítreo (previamente fundido), ele possa alterar a temperatura de sinterização, por ser mais reativo.

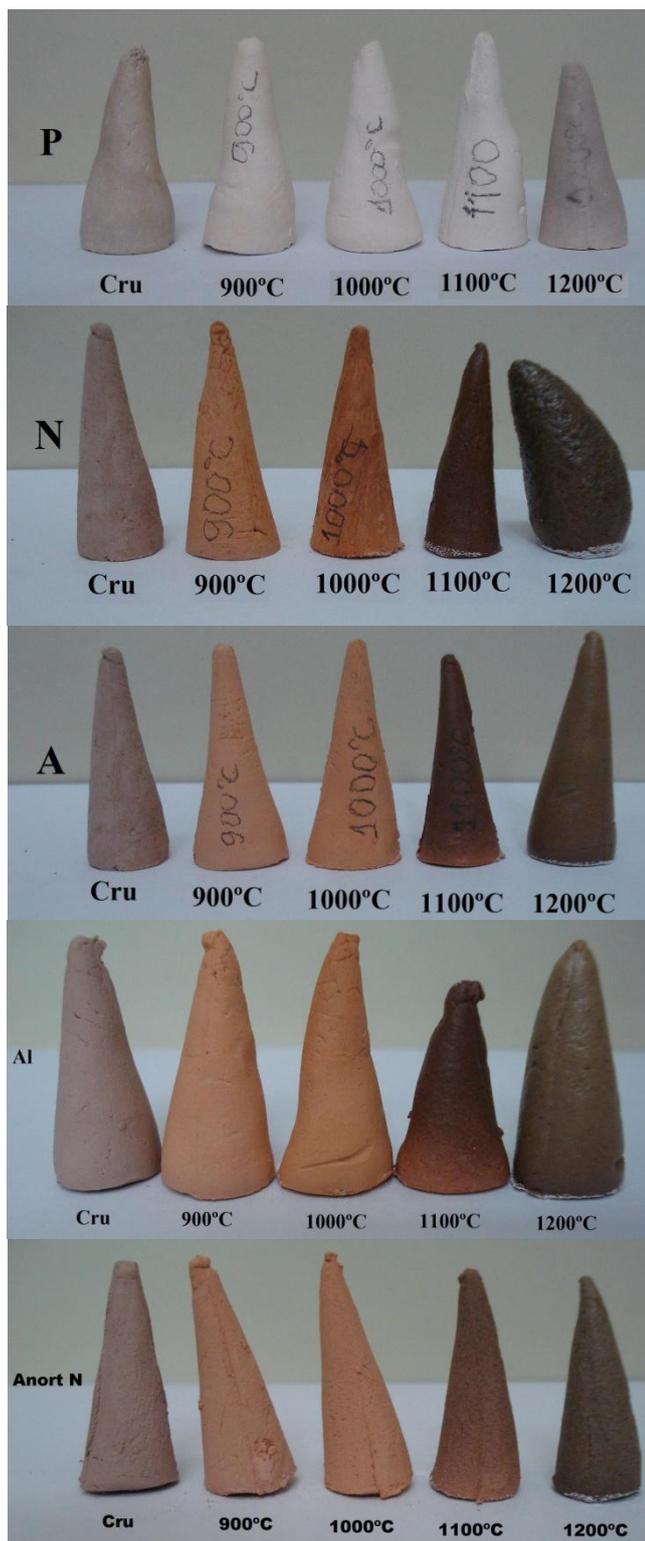


Figura 4.13 Aspectos gerais dos corpos de prova das composições de porcelanato com diferentes fundentes no estado natural (antes da fusão) em função da temperatura de queima. Cone com 1,5cm de diâmetro e 3,5cm de altura.

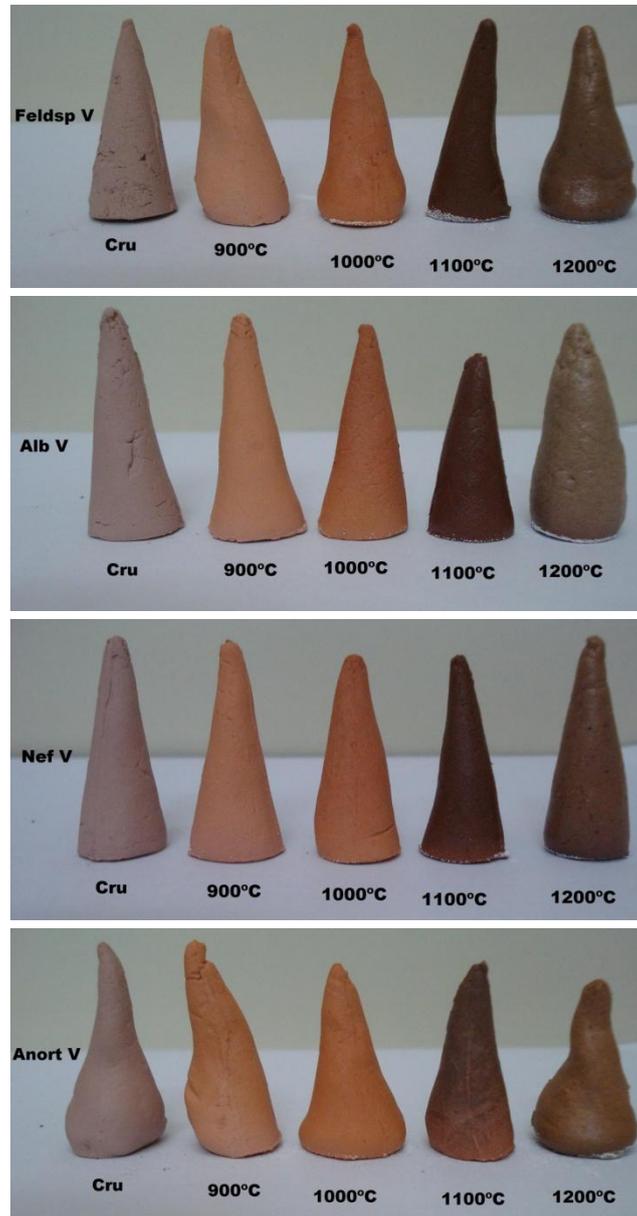


Figura 4.14 Aspectos gerais dos corpos de prova das composições de porcelanato com diferentes fundentes no estado vitrificado (após a fusão) em função da temperatura de queima. Cone com 1,5cm de diâmetro e 3,5cm de altura.

#### 4.1.6 Características das fases e microestruturas formadas na queima

As composições selecionadas de interesse para os ensaios de difração de raios X após a queima em 1100°C, em porcentagem em massa, foram:

- E2 (45/55): 45% de fundente sintético e 55% de massa Santa Gertrudes, onde ocorre a mudança da cor de queima;
- E3 (40/60): 40% de fundente sintético e 60% de massa Santa Gertrudes, onde também ocorre a mudança da cor de queima;
- E4 (33/66): 33% de fundente sintético e 66% de massa Santa Gertrudes, onde se inicia a mudança da coloração de queima;
- E8 (0/100): 100% de massa Santa Gertrudes, onde a cor de queima é vermelha sendo possível avaliar o comportamento da massa após a queima;

Os difratogramas de raios X obtidos para as composições selecionadas e as possíveis fases identificadas estão apresentados na Figura 4.15.

Por meio dos resultados obtidos, nota-se que a massa Santa Gertrudes após a queima em 1100°C, composição E8 (0/100), apresentou as fases cristalinas quartzo (JCPDS 46-1045), hematita (JCPDS 33-0664), albita (JCPDS 09-0466) e espinélio (JCPDS 21-0540). As fases aqui identificadas são esperadas devido à composição mineralógica apresentada pela massa antes da queima (Figura 3.2) [29].

No entanto, a medida que o fundente sintético é adicionado à massa novas fases cristalinas são identificadas. As fases hematita e espinélio, identificadas anteriormente na massa queimada E8 (0/100), não são mais observadas, permanecendo somente o quartzo e a albita. Por outro lado, as fases cristalinas cristobalita (JCPDS 39-1425) e clinopiroxênio (JCPDS 80-1863) são formadas.

A cristobalita, como discutido no item 2.4, pode ser formada devido o elevador teor de sílica presente no fundente sintético, já que é termodinamicamente favorável para sua cristalização. Porém, sua presença não é desejável nos produtos cerâmicos, principalmente nos revestimentos cerâmicos [36].

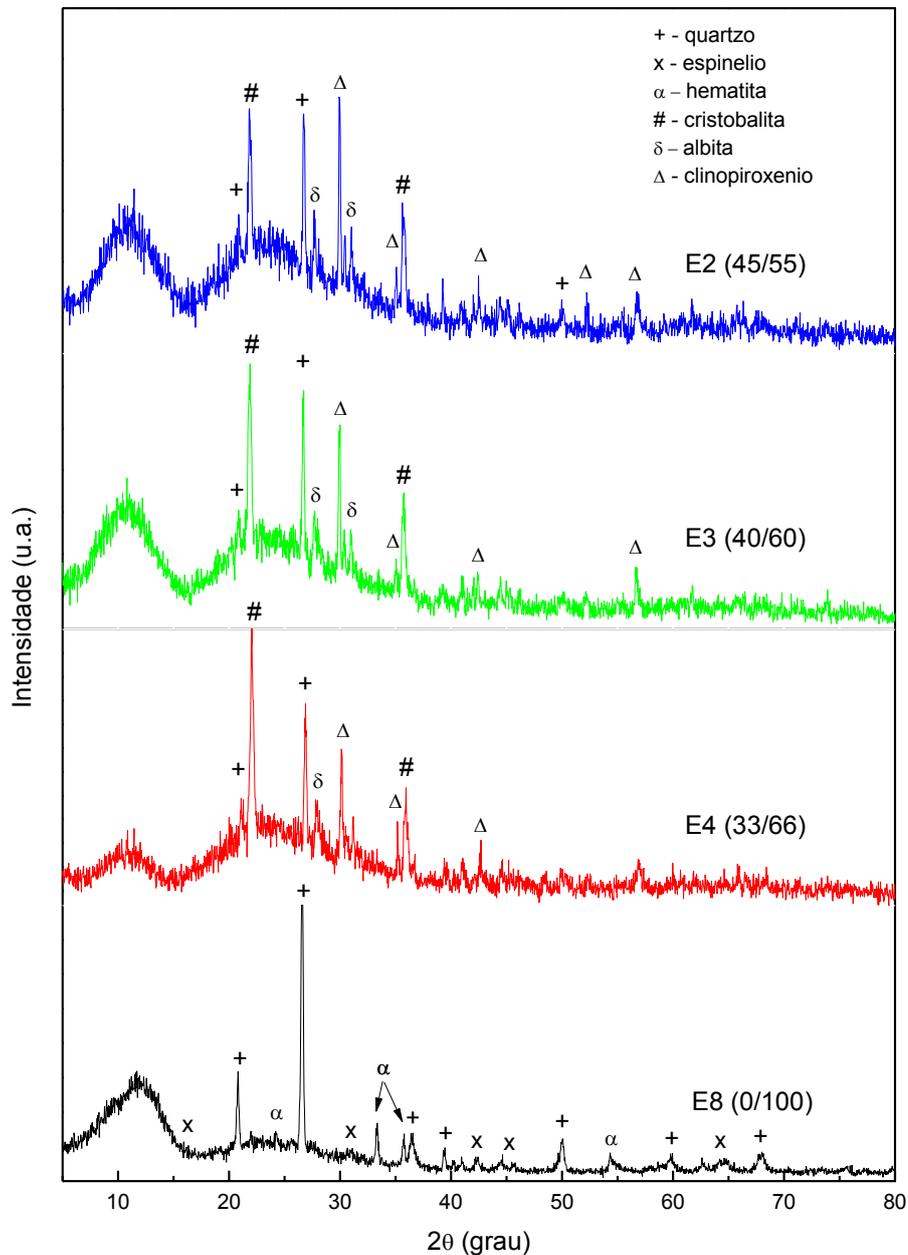


Figura 4.15 – Difratoogramas de raios X das amostras de diferentes proporções entre o fundente sintético e a massa de Santa Gertrudes após queima a 1100°C.

Os piroxênios são formados por três grandes grupos, dentre eles os clinopiroxênios que são constituídos por diversas fases cristalinas. A fase cristalina mais conhecida na mineralogia dos materiais cerâmicos é o diopsídio ( $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), com estrutura cristalográfica dos silicatos.

Como o fundente é constituído de uma fase vítrea da família dos silicatos, então a nucleação e crescimento dessas estruturas são possíveis. Além disso, também podem ocorrer substituições dos elementos químicos por solução sólida nessas estruturas, favorecidas por reações de oxidação durante a queima [16, 35]. Um exemplo é a formação dos cristais hedenbergite ( $\text{FeO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) que possui características cristalográficas semelhantes as do diopsídio ( $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), onde neste caso, o magnésio pode ser substituído pelo ferro reduzido ( $\text{Fe}^{2+}$ ) em todas as proporções [41].

As análises das microestruturas formadas após a queima foram realizadas pelas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que estão apresentadas nas Figuras 4.13 a 4.20. As análises de EDS realizadas nas amostras estão indicadas nas figuras e dados obtidos estão apresentados na Tabela 4.6.

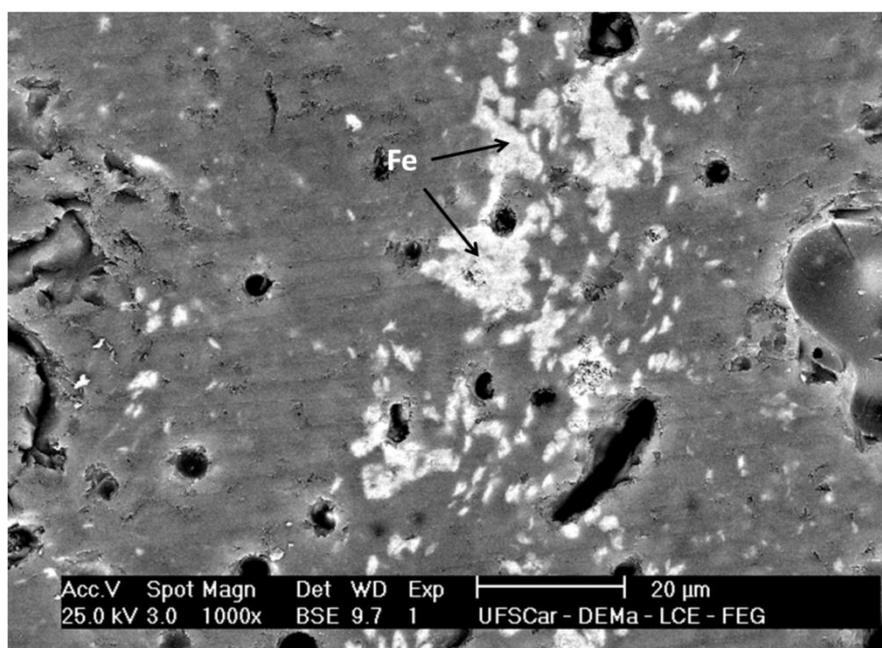


Figura 4.16 Micrografia obtida por MEV: Aspecto geral da microestrutura da composição E8 (0/100), para temperatura de 1100°C com patamar de 5 minutos.

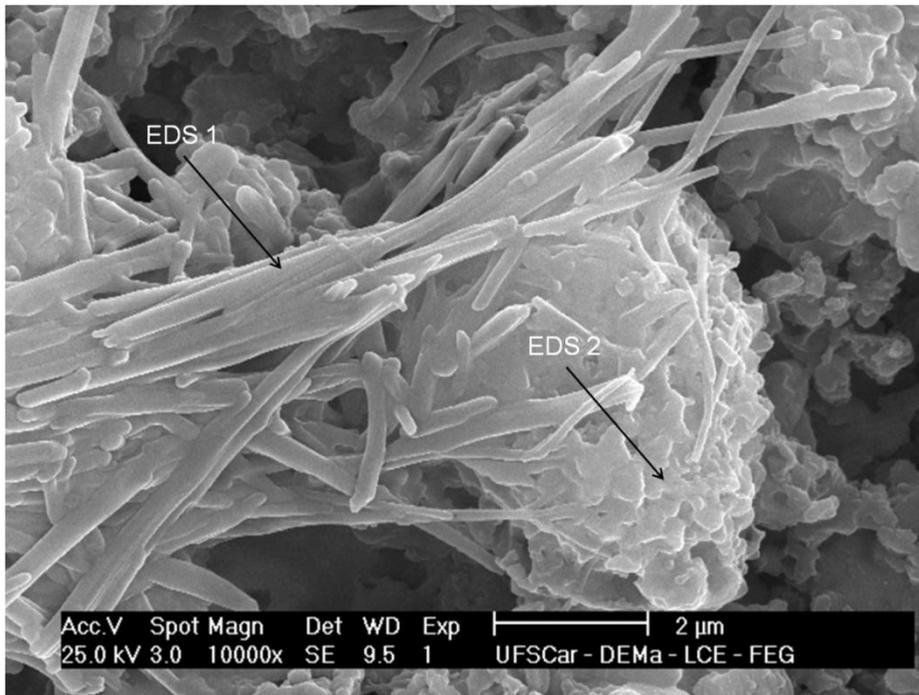


Figura 4.17 Micrografia obtida por MEV: Detalhamento da microestrutura da composição E8 (0/100), para temperatura de 1100°C com patamar de 5 minutos.

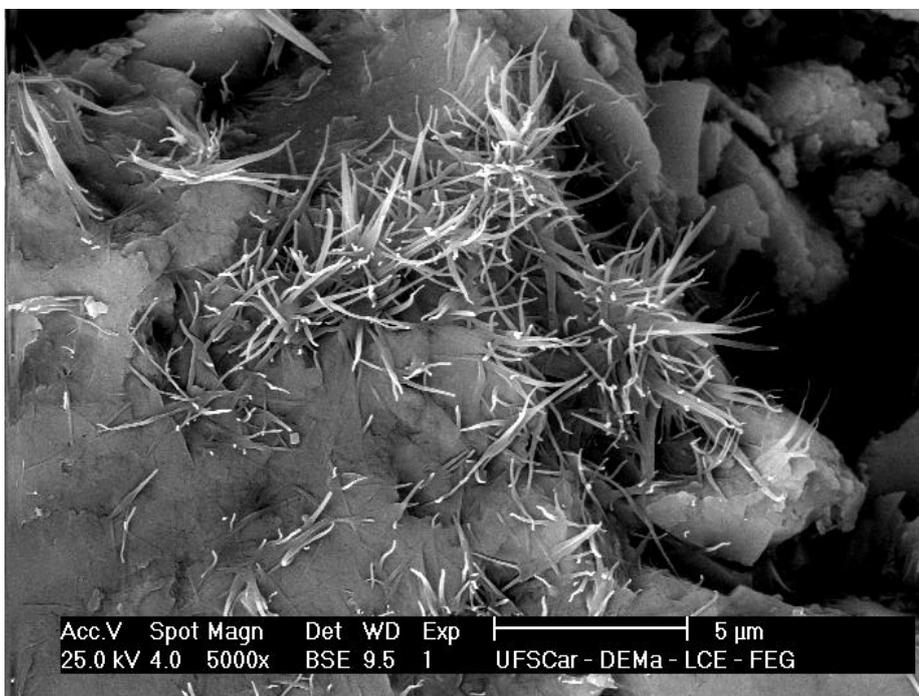


Figura 4.18 Micrografia obtida por MEV: Detalhamento da microestrutura da composição E8 (0/100), para temperatura de 1100°C com patamar de 5 minutos.



Figura 4.19 Micrografia obtida por MEV: Detalhamento da microestrutura da composição E8 (0/100), para temperatura de 1100°C com patamar de 5 minutos.

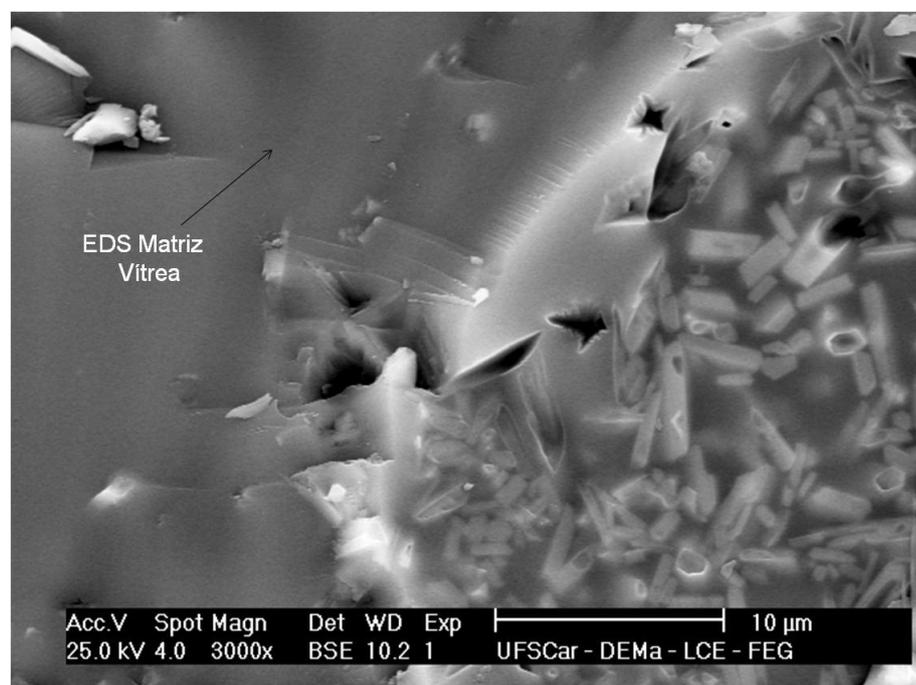


Figura 4.20 Micrografia obtida por MEV: Aspecto geral da microestrutura da composição E2 (45/55), para temperatura de 1100°C com patamar de 5 minutos.

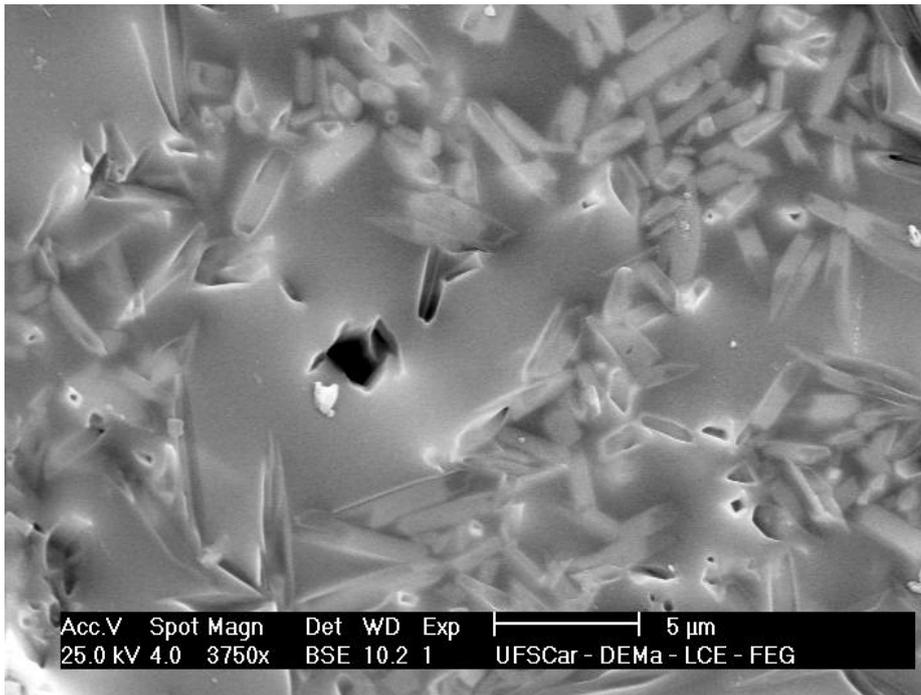


Figura 4.21 Micrografia obtida por MEV: Detalhamento da microestrutura da composição E2 (45/55), para temperatura de 1100°C com patamar de 5 minutos.

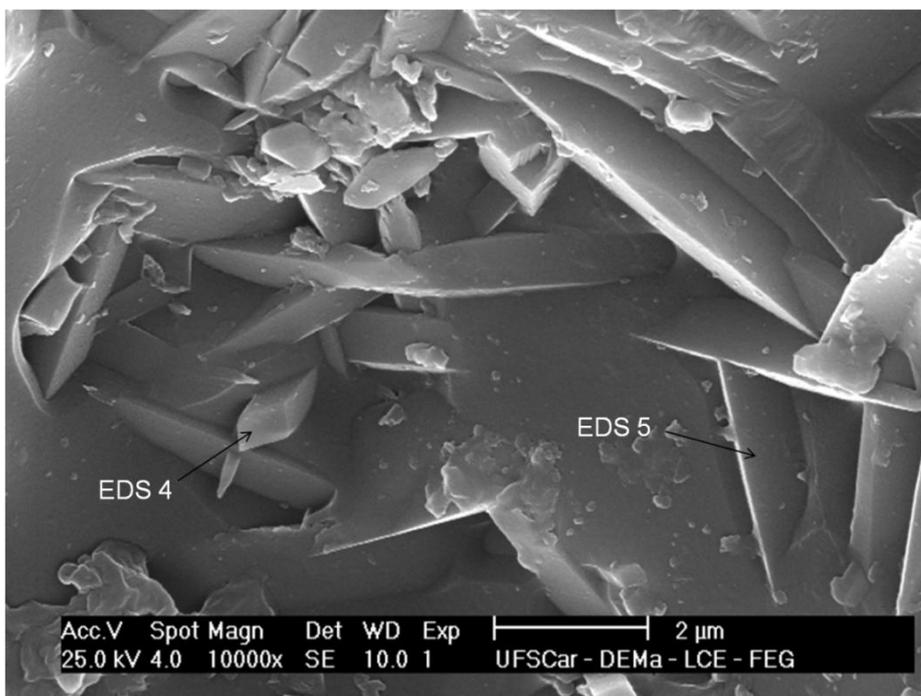


Figura 4.22 Micrografia obtida por MEV: Detalhamento da microestrutura da composição E2 (45/55), para temperatura de 1100°C com patamar de 5 minutos.

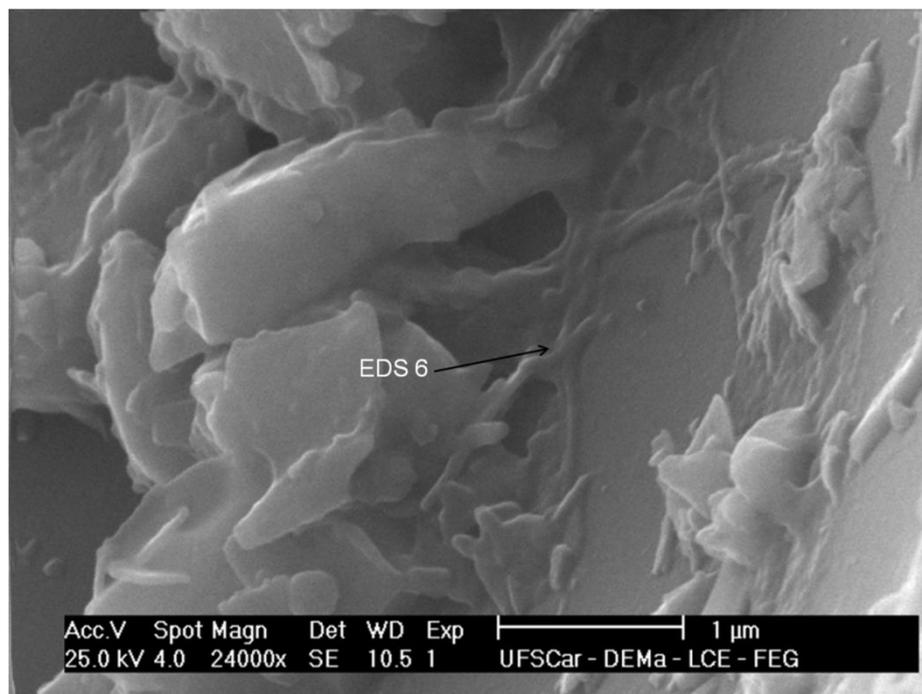


Figura 4.23 Micrografia obtida por MEV: Detalhamento da microestrutura da composição E2 (45/55), para temperatura de 1100°C com patamar de 5 minutos.

Tabela 4.6 Análise química semi-quantitativa obtida por EDS dos pontos indicados nas microestruturas analisadas das amostras (% em massa).

Elementos (%)	Fe	EDS 1	EDS 2	EDS 3	EDS Matriz Vitrea	EDS 4	EDS 5	EDS 6
O	32,80	44,53	37,62	54,39	36,09	50,68	41,50	44,26
Na	0,57	-	-	-	5,05	1,48	1,60	2,48
Mg	1,21	-	-	-	1,14	5,54	1,25	1,27
Al	8,48	4,16	2,95	4,53	5,23	1,90	1,57	1,67
Si	40,93	14,44	7,08	16,64	44,35	28,26	23,73	19,50
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-
K	3,54	-	-	0,53	2,73	1,17	3,12	2,78
Ca	0,62	29,39	45,93	20,03	2,00	8,37	15,68	8,40
Mn	-	2,20	-	-	-	-	-	-
Ti	0,51	-	-	-	0,34	-	-	0,47
Fe	11,34	5,28	6,42	3,88	3,05	2,59	11,55	19,17

De maneira geral, pode se observar pelas imagens de MEV, que as microestruturas das amostras são constituídas de uma fase vítrea de composição química bastante homogênea, com cristais e poros dispersos em todo o seu volume. Também é possível constatar a presença do elemento químico ferro (Fe) nas composições analisadas, Tabela 4.6, independente da coloração final da massa cerâmica, vermelha (E8) ou clara (E2).

As Figuras 4.15 a 4.17 apresentam micrografias referentes a ampliações das cavidades porosas da microestrutura da composição E8, permitindo visualizar a presença de estruturas fibrosas e cristais aciculares formados predominantemente pelos elementos químicos, alumínio, silício, cálcio e ferro.

As estruturas cristalinas observadas na superfície das cavidades da microestrutura da amostra E2, Figuras 4.19 a 4.20, possuem simetrias de sólidos prismáticos envolvidos pela fase vítrea com composição química rica em sódio, magnésio, alumínio, silício, cálcio e ferro (análise química semi-quantitativa pontual obtida por EDS - Tabela 4.6). Na Figura 4.23 também é observado o crescimento de estruturas nas paredes dessas cavidades com composições químicas semelhantes.

#### **4.1.7 Investigação do íon ferro na microestrutura das composições**

Apesar dos resultados anteriores, identificação das fases formadas e comprovação da presença do elemento químico ferro nas amostras independente das colorações obtidas após a queima, ainda é necessário entender de que maneira o íon ferro está presente nas fases da microestrutura e qual seu estado de oxidação.

As composições selecionadas para esta investigação, em porcentagem em massa, foram:

- E2 (45/55): 45% de fundente sintético e 55% de massa Santa Gertrudes, onde ocorre efetivamente a mudança da cor de queima;
- E8 (0/100): 100% de massa Santa Gertrudes, onde a cor de queima é vermelha;

Essas formulações foram sinterizadas a temperatura de 1100°C com tempo de permanência na temperatura máxima de 5 minutos e 60 minutos. O tempo maior de patamar (60 minutos) foi proposto para garantir que todas as reações aconteçam durante a sinterização.

Na tentativa de identificar o íon ferro nas composições, foram realizadas as análises por Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS), Espectroscopia Mössbauer e posteriormente identificação e quantificação das fases formadas de acordo com os estados de oxidação do ferro obtidos pelas análises.

Os elementos químicos identificados nos espectros de XPS para as amostras estão apresentados nas Figuras 4.24 e 4.25. Também são apresentados os espectros de XPS do Fe 2p das composições E8 e E2 nas Figuras 4.26 e 4.27, respectivamente. A Tabela 4.7 mostra as energias de ligação e a concentração em porcentagem atômica (%at.) obtidas para cada elemento químico identificados nas composições.

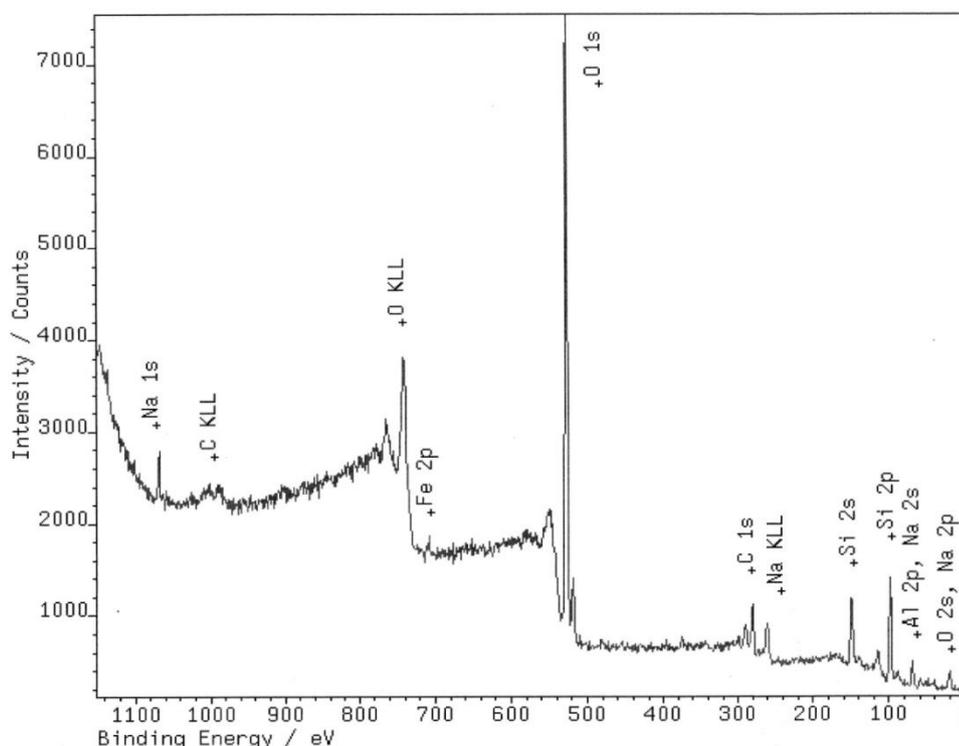


Figura 4.24 Identificação dos elementos químicos presentes nos espectros de XPS da composição E8 (0/100).

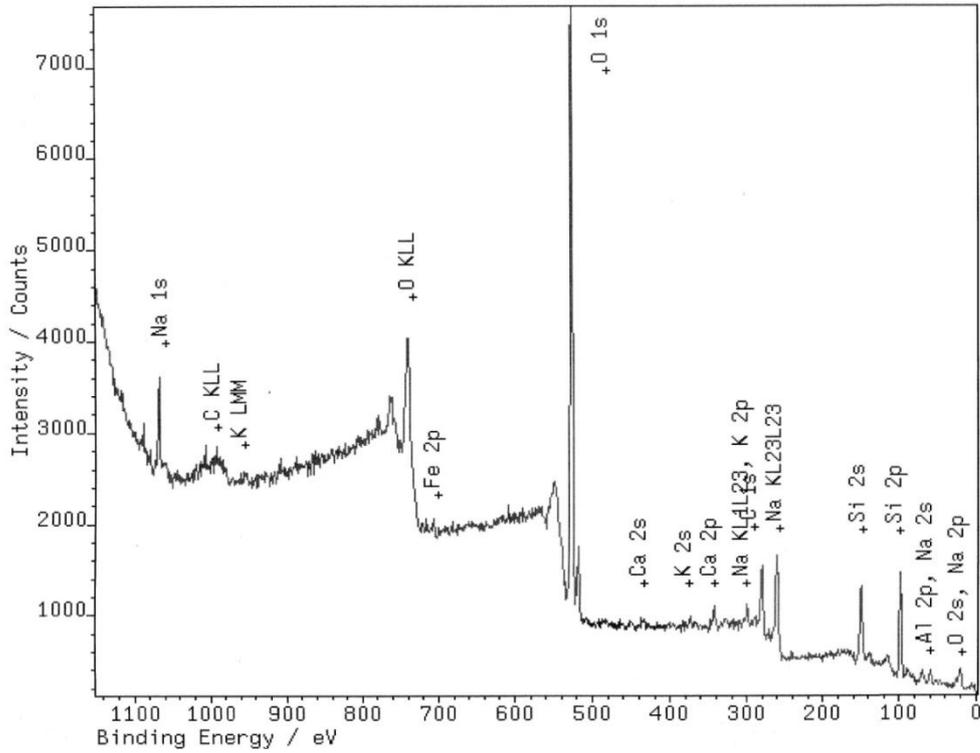


Figura 4.25 Identificação dos elementos químicos presentes nos espectros de XPS da composição E2 (45/55).

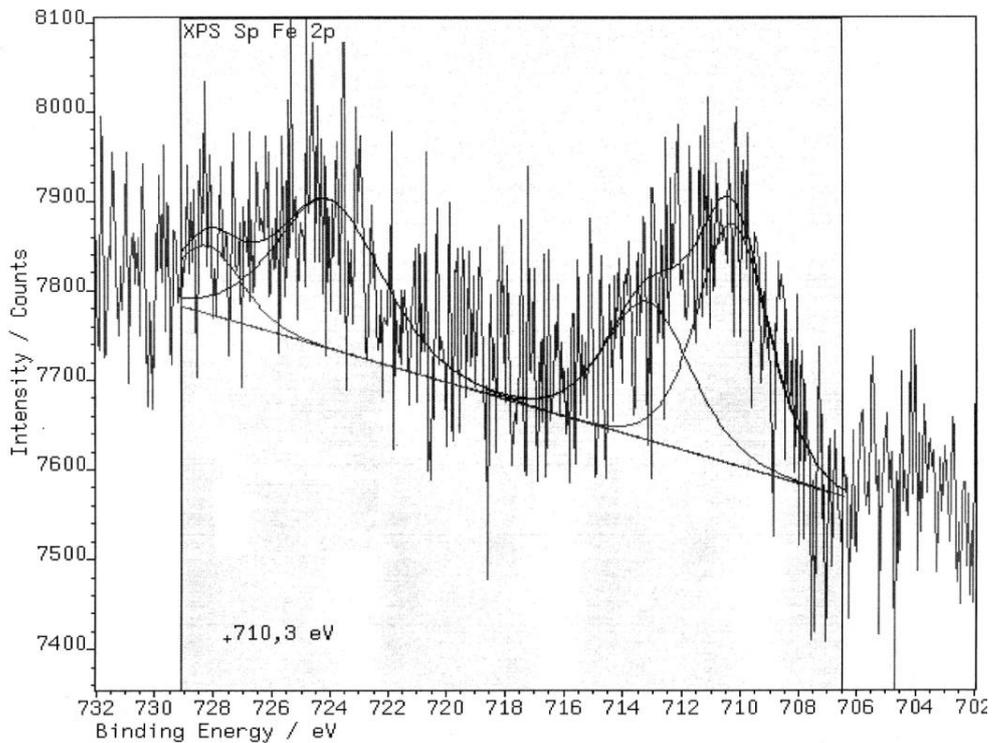


Figura 4.26 Espectros de XPS Fe 2p da composição E8 (0/100).

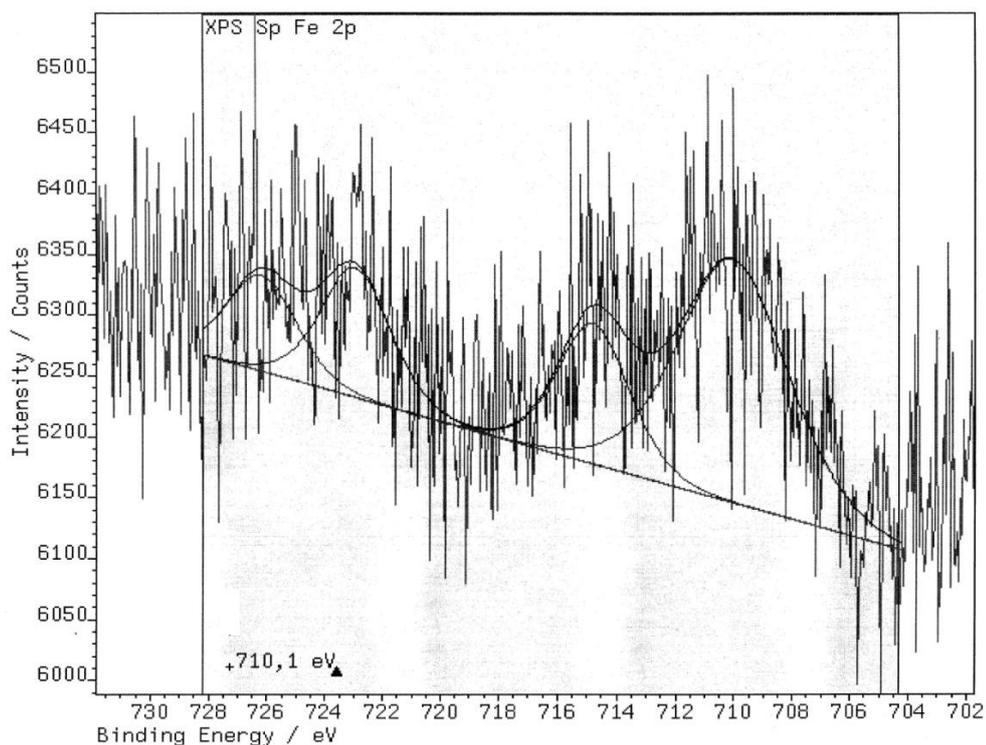


Figura 4.27 Espectros de XPS Fe 2p da composição E2 (45/55).

Tabela 4.7 Concentração e energia de ligação dos elementos químicos identificados por XPS nas composições.

Elementos	Concentração (%at.)		Energia de ligação (eV)	
	E8 (0/100)	E2 (45/55)	E8 (0/100)	E2 (45/55)
C	17,74	19,30	1s – 284,8 (84%)	1s – 284,8 (81%)
			286,7(9%)	286,5(16%)
			288,8 (6%)	289,1 (3%)
O	59,04	56,13	1s – 530,8 (25%)	1s – 530,6 (25%)
			532,1 (72%)	531,9 (69%)
			534,3 (3%)	533,6 (6%)
Si	16,62	17,27	2p – 102,8	2p – 102,6
Na	1,68	3,14	1s – 1071,5	1s – 1070,3 (13%)
				1071,5 (87%)
Al	4,33	2,82	2p – 74,2	2p – 73,2
K	0,95	0,20	2p – 293,5	2p – 293,3
Fe	0,37	0,40	2p – 710,3	2p – 710,1
Ca	0,26	0,75	2p – 347,3	2p – 346,9

Uma vez que o objetivo principal do trabalho foi estudar a interação do elemento ferro, os espectros de alta resolução dos demais elementos identificados nas amostras são apresentados no Apêndice A.

As energias de ligação para os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  para o nível Fe 2p<sub>3/2</sub>, no espectro de alta resolução do dubleto spin - orbita Fe 2p, é de aproximadamente 709,5 eV e 711,0 eV, respectivamente [42-44].

A energia de ligação obtida pelos espectros Fe 2p para o pico Fe 2p<sub>3/2</sub> foram de 710,3 eV e 710,1 eV para as amostras E8 e E2, respectivamente. As energias, nesse caso, apresentam valores bastante próximos entre si e não estão diretamente correlacionadas com as energias dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  para o nível Fe 2p<sub>3/2</sub> [42].

Porém, segundo Yamashita [42], a energia de ligação do pico Fe 2p<sub>3/2</sub> para o composto  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é de aproximadamente 710,6 eV, indicando que existe uma possível combinação entre os dois estados de oxidação do ferro nas duas composições estudadas (E8 e E2).

As possíveis combinações estruturais do íon Fe identificadas pelo banco de dados NIST, com energias de ligação próximas das energias obtidas dos espectros Fe 2p das amostras, são óxidos como FeO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{FeO}_4$  e Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; e silicatos como  $(\text{Mg}/\text{Fe})_2\text{SiO}_4$  e Fe/ $\text{SiO}_2$ . É importante destacar que não foi possível identificar nenhuma combinação estrutural com os valores exatos das energias de ligação obtidas no espectro.

No entanto, os resultados ainda não foram conclusivos, pois os espectros de XPS para o Fe 2p apresentaram uma elevada quantidade de ruídos, impedindo a continuidade de uma investigação minuciosa. Esse fato pode estar relacionado, provavelmente, com a baixa detecção do íon ferro nessas amostras (baixa concentração atômica identificada) e a forma como esses íons podem estar associados nas estruturas das fases, que pode afetar os fenômenos de espalhamentos dos elétrons e, conseqüentemente, interferem na emissão fotoeletrônica.

Desse modo, as amostras foram submetidas a ensaios de Espectroscopia Mössbauer, com o intuito de identificar os íons Fe e seus

estados de oxidação. Os espectros Mössbauer das composições E8 (0/100) e E2(45/55), estão apresentados nas Figura 4.28 e Figura 4.29, respectivamente.

Os parâmetros hiperfinos obtidos dos espectros Mössbauer (Figuras 4.28 e 4.29) são apresentados na Tabela 4.8.

O parâmetro hiperfino deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha\text{Fe}$ , representado por  $\delta$ , indica o deslocamento dos níveis de energia do núcleo, como resultado da interação eletrostática entre a carga nuclear e a carga eletrônica presente no núcleo do isótopo Fe. Esse parâmetro está relacionado com o estado de oxidação ou valência dos átomos que compõe a amostra.

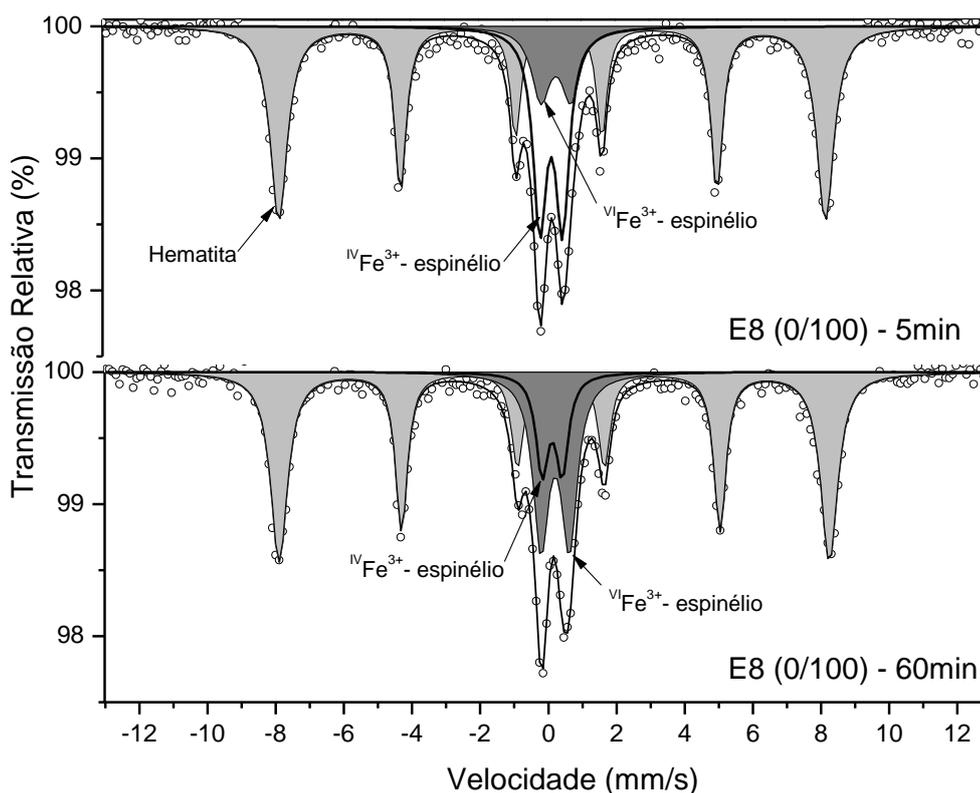


Figura 4.28 Espectros Mössbauer da composição E8 (0/100) após a sinterização em 1100°C com patamares de 5 e 60min.

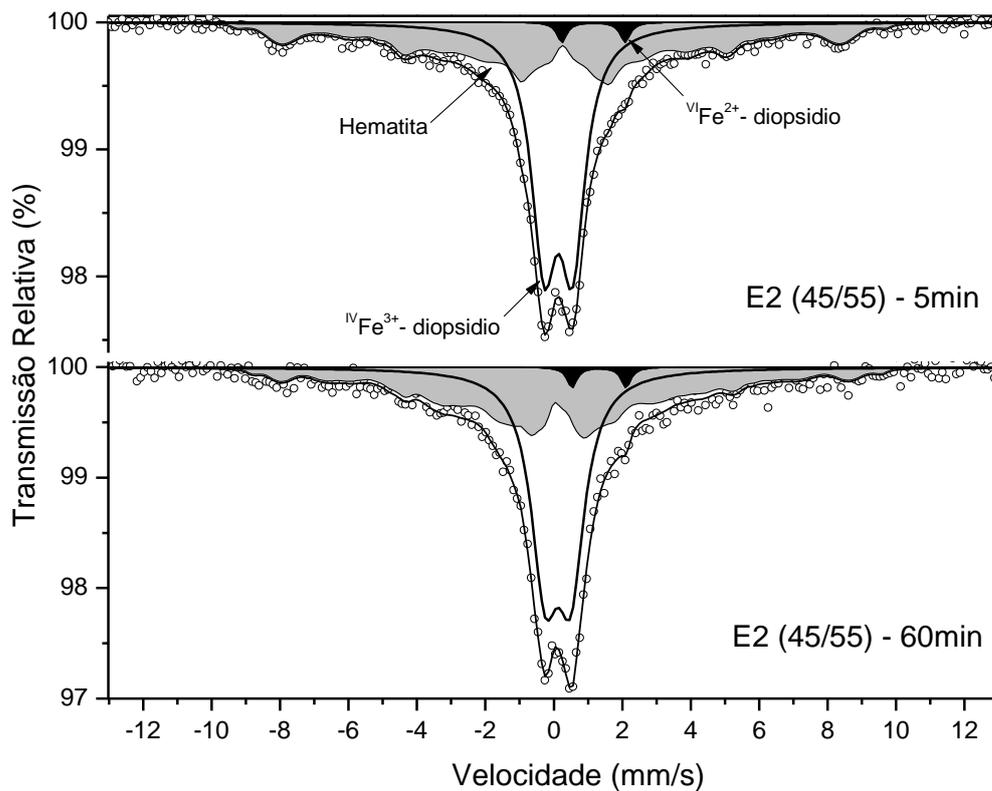


Figura 4.29 Espectros Mössbauer da composição E2 (45/55) após a sinterização em 1100°C com patamares de 5 e 60min.

O deslocamento quadrupolar ( $\epsilon$ ) corresponde ao desvio da simetria esférica da carga nuclear, resultante da interação entre os núcleos dos átomos presentes, gerando um momento de quadrupolo elétrico nuclear. Essa interação dará origem a um espectro dubleto, por causa do desdobramento dos níveis de energias envolvidos, em seus subníveis.

O desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) está relacionado com a interação do momento dipolar magnético nuclear com o campo magnético produzido pelo núcleo dos átomos das amostras. Esta interação dá origem ao sexteto, por causa do desdobramento dos níveis envolvidos em seus subníveis e conseqüentes transições.

O campo magnético hiperfino, denominado  $B_{hf}$ , está relacionado com os momentos magnéticos dos átomos envolvidos na ressonância. E a área subspectral ( $AR$ ) representa a porcentagem calculada para cada sítio identificado.

Tabela 4.8 Parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros Mössbauer das composições.

Amostras	$\delta$ (mm/s)	$2\varepsilon_Q, \Delta$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	AR(%)	Sítio $^{57}\text{Fe}$
E8 (0/100) 5min	0,38	-0,19	49,7	62	Hematita
	0,38	0,88	-	13	$^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ - tipo espinélio
	0,26	0,67	-	25	$^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ - tipo espinélio
E8 (0/100) 60min	0,38	-0,19	50,1	62	Hematita
	0,31	0,84	-	26	$^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ - tipo espinélio
	0,22	0,59	-	12	$^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ - tipo espinélio
E2 (45/55) 5min	0,38	-0,15	50,6	45	Hematita
	1,27	1,85	-	2	$^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ -diopsídio
	0,24	0,83	-	53	$^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ -diopsídio
E2 (45/55) 60min	0,38	-0,15	51,0	47	Hematita
	1,33	1,66	-	2	$^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ -diopsídio
	0,23	0,76	-	52	$^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ -diopsídio

Como visto anteriormente, o íon ferro presente nas composições analisadas vem da composição mineralógica da massa de Santa Gertrudes, e se apresenta apenas na forma de hematita (Figura 3.2).

Após a queima da massa de Santa Gertrudes, composição E8 (0/100), a maior parte do ferro ainda se encontra na forma cristalina hematita (espectros sextetos - Figura 4.28). Por outro lado, uma parcela dos átomos de ferro tem estados de oxidação  $\text{Fe}^{3+}$  (espectros dubletos - Figura 4.28), e está inserido em uma fase cristalina do tipo espinélio, nos sítios tetraédricos ( $^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ ) e octaédricos ( $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ ) [45].

Quando o fundente sintético é adicionado na massa de Santa Gertrudes, composição E2 (45/55), parte do elemento ferro identificado nos espectros se encontra presente na forma de hematita. Porém, também são

identificados os estados de oxidação  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , ambos constituindo a fase cristalina do tipo diopsídio, sendo que os íons  $\text{Fe}^{2+}$  ocupam os sítios octaédricos e os íons  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam os sítios tetraédricos (espectros dubletos - Figura 4.29) [46, 47].

Com o aumento do tempo de tratamento térmico, de 5 para 60 minutos, a população dos átomos  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios octaédricos da estrutura do tipo espinélio aumenta, enquanto que nos tetraédricos diminuem; o mesmo percentual de fase hematita permanece no caso da amostra E8 (0/100). Na composição E2 (45/55), as populações dos íons de ferro identificadas não são significativamente alteradas. Provavelmente porque as reações que ocorreram com o elemento ferro no patamar de 5 minutos proporcionaram estruturas e fases estáveis, não promovendo mais redução do íon e nem substituições por estado sólido.

Apesar do ferro se apresentar na forma hematita nos dois casos analisados, nas composições de cor de queima vermelha e clara, os seus espectros sextetos Mössbauer são completamente modificados na presença do fundente sintético. Os possíveis fatores que influenciam esse resultado, e dificultaram a resposta de interação, são os tamanhos das partículas cristalinas e a dispersão da fase na estrutura amorfa do material [46].

A partir desses resultados, foi possível identificar e quantificar as fases cristalinas associadas aos estados de oxidação do ferro e seu respectivo tipo estrutural, pelo método de Rietveld. As análises e os dados obtidos pelo refinamento estão apresentados nas Figuras 4.30 e 4.31 e Tabelas 4.9 e 4.10, onde Qz – quartzo (AMCSD 0000789), Hm – hematita (AMCSD 0000143), Ep – espinélio (AMCSD 0004028), Ab – albita (AMCSD 0000536), Dp – diopsídio (AMCSD 0000340), Cb – cristobalita (AMCSD 0001629).

Os teores das fases presentes levam em consideração apenas as fases cristalinas identificadas, ou seja, a proporção de fase amorfa não foi considerada no cálculo.

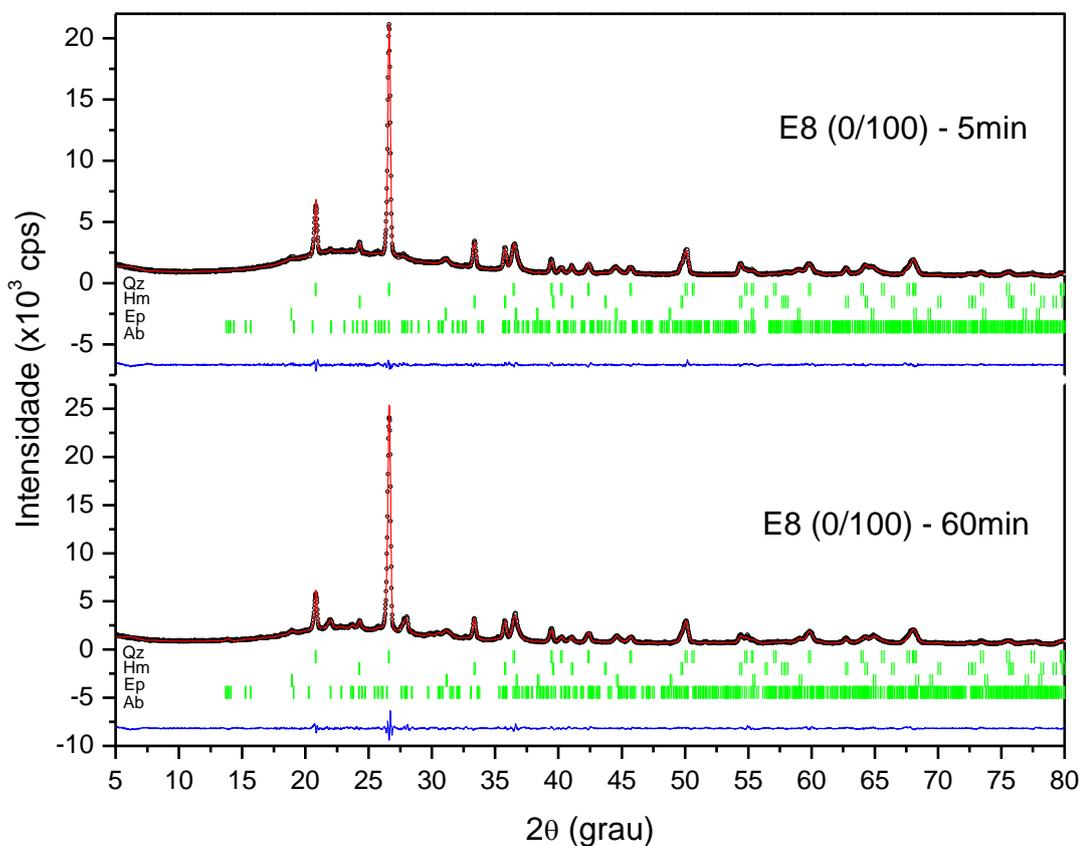


Figura 4.30 Refinamento Rietveld do padrão de difração das amostras E8 (0/100) para temperatura de 1100°C e patamar de 5 e 60 minutos.

As fases cristalinas identificadas na composição E8 (0/100), para os tratamentos térmicos de 5 e 60min, foram as mesmas: quartzo, hematita, espinélio e albita. A diferença é observada nos teores calculados das fases.

O tratamento térmico com maior tempo (60min) propiciou formação das fases albita (de 4,8 para 15,5% massa) e espinélio, em detrimento da fase hematita, comparativamente aos valores obtidos para o patamar de 5min. A quantidade de quartzo se manteve praticamente constante nos dois casos.

Tabela 4.9 Parâmetros de refinamento das fases obtidos pelo método de Rietveld para a composição E8 (0/100).

Amostras	Fase Cristalina	Fórmula Química	Grupo espacial	Parâmetro de rede (Å)	Teor (% massa)	R <sub>p</sub>	R <sub>wip</sub>	χ <sup>2</sup>
E8 (0/100) 5min	Quartzo	α-SiO <sub>2</sub>	P 3 <sub>2</sub> 2 1	a <sub>0</sub> = 4,9298(1) c <sub>0</sub> = 5,4097(2)	73,5(3)	2,85	3,74	1,87
	Hematita	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R-3 c	a <sub>0</sub> = 5,0188(1) c <sub>0</sub> = 13,6636(5)	8,5(1)			
	Espinélio	Mg <sub>1,002</sub> Al <sub>1,797</sub> Fe <sub>0,202</sub> O <sub>4</sub>	F d 3 m	a <sub>0</sub> = 8,1389(3)	13,2(2)			
	Albita	Na(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>8</sub>	C-1	a <sub>0</sub> = 8,156(3) α = 93,29(6) b <sub>0</sub> = 12,772(5) β = 116,94(4) c <sub>0</sub> = 7,076(3) γ = 91,11(5)	4,8(2)			
E8 (0/100) 60min	Quartzo	α-SiO <sub>2</sub>	P 3 <sub>2</sub> 2 1	a <sub>0</sub> = 4,9298(1) c <sub>0</sub> = 5,4097(2)	73,5(3)	3,76	4,83	3,07
	Hematita	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R-3 c	a <sub>0</sub> = 5,0195(1) c <sub>0</sub> = 13,6653(7)	6,4(1)			
	Espinélio	Mg <sub>1,002</sub> Al <sub>1,797</sub> Fe <sub>0,202</sub> O <sub>4</sub>	F d 3 m	a <sub>0</sub> = 8,1224(3)	14,3(2)			
	Albita	Na(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>8</sub>	C-1	a <sub>0</sub> = 8,185(1) α = 92,99(1) b <sub>0</sub> = 12,814(2) β = 116,02(1) c <sub>0</sub> = 7,101(1) γ = 90,35(1)	15,5(2)			

Os parâmetros de rede da hematita obtidos pelo refinamento apresentam valores próximos dos parâmetros da literatura, indicando que a estrutura possui alta cristalinidade e não foi modificada durante a queima [14, 15].

A fase espinélio identificada nos difratogramas de raios X da amostra E8 (0/100), para 5 e 60min de patamar, possui estrutura cristalina do tipo Fd 3m, que são sistemas cristalinos isométricos – hexoctaedral, de formula geral  ${}^{\text{IV}}\text{X}^{\text{VI}}\text{Y}_2\text{O}_4$ , onde os íons X ocupam os sítios tetraédricos e os íons Y ocupam os sítios octaédricos. Os íons X correspondem, principalmente, os elementos químicos  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , enquanto os íons Y correspondem os elementos  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Uma estrutura esquemática do espinélio é mostrada na Figura 4.31.

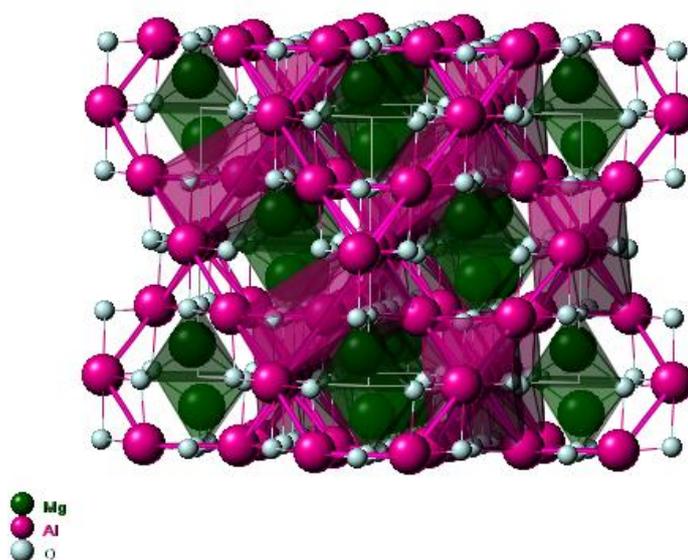


Figura 4.31 Estrutura cristalina esquemática para a fase espinélio [18].

No caso da fase cristalina espinélio observada nas amostras E8 (0/100), uma pequena parcela do alumínio é substituída pelo ferro no estado de oxidação 3+, sítio octaédrico, o que corresponde os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer. Os parâmetros hiperfinos também mostram que a proporção de  $\text{Fe}^{3+}$  no sítio octaédrico aumenta com o patamar, correspondendo com o aumento dessa fase formada.

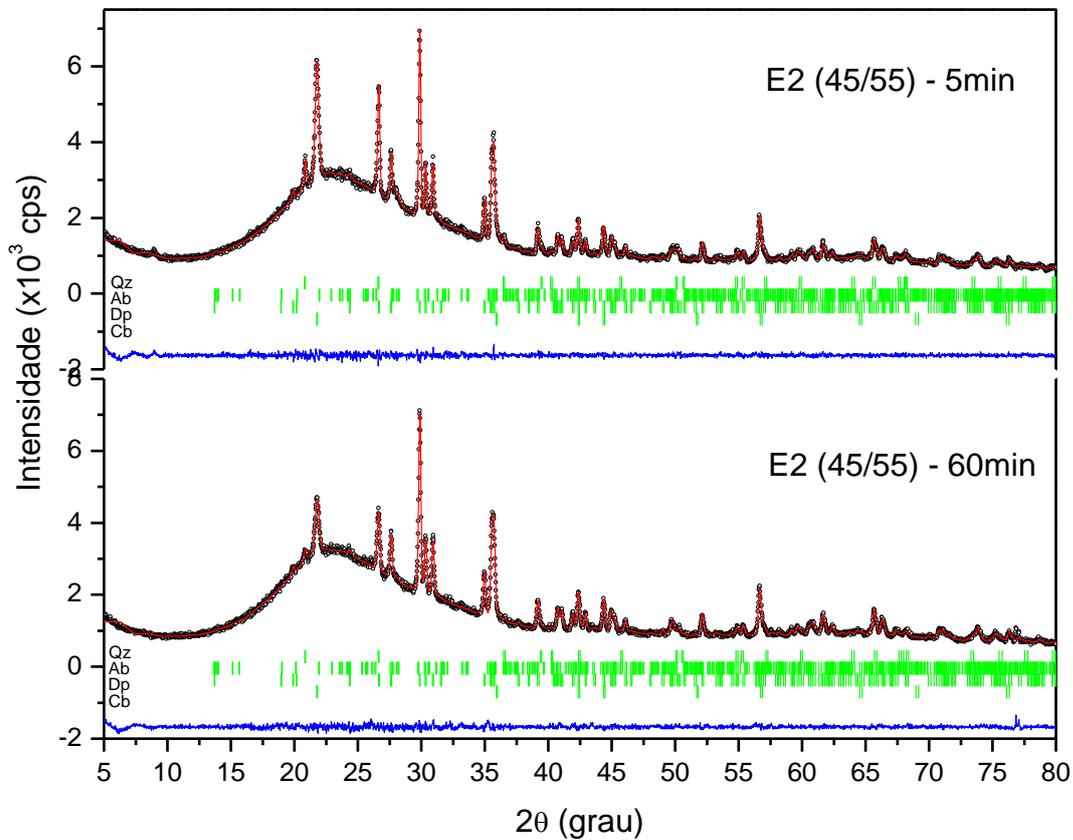


Figura 4.32 Refinamento Rietveld do padrão de difração das amostras E2 (45/55) para temperatura de 1100°C e patamar de 5 e 60 minutos.

Com a incorporação do fundente sintético na massa Santa Gertrudes, as fases cristalinas quartzo e albita permaneceram, mas a hematita e o espinélio não puderam ser mais identificados. Por outro lado, novas fases foram identificadas nos difratogramas de raios X das amostras E2 (45/55), que são o diopsídio e a cristobalita.

Tabela 4.10 Parâmetros de refinamento das fases obtidos pelo método de Rietveld para a composição E2 (45/55).

Amostras	Fases Cristalinas	Fórmula Química	Grupo espacial	Parâmetro de rede (Å)	Teor (% massa)	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>	χ <sup>2</sup>
E2 (45/55) 5min	Quartzo	SiO <sub>2</sub>	P 3 <sub>2</sub> 2 1	a <sub>0</sub> = 4,9270(4) c <sub>0</sub> = 5,4079(7)	17,6(2)			
	Albita	Na(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>8</sub>	C -1	a <sub>0</sub> = 8,1862(9) α = 93,42(3) b <sub>0</sub> = 12,9285(3) β = 116,33(3) c <sub>0</sub> = 7,1132(8) γ = 89,49(4)	15,2(5)	2,17	2,80	2,63
	Diopsídio	Mg <sub>0,83</sub> Al <sub>0,19</sub> Fe <sub>0,08</sub> Ti <sub>0,0</sub>	C 1 2/c 1	a <sub>0</sub> = 9,7402(3) b <sub>0</sub> = 8,9263(2) c <sub>0</sub> = 5,2516(1)	64,5(5)			
	Cristobalita	Ca <sub>0,71</sub> Na <sub>0,2</sub> Si <sub>1,98</sub> O <sub>6</sub> SiO <sub>2</sub>	F d 3 m	a <sub>0</sub> = 7,0713(3)	2,7(1)			
E2 (45/55) 60min	Quartzo	SiO <sub>2</sub>	P 3 <sub>2</sub> 2 1	a <sub>0</sub> = 4,9196(8) c <sub>0</sub> = 5,4168(7)	12,7(3)			
	Albita	Na(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>8</sub>	C -1	a <sub>0</sub> = 8,1931(2) α = 93,06(3) b <sub>0</sub> = 12,9600(3) β = 116,49(2) c <sub>0</sub> = 7,1170(9) γ = 89,56(3)	10,8(6)	2,27	3,14	2,64
	Diopsídio	Mg <sub>0,83</sub> Al <sub>0,19</sub> Fe <sub>0,08</sub> Ti <sub>0,0</sub>	C 1 2/c 1	a <sub>0</sub> = 9,7400(3) b <sub>0</sub> = 8,9265(2) c <sub>0</sub> = 5,2529(1)	75,2(6)			
	Cristobalita	Ca <sub>0,71</sub> Na <sub>0,2</sub> Si <sub>1,98</sub> O <sub>6</sub> SiO <sub>2</sub>	F d 3 m	a <sub>0</sub> = 7,0685(5)	1,4(2)			

O diopsídio pertence ao grupo dos clinopiroxênios, e possuem sistemas cristalinos monoclinicos – prismáticos, com estruturas do tipo C12/c1 e fórmula geral  $B_nC_oSi_2O_6$ . A posição B é ocupada por cátions grandes (cerca de 1 Å de raio), em coordenação 8 (cúbica) com o oxigênio, representados principalmente por Ca e Na; a posição C, por cátions com dimensões de raios iônicos ao redor de 0,7 Å (Mg, Fe,  $Fe^{3+}$ , Mn, Al,  $Mn^{3+}$ , Li, Ti), resultando em coordenação 6 (octaédrica) com o oxigênio; sendo que "n" e "o" correspondem ao número de elementos na fórmula química. A introdução de um íon de carga maior ou menor pode ser compensada mediante uma substituição simultânea, como do silício pelo alumínio, nas posições tetraédricas. A representação esquemática da estrutura cristalina do diopsídio é apresentada na Figura 4.33.

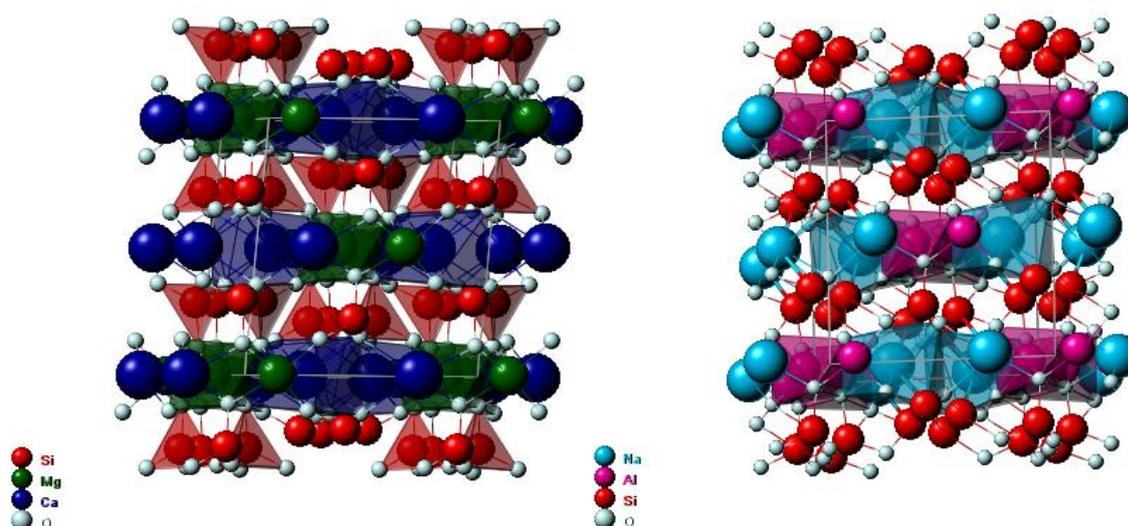


Figura 4.33 Representação esquemática da estrutura do diopsídio [18].

Nesse caso, o diopsídio corresponde a 64,5% e 75,2% das fases cristalinas identificadas nas amostras E2 (45/55) para 5 e 60min, respectivamente. Esses resultados corroboram os resultados obtidos pela espectroscopia Mössbauer, no qual foi observado valores elevados dos íons  $IVFe^{3+}$  em estruturas do tipo diopsídio.

Essa fase cristalina é facilmente visualizada nas microestruturas das composições com o fundente sintético, onde o efeito de mudança na coloração após a queima é observada (Figura 4.20 e Figura 4.21).

A formação das estruturas cristalinas do diopsídio, da cristobalita e da albita está associada, provavelmente, à composição química do fundente sintético e das demais matérias-primas utilizadas [30-32].

O ferro na forma de hematita, observado nos espectros Mössbauer, para a amostra E2 (45/55), não foi identificado nos difratogramas de raios X. Como essas amostras apresentam pequena quantidade de ferro na forma hematita, a fase não pode ser observada, devido ao limite de detecção da técnica. Existe também a possibilidade da fase hematita estar dispersa na estrutura amorfa do fundente, não evidenciando a sua cristalinidade (Figura 4.29). Por outro lado, com a Espectroscopia Mössbauer, o íon ferro pode ser detectado em quantidades mínimas nas amostras.

As cores dos sólidos cristalinos diopsídio variam desde verde claro até o preto, dependendo dos elementos químicos e seus estados de oxidação que compõem sua estrutura. Os elementos cromóforos nesse caso são o ferro, titânio, manganês e o cromo.

A fase diopsídio identificada, nesse trabalho, com a composição química  $Mg_{0,83}Al_{0,19}Fe_{0,08}Ti_{0,01}Ca_{0,71}Na_{0,2}Si_{1,98}O_6$  apresenta coloração de tonalidade verde clara [18]. Se o íon  $Fe^{3+}$  estiver disperso na estrutura amorfa da matriz cerâmica após a queima, então o vidro resultante apresentará a coloração esverdeada [10].

A combinação de uma matriz vítrea esverdeada com a forte presença de cristais de coloração clara, atuando como opacificante na estrutura amorfa, resulta no branqueamento das amostras com elevados teores de ferro, após a queima.

Desse modo, o fundente sintético usado nesse trabalho pode ser usado como um fundente descolorante ou modificador de cor de queima, de vermelha para clara, quando adicionado com valores acima de 35% em massa nas composições com teores de ferro em torno de 3,5% em peso.

## 4.2 Formulação e caracterização de massas de porcelanatos

### 4.2.1 Características das massas antes da queima

A cor de queima das matérias-primas depende do conteúdo de minerais de ferro e da existência de outros elementos cromóforos, como o titânio. As argilas para composições de massa branca devem conter em torno de 1 a 3% em peso de óxido de ferro, enquanto as matérias-primas não plásticas devem apresentar porcentagens inferiores a 0,5% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Argilas para fabricar produtos de cor de queima vermelha o conteúdo de ferro varia entre 5 a 7% [10].

Em uma composição típica de porcelanato, como exemplo de massa de cor de queima branca, o óxido de ferro varia entre 0,36 e 0,60% e o óxido de titânio varia entre 0,44 a 0,76% para que a cor de queima branca seja garantida [48].

Conforme a composição química da Tabela 4., é possível notar que as formulações se dividem em dois grupos: formulações do grupo S, contendo argila São Simão e que apresentam baixos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (inferior a 0,62% em peso) garantindo a cor de queima branca, e formulações do grupo G, contendo argila Santa Gertrudes e apresentam elevados teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (entre 1,75 e 1,89% em peso) resultando na cor de queima vermelha.

Além disso, formulações contendo o fundente descolorante possuem elevados teores de óxidos de cálcio, sódio e potássio, levando a composições mais fundentes e com redução nas temperaturas sinterização (densificação).

As características físicas obtidas das suspensões e dos pós após a moagem das composições (Tabela 4. e Figura 4.34), possuem valores muito próximos da composição padrão S1, indicando que o fundente descolorante não altera significativamente os parâmetros do processo de moagem e das características do pó obtido para conformação.

Tabela 4.11 Composição química das formulações propostas.

% em peso	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MgO	Perda ao Fogo
S1	61,25	23,50	0,48	0,17	1,31	5,56	0,32	0,97	6,21
S2	63,69	15,24	0,62	4,22	6,42	0,43	0,33	2,60	6,03
S3	62,47	19,37	0,55	2,19	3,87	2,99	0,33	1,78	6,12
S4	60,37	23,84	0,58	0,33	3,23	3,87	0,38	0,97	6,38
S5	62,03	19,54	0,60	2,28	4,82	2,15	0,36	1,78	6,21
G1	65,37	18,79	1,75	0,27	2,10	6,48	0,20	1,51	3,29
G2	67,81	10,52	1,89	4,31	7,21	1,36	0,21	3,14	3,11
G3	65,98	16,72	1,78	1,28	3,38	5,20	0,20	1,91	3,24
G4	66,59	14,66	1,82	2,29	4,66	3,92	0,20	2,32	3,20
G5	67,20	12,59	1,85	3,30	5,93	2,64	0,21	2,73	3,16
G6	64,49	19,13	1,85	0,43	4,01	4,80	0,26	1,51	3,46
G7	65,32	16,98	1,86	1,40	4,81	3,94	0,25	1,91	3,37
G8	66,15	14,83	1,87	2,37	5,61	3,08	0,23	2,32	3,29
G9	66,98	12,67	1,88	3,34	6,41	2,22	0,22	2,73	3,20

Tabela 4.12 Características físicas das composições na etapa de moagem.

Composição	Densidade real (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade da barbotina (g/ml)	Resíduo (%)
S1	2,62	1,65	0,09
S2	2,56	1,62	0,17
S3	2,59	1,62	0,17
S4	2,64	1,64	0,21
S5	2,60	1,62	0,25
G1	2,63	1,65	0,11
G2	2,57	1,60	0,22
G3	2,61	1,64	0,94
G4	2,60	1,63	0,20
G5	2,58	1,60	0,23
G6	2,61	1,64	0,33
G7	2,60	1,62	0,20
G8	2,59	1,61	0,27
G9	2,58	1,62	0,22

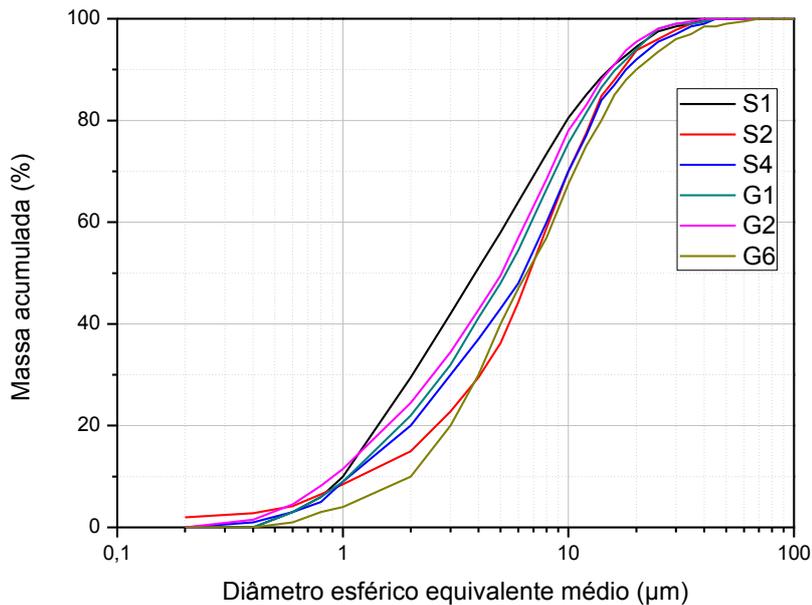


Figura 4.34 Distribuição de tamanho de partículas das formulações do grupo S e G.

#### 4.2.2 Propriedades tecnológicas após a queima

A incorporação do fundente descolorante nas composições de porcelanato pode proporcionar diversos efeitos conforme o percentual adicionado na formulação. De acordo com os resultados obtidos (Tabela 4.13), o fundente descolorante quando incorporado no grupo de formulações S atua apenas como um substituto de outros fundentes naturais e devido sua elevada homogeneidade química aumenta efetivamente a sinterização (Figura 4.36), não alterando a cor de queima das composições, por possuir baixos teores de óxidos cromóforos (Figura 4.42).

Para as formulações do grupo G (Tabelas 4.14 e 4.15) a incorporação do fundente descolorante atua como substituto parcial ou total dos fundentes convencionais, reduzindo drasticamente a temperatura de sinterização (Figura 4.37), como pode ser notado nas formulações G2, G5 e G9.

Como é esperado, à medida que ocorre a densificação, os valores de absorção de água e de porosidade aparente diminuem, e conseqüentemente, o

módulo de ruptura a flexão aumenta. Os valores obtidos nos dois grupos atendem os requisitos da nova norma de porcelanatos ABNT 15.463:2007.

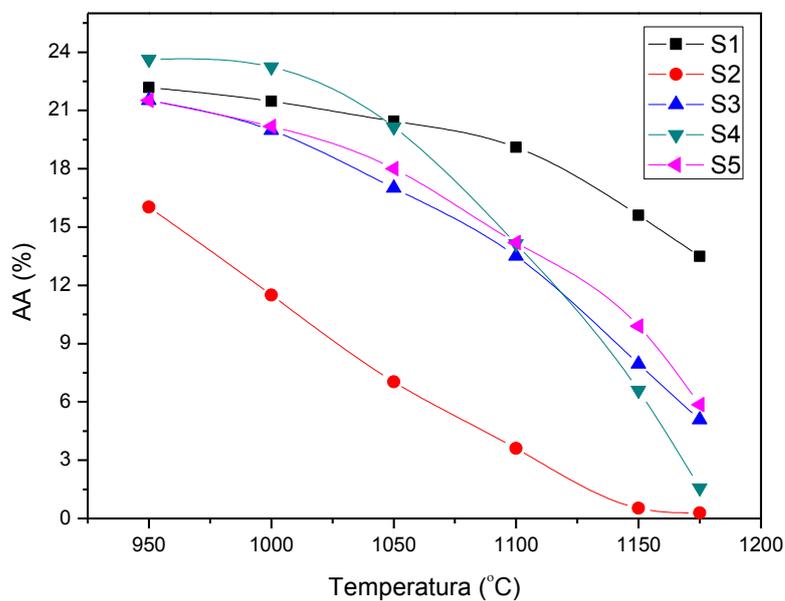


Figura 4.35 Valores de absorção de água (AA) das formulações do grupo S em função da temperatura.

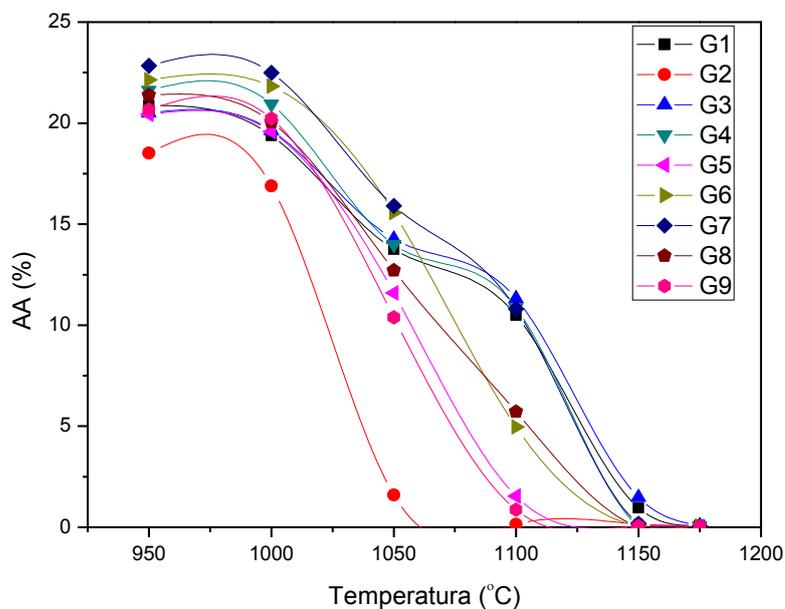


Figura 4.36 Valores de absorção de água (AA) das formulações do grupo G em função da temperatura.

Tabela 4.13 Características tecnológicas das composições do grupo S.

Composição	Temperatura (°C)	Retração Linear (%)	Absorção de Água (%)	Porosidade Aparente (%)	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Módulo de Ruptura (MPa)	Cor CIE-Lab		
							L*	a*	b*
S1	950	0,33±0,01	22,18±0,90	36,38±0,92	1,62±0,04	2,7±0,2	88,64	0,24	3,04
	1000	0,33±0,01	21,47±0,21	35,74±0,21	1,67±0,01	1,5±0,9	88,64	0,24	3,04
	1050	1,17±0,01	20,44±0,90	33,15±0,66	1,72±0,03	4,8±0,6	88,64	0,24	3,04
	1100	1,42±0,10	19,10±0,08	33,06±0,15	1,74±0,01	7,2±0,6	88,64	0,24	3,04
	1150	3,70±0,10	15,60±0,21	28,96±0,59	1,82±0,02	7,4±1,4	88,64	0,24	3,04
	1175	4,78±0,10	13,48±0,02	25,40±0,40	1,91±0,01	25,3±1,5	88,64	0,24	3,04
	950	6,18±0,11	16,03±0,34	28,10±0,82	1,79±0,02	16,4±2,2	83,78	5,61	13,4
S2	1000	7,43±0,16	11,90±0,07	22,98±0,53	1,91±0,05	22,3±2,9	83,78	5,61	13,4
	1050	9,17±0,56	7,03±0,53	11,93±0,34	1,88±0,13	22,8±3,3	81,57	5,29	9,02
	1100	10,62±0,19	4,48±0,30	9,42±0,56	2,10±0,01	27,1±2,6	81,57	5,29	9,02
	1150	13,04±0,30	0,52±0,12	1,15±0,27	2,19±0,01	20,4±1,5	84,71	0,00	6,34
	1175	13,56±0,15	0,29±0,03	0,65±0,06	2,18±0,06	53,1±4,0	78,43	2,62	6,45
	950	2,65±0,10	21,52±0,17	35,42±0,59	1,66±0,01	9,1±0,6	88,64	0,28	3,04
	1000	3,14±0,10	19,98±0,27	33,96±0,30	1,70±0,01	10,9±0,9	88,64	0,28	3,04
S3	1050	6,87±0,27	13,56±0,23	25,76±0,33	1,90±0,01	20,1±1,8	88,64	0,28	3,04
	1100	6,49±0,15	14,13±0,03	26,67±0,04	1,89±0,01	19,4±0,3	88,64	0,28	3,04
	1150	10,87±0,14	7,96±0,24	16,62±0,41	2,08±0,02	34,4±1,0	81,90	5,26	11,79
	1175	11,79±0,29	5,09±0,15	11,21±0,34	2,17±0,01	31,0±1,5	81,57	5,29	9,02
	950	0,72±0,10	23,63±0,45	38,31±0,46	1,62±0,01	4,2±0,3	88,64	0,28	3,04
	1000	0,83±0,14	23,23±0,52	38,09±0,52	1,63±0,03	4,6±0,7	88,64	0,28	3,04
	1050	1,97±0,09	20,15±0,43	34,71±0,48	1,72±0,01	10,4±0,9	84,24	0,74	3,96
S4	1100	4,34±0,31	16,56±0,41	30,30±0,53	1,83±0,01	16,0±0,7	88,64	0,28	3,04
	1150	11,11±0,71	6,60±0,51	14,29±0,99	2,17±0,02	31,2±6,2	73,18	3,29	7,58
	1175	13,67±0,37	1,56±0,03	3,71±0,06	2,35±0,03	47,6±3,8	63,34	3,86	4,52
	950	2,25±0,10	21,52±0,20	35,72±0,19	1,66±0,01	8,5±0,5	88,64	0,28	3,04
	1000	2,88±0,14	20,19±0,25	34,32±0,27	1,70±0,01	11,0±2,8	88,64	0,28	3,04
	1050	4,79±0,23	16,88±0,23	30,37±0,30	1,81±0,02	16,3±0,7	78,43	2,62	6,45
	1100	7,15±0,11	13,08±0,47	25,28±0,63	1,94±0,01	23,2±2,6	78,43	2,62	6,45
S5	1150	9,17±0,52	10,12±0,18	20,35±0,28	2,01±0,01	28,4±5,2	75,87	7,69	10,81
	1175	11,10±0,12	5,86±0,23	12,54±0,50	2,14±0,01	42,9±0,2	73,18	3,29	7,58

Tabela 4.14 Características tecnológicas das composições do grupo G.

Composição	Temperatura (°C)	Retração Linear (%)	Absorção Água (%)	Porosidade Aparente (%)	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Módulo de Ruptura (MPa)	Cor CIE-Lab		
							L*	a*	b*
G1	950	0,33±0,01	20,88±0,38	35,24±0,40	1,69±0,01	6,4±0,5	79,03	14,63	17,23
	1000	0,75±0,10	19,38±0,24	33,57±0,29	1,73±0,01	8,2±0,2	73,18	15,89	19,95
	1050	2,93±0,44	13,76±0,36	26,12±0,57	1,90±0,01	15,0±3,9	73,18	15,89	19,95
	1100	6,03±0,11	10,48±0,64	20,68±0,75	2,01±0,02	21,3±4,4	57,45	15,33	21,35
	1150	12,34±0,24	0,95±0,07	2,26±0,16	2,38±0,01	49,4±5,1	52,07	3,48	8,07
	1175	12,62±0,21	0,08±0,02	0,20±0,05	2,40±0,01	49,7±6,3	37,21	12,05	10,42
	950	3,11±0,10	18,52±0,81	31,81±0,98	1,72±0,02	22,8±2,2	70,85	11,46	14,49
G2	1000	3,81±0,30	16,89±0,27	29,78±0,70	1,78±0,01	27,7±1,1	70,85	11,46	14,49
	1050	11,18±0,93	1,59±0,04	3,43±0,07	2,17±0,03	37,5±3,1	69,82	9,95	12,44
	1100	11,74±0,26	0,15±0,04	0,32±0,08	2,19±0,01	45,7±2,2	73,18	3,29	7,58
	1150	11,51±0,31	0,16±0,01	0,32±0,01	2,03±0,01	46,2±1,1	82,19	-4,64	12,94
	1175	11,38±0,20	0,04±0,01	0,09±0,02	2,04±0,01	53,1±1,8	83,07	-2,73	13,71
	950	0,72±0,10	20,51±0,72	34,77±0,78	1,70±0,02	6,7±1,5	73,18	15,89	19,95
	1000	1,04±0,08	19,64±0,47	33,83±0,43	1,72±0,02	11,1±1,3	73,18	15,89	19,95
G3	1050	3,50±0,10	14,27±0,96	26,46±0,83	1,92±0,02	18,7±1,5	70,85	11,46	14,49
	1100	5,70±0,46	11,32±0,76	21,87±0,54	1,98±0,03	26,0±2,1	70,85	11,46	14,49
	1150	11,72±0,47	1,48±0,43	3,88±0,82	2,33±0,03	30,4±1,1	37,21	12,05	10,42
	1175	12,97±0,85	0,08±0,01	0,19±0,01	2,35±0,01	56,9±4,4	39,89	4,01	6,51
	950	1,22±0,19	21,62±0,18	35,51±0,20	1,64±0,01	9,0±1,0	73,18	15,89	19,95
	1000	1,85±0,01	20,94±0,43	34,83±0,56	1,66±0,01	10,4±0,7	73,18	15,89	19,95
	1050	4,84±0,39	13,99±0,74	26,77±0,59	1,87±0,02	23,0±2,3	59,99	13,1	15,04
G4	1100	7,53±0,19	10,87±0,85	22,63±0,51	1,98±0,03	30,3±4,9	59,99	13,1	15,04
	1150	13,67±0,77	0,05±0,01	0,12±0,01	2,34±0,01	55,0±2,3	45,93	3,74	6,46
	1175	13,11±0,24	0,06±0,02	0,13±0,04	2,26±0,01	50,0±4,1	45,86	5,14	4,53
	950	2,19±0,01	20,42±0,02	34,24±0,04	1,68±0,01	15,0±0,6	70,85	11,46	14,49
	1000	2,62±0,17	19,57±0,13	33,49±0,28	1,71±0,02	21,4±3,3	70,85	11,46	14,49
	1050	4,93±0,57	11,59±0,75	22,21±1,44	1,92±0,01	32,4±4,7	59,99	13,10	15,04
	1100	12,67±0,43	1,54±0,43	3,00±0,53	2,21±0,02	47,5±3,3	59,99	13,10	15,04
G5	1150	12,62±0,42	0,03±0,01	0,08±0,01	2,23±0,01	57,7±1,2	65,55	3,95	9,00
	1175	12,34±0,60	0,05±0,01	0,10±0,02	2,18±0,01	63,9±1,3	65,55	3,95	9,00

Tabela 4.15 Características tecnológicas das composições do grupo G.

Composição	Temperatura (°C)	Retração Linear (%)	Absorção de Água (%)		Porosidade Aparente (%)	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Módulo de Ruptura (MPa)	Cor CIE-Lab		
			Água (%)	Água (%)				L*	a*	b*
G6	950	0,50±0,01	22,14±0,01	36,84±0,08	1,66±0,01	7,9±0,8	72,51	9,32	15,21	
	1000	0,54±0,16	21,82±0,08	36,77±0,50	1,67±0,01	8,9±1,3	72,24	11,39	20,3	
	1050	3,72±0,22	15,58±0,05	29,18±0,61	1,84±0,02	34,8±3,0	59,99	13,1	15,04	
	1100	9,63±0,30	4,96±0,60	11,69±0,96	2,22±0,03	55,9±2,9	52,68	10,14	11,69	
	1150	14,03±0,12	0,06±0,01	0,15±0,03	2,42±0,01	57,0±3,7	46,80	9,22	0,66	
	1175	13,39±0,61	0,06±0,01	0,16±0,05	2,33±0,01	60,7±1,9	37,75	2,41	6,1	
G7	950	0,89±0,10	22,83±0,18	37,33±0,20	1,64±0,01	6,7±0,4	70,85	11,46	14,49	
	1000	1,38±0,08	22,49±0,89	36,99±0,93	1,65±0,02	9,4±0,8	73,18	15,89	19,95	
	1050	4,39±0,10	15,90±0,28	29,13±0,37	1,83±0,01	26,6±2,6	65,55	3,95	9,00	
	1100	7,44±0,51	10,81±0,32	21,72±0,52	2,01±0,01	36,4±0,5	59,99	13,10	15,04	
	1150	15,33±0,33	0,17±0,04	0,43±0,05	2,58±0,01	53,1±1,8	39,89	4,01	6,51	
	1175	13,89±0,77	0,04±0,01	0,10±0,01	2,34±0,01	53,4±1,1	37,75	2,41	6,10	
G8	950	1,56±0,26	21,39±0,32	35,58±0,35	1,66±0,01	9,4±0,8	70,85	11,46	14,49	
	1000	2,58±0,09	20,05±0,59	34,13±0,66	1,69±0,03	15,6±2,8	70,85	11,46	14,49	
	1050	5,75±0,69	12,71±0,68	25,08±0,67	1,93±0,02	28,2±0,7	65,55	3,95	9,00	
	1100	10,26±0,20	5,71±0,50	12,29±0,98	2,14±0,03	42,0±1,1	52,68	10,14	11,69	
	1150	14,46±0,33	0,03±0,01	0,05±0,01	2,36±0,01	56,5±3,7	45,86	5,14	4,57	
	1175	13,74±0,33	0,04±0,01	0,08±0,01	2,29±0,01	57,9±4,7	45,86	5,14	4,57	
G9	950	2,59±0,10	20,68±0,01	34,61±0,03	1,66±0,03	16,7±1,5	73,18	15,19	19,95	
	1000	2,79±0,10	20,23±0,92	33,67±0,73	1,69±0,02	21,8±1,0	72,51	9,32	15,21	
	1050	7,58±0,75	10,39±0,69	20,34±1,14	1,96±0,02	40,6±1,5	59,99	13,1	15,04	
	1100	13,73±0,64	0,88±0,08	1,88±0,24	2,25±0,01	48,8±3,7	52,68	10,14	11,69	
	1150	12,69±0,67	0,06±0,02	0,13±0,04	2,22±0,01	56,8±2,6	65,55	3,95	9,00	
	1175	13,18±0,24	0,03±0,01	0,07±0,01	2,17±0,01	54,5±3,8	67,29	0,06	12,04	

Além disso, o fundente atua como agente modificador da coloração da massa durante a sinterização, levando composições de queima vermelha para cor de queima clara. A mudança da cor, observada pelo parâmetro  $L^*$ , é maior quanto maior é a proporção do fundente nas formulações (Figura 4.37), ou seja, para obter composições mais brancas (valores próximos de 100 do parâmetro  $L^*$ ) o fundente descolorante deve substituir o feldspato com no mínimo 35% em peso da composição, nas massas estudadas nesse trabalho.

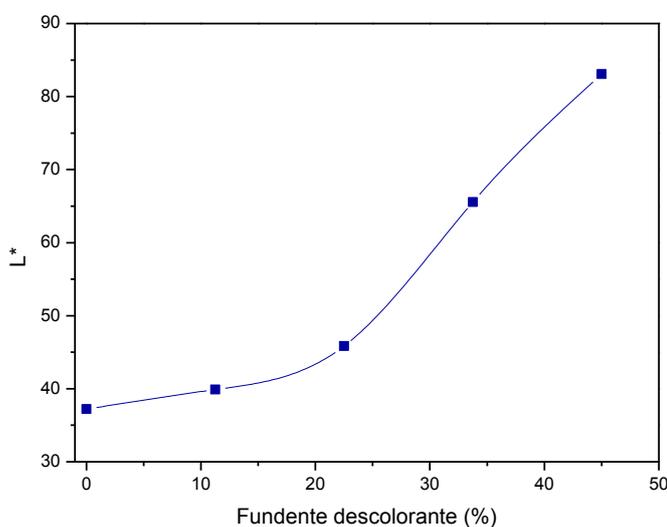


Figura 4.37 Relação do parâmetro  $L^*$  em função do teor de fundente descolorante nas formulações para temperatura de 1175°C.

Não só o parâmetro  $L^*$  é um indicativo do branqueamento das formulações com a incorporação do fundente descolorante, mas também o parâmetro  $a^*$ , uma vez que valores positivos desse parâmetro indicam cores vermelhas. Nas composições analisadas, para uma mesma temperatura de queima (Figura 4.38), mostram que a intensidade da cor vermelha diminui à medida que aumenta o percentual de fundente descolorante nas massas, e no caso de substituição total do feldspato as medidas indicam valores negativos do parâmetro  $a^*$ , resultando a cor esverdeada nas amostras.

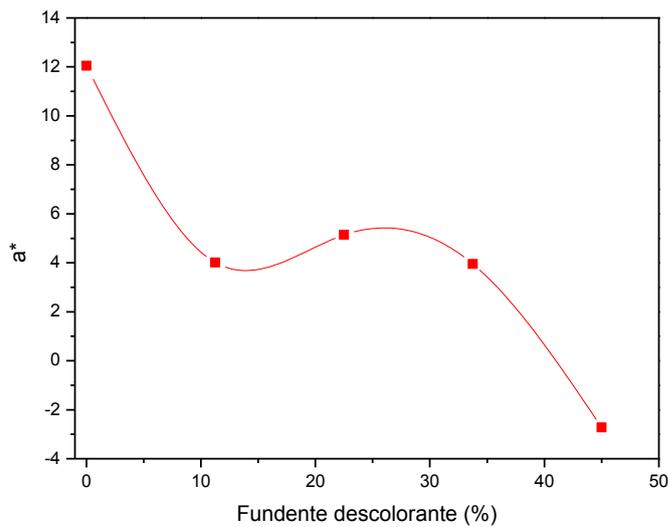


Figura 4.38 Relação do parâmetro  $a^*$  em função do teor de fundente descolorante nas formulações para temperatura de  $1175^{\circ}\text{C}$ .

Dessa forma, quanto maior a substituição do feldspato ou da nefelina pelo fundente descolorante, maior é o branqueamento das formulações e maior é sua fusibilidade. No entanto, cuidado deve ser tomado com relação a deformação pirolástica, devido a elevada quantidade de fase líquida formada durante a sinterização (Tabela 4.).

Tabela 4.16 Ângulo de deformação pirolástica ( $\Phi$ ) das composições em  $1100^{\circ}\text{C}$  e imagens ilustrativas das amostras submetidas ao ensaio.

Composição	$\Phi$ ( $^{\circ}$ )		
	Patamar 5 minutos em $1100^{\circ}\text{C}$	Patamar 60 minutos em $1100^{\circ}\text{C}$	
S1	-	-	
S2	-	3	
S3	-	-	
S4	-	3	
S5	-	-	
G1	-	-	
G2	12	30	
G3	-	2,5	
G4	1	4	
G5	5	16	
G6	2	5	
G7	3	4	
G8	-	-	
G9	-	15	

Os difratogramas de raios X (Figura 4.39 e Figura 4.40) mostram que as fases cristalinas em comum nas formulações são: quartzo (JCPDS 46-1045), mulita (JCPDS 79-1450), ortoclásio (JCPDS 31-0966) e anortita (JCPDS 86-1705). No grupo das composições S, o fundente descolorante favorece a formação de duas novas fases cristalinas: cristobalita (JCPDS 39-1425) e silicato de cálcio e sódio (JCPDS 23-0671). Nas formulações do grupo G, a fase cristalina hematita está presente em todas as composições, e o fundente descolorante também proporciona a formação da fase cristobalita e clinopiroxênio (JCPDS 80-1863).

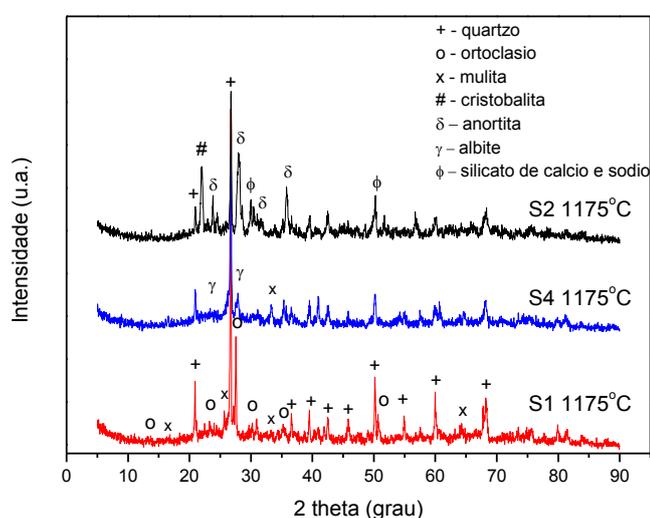


Figura 4.39 Difratogramas de raios X das formulações do grupo S com diferentes fundentes após a queima.

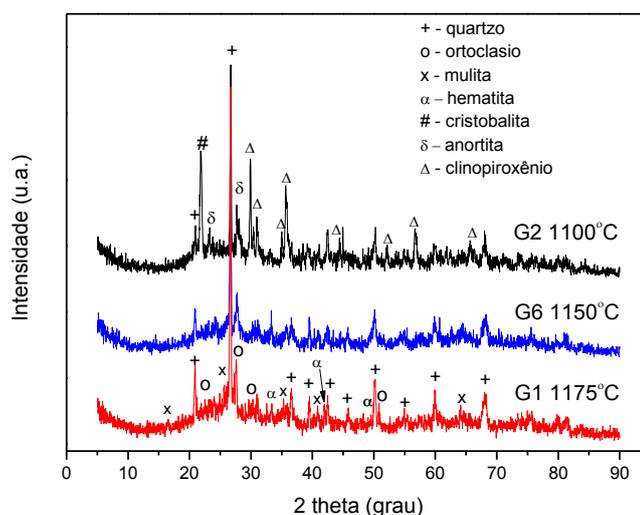


Figura 4.40 Difratogramas de raios X das formulações do grupo G com diferentes fundentes após a queima.

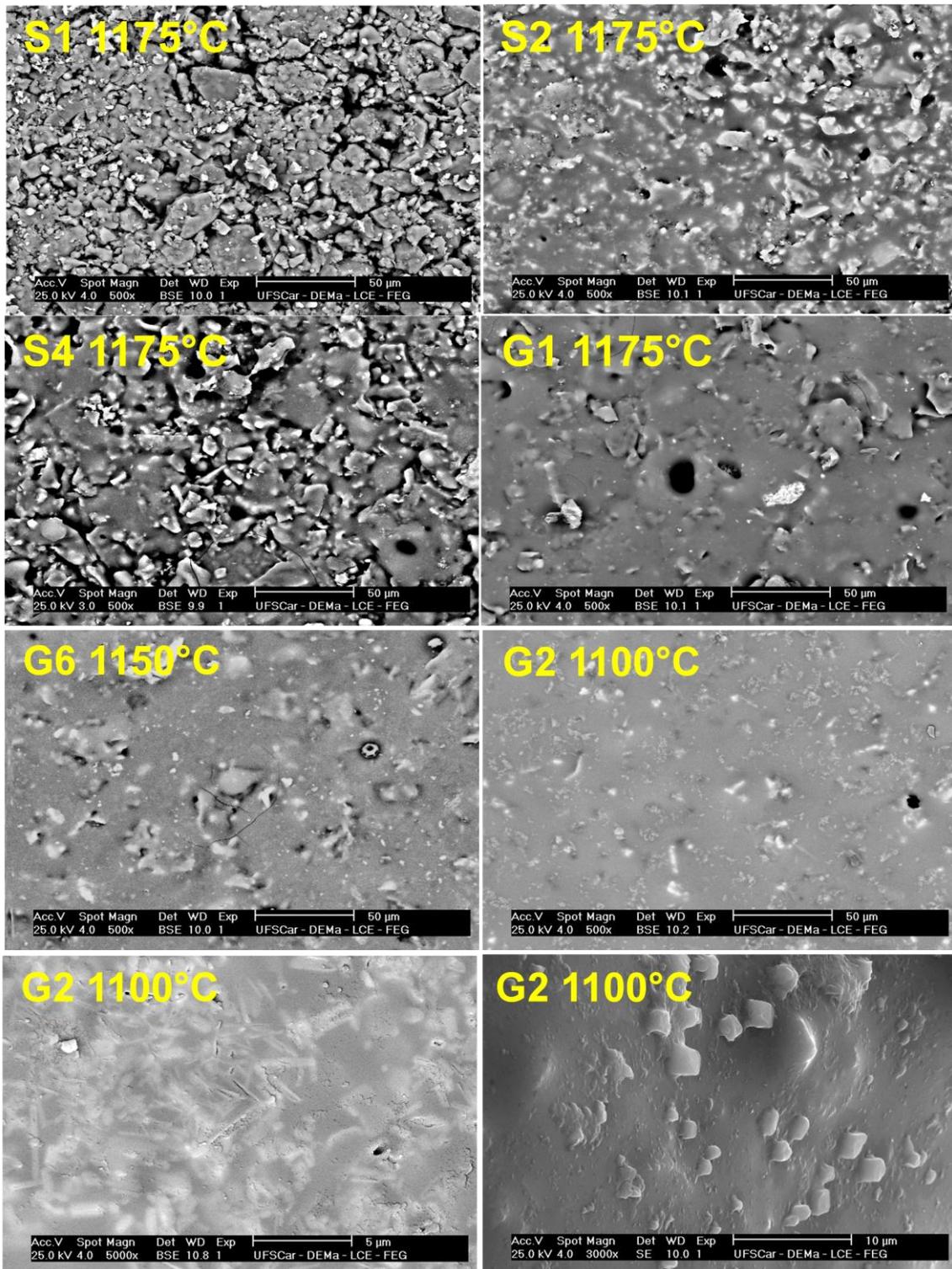


Figura 4.41 Aspecto típico da microestrutura das composições dos grupos S e G com aumento de 500x, 3000x e 5000x.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 4.41), mostram os aspectos típicos da microestrutura das formulações analisadas. É fácil notar que, exceto as composições S1 e S4, as composições apresentam algumas fases cristalinas envolvidas por uma matriz vítrea, principalmente em formulações com elevados teores de fundente descolorante, há uma elevada quantidade de fase líquida formada, o que já era esperado de acordo com a análise química observada na Tabela 4. e com o percentual dos elementos químicos obtidos por EDS na Tabela 4..

Tabela 4.17 Resultados de EDS geral da imagem ampliada 500x das formulações analisadas (% em massa).

Elementos (%)	S1	S2	S5	G1	G2	G6
O	36,79	36,60	39,49	36,61	36,17	37,49
Si	41,94	42,82	38,97	40,40	44,24	39,73
Al	11,36	10,02	11,45	11,49	5,65	10,96
Na	0,91	3,92	2,13	1,05	3,81	2,00
K	7,91	0,77	5,05	7,59	1,94	5,91
Ca	-	4,26	1,17	0,52	3,94	-
Mg	-	0,66	-	-	0,99	0,10
Fe	0,91	0,94	1,74	2,33	3,04	3,02
Ti	-	-	-	-	0,21	0,79

Algumas fases cristalinas observadas vêm das matérias-primas naturais, como o caso do quartzo. No entanto, com a presença do fundente descolorante novas fases cristalinas são formadas, mostrando uma microestrutura diferente das demais composições, especialmente formulações que contem óxido de ferro (comprovado pelo EDS da Tabela 4.) e apresentam colocação clara depois da sinterização.

Os compostos de ferro cristalinos formados que são observados tanto nos difratogramas de raios X (Figura 4.40) como nas micrografias de aumento de 3000 e 5000x (Figura 4.41) podem estar associados com a mudança de cor observada nas formulações durante a sinterização (Figura 4.43 e Figura 4.44).

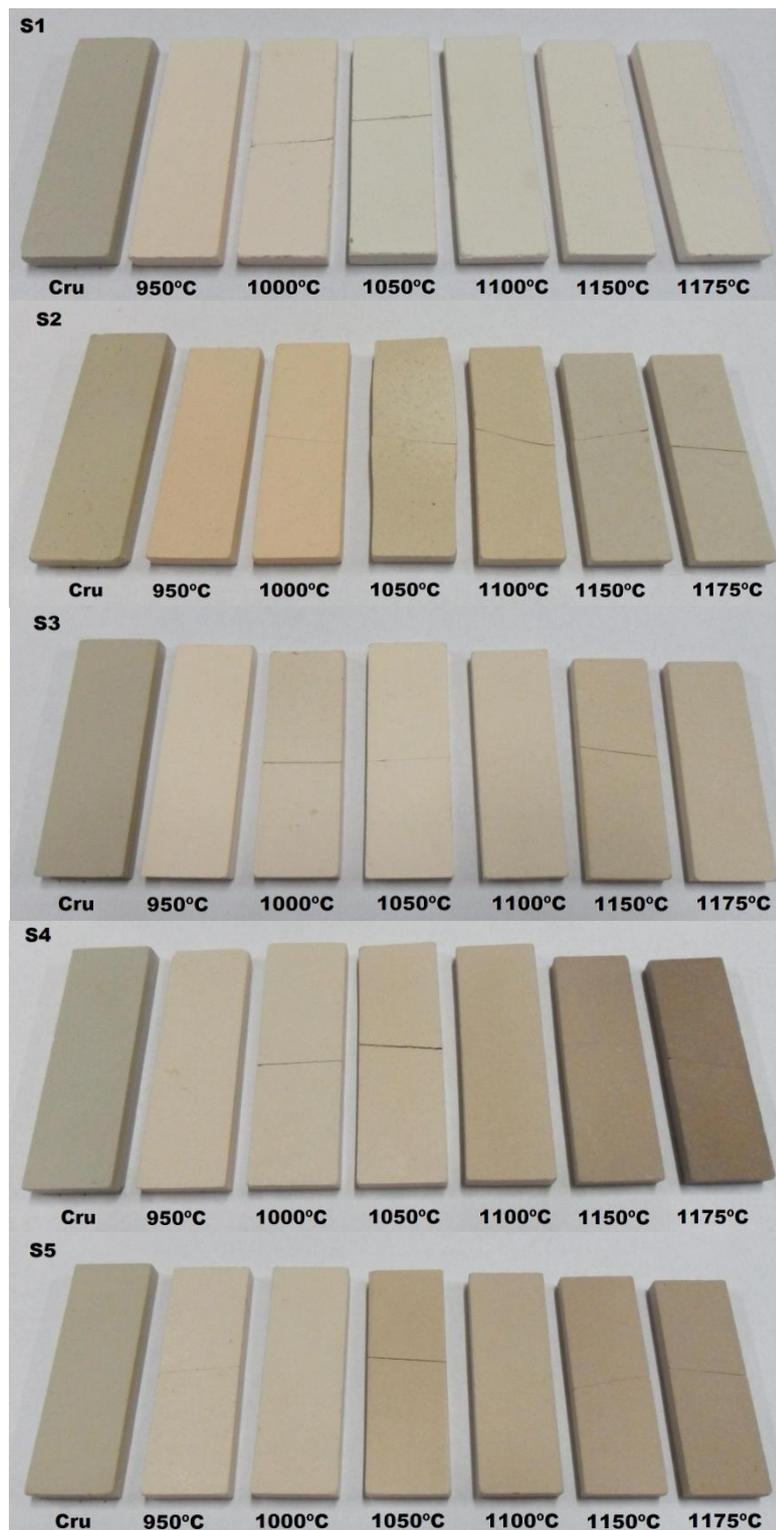


Figura 4.42 Imagem ilustrativa dos corpos de prova das formulações do grupo S para todas as temperaturas. Amostras com 2cm de largura e 6cm de comprimento.

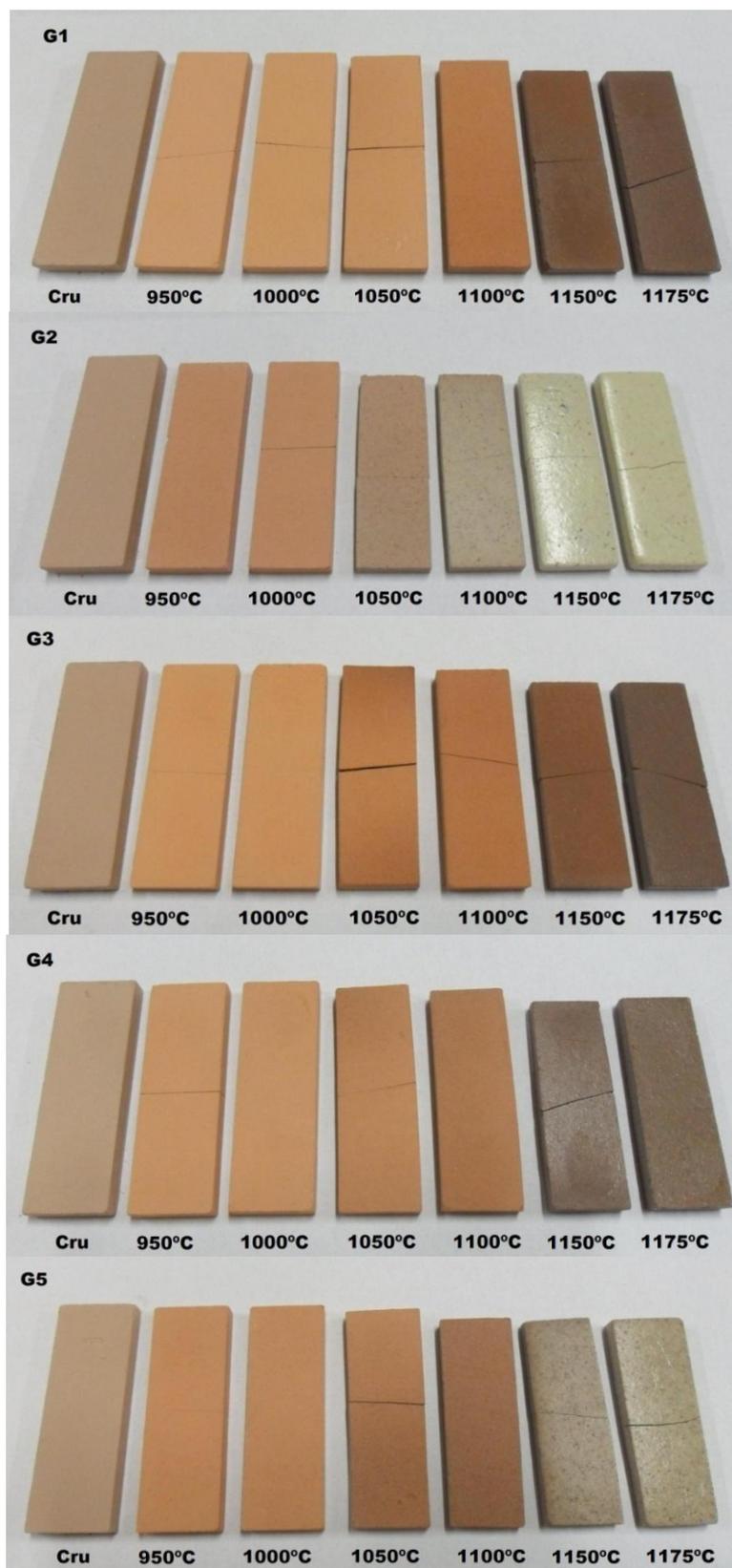


Figura 4.43 Imagem ilustrativa dos corpos de prova das formulações do grupo G para todas as temperaturas. Amostras com 2 cm de largura e 6cm de comprimento

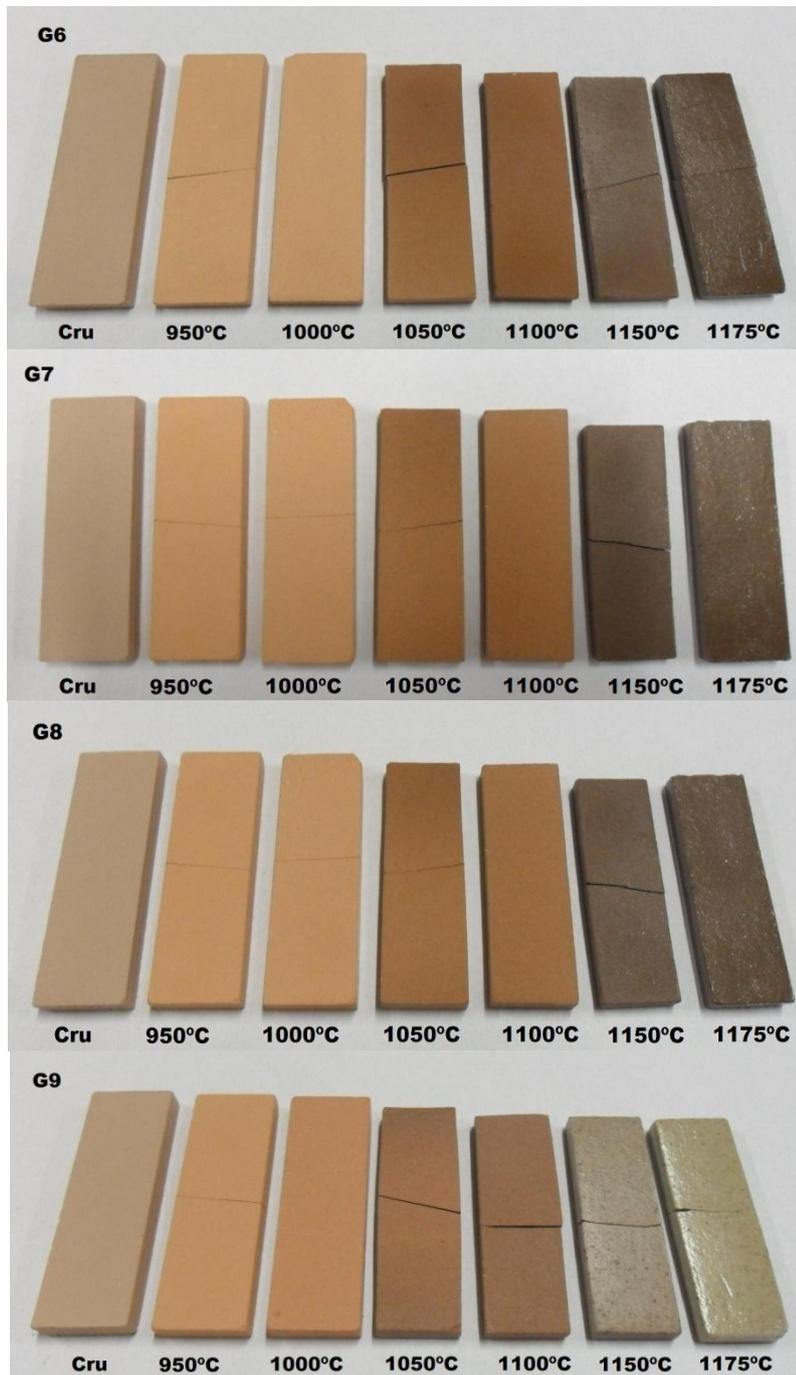


Figura 4.44 Imagem ilustrativa dos corpos de prova das formulações do grupo G para todas as temperaturas. Amostras com 2 cm de largura e 6cm de comprimento

## 5. CONCLUSÃO

O fundente sintético atuou como modificador da cor de queima dos produtos cerâmicos quando adicionado com valores acima de 35% em massa em composições que contem óxido de ferro em torno de 3,5% em peso, tornando esses produtos de coloração clara após a queima.

O mecanismo de atuação do fundente como um agente descolorante de matérias-primas que contém elevados teores de ferro na forma de hematita, se baseia em dois princípios: o primeiro está relacionado com a presença do ferro na estrutura vítrea, onde a cristalinidade da hematita deve ser modificada e promover a coloração esverdeada do vidro; e o segundo está relacionado com a formação de estruturas cristalinas de cores claras, atuando como opacificantes na microestrutura.

A composição e homogeneidade química do fundente sintético é que garante o clareamento das amostras após a sinterização. Esse efeito só é observado a partir da temperatura de 1100°C, onde se inicia a dissociação do ferro; e em composições onde a proporção do fundente adicionado é suficiente para promover as reações, que depende de cada matéria-prima e da proporção de ferro que está sendo adicionada nas composições.

O uso do fundente sintético em massas de porcelanatos se mostrou viável para as formulações propostas nesse trabalho, de acordo com as características tecnológicas comparada com as exigências das normas tanto em composições com baixo ou elevado teor de óxido de ferro (fase cristalina hematita), pois os resultados mostraram que o fundente aumenta significativamente a fusibilidade das composições, diminuindo a temperatura e o tempo de queima.

Além disso, como foi constatado com os parâmetros colorimétricos, o fundente sintético contribui efetivamente para a cor de queima clara (branca esverdeada) em massas cerâmicas com cor de queima vermelha, devido, provavelmente a formação de novas fases cristalinas compostas de ferro em sua estrutura.

A restrição na utilização do fundente sintético nas massas de porcelanato se encontra na formação da fase cristalina cristobalita, que pode prejudicar a resistência mecânica do produto final dependendo da quantidade de fase formada e da taxa de resfriamento, além da elevada quantidade de fase líquida formada durante a queima provocando a deformação piropástica. Para amenizar esses efeitos a proporção a ser utilizada nas formulações deve ser otimizada, levando em consideração cada caso.

Diante dos resultados apresentados, pode se dizer que o fundente sintético se mostra como um produto promissor para as indústrias de revestimentos cerâmicos, principalmente para fabricação de porcelanatos de cores claras com matérias-primas com teores de óxidos de ferro elevados; e o conhecimento da sua influência na cor e propriedades tecnológicas nessas massas, pode contribuir cientificamente em outros setores da indústria cerâmica, tais como de sanitários, louças e artefatos de porcelana.

## 6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Verificar a eficiência do fundente descolorante em diferentes fontes de óxidos e hidróxidos de ferro;
- Verificar a eficiência do fundente descolorante em matérias-primas com composições mineralógicas diferentes;
- Estudar os limites de proporção da fase cristobalita nas massas cerâmicas e a influência de taxas de resfriamento para que não comprometa a resistência mecânica dos produtos;
- Redefinir a composição química do fundente descolorante de modo que continue agindo como modificador de queima evitando a formação de cristais de cristobalita;
- Analisar a viabilidade de fabricação de peças em grandes formatos e espessas com o fundente descolorante e matérias-primas com elevados teores de óxidos de ferro.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ANFACER. **Números do setor**. Disponível em:< [www.anfacer.org.br](http://www.anfacer.org.br)> Acesso em julho de 2011.
- [2] JUNIOR, M.C.; et al. Panorama e Perspectivas da Indústria de Revestimentos Cerâmicos no Brasil. **Cerâmica Industrial**, **15**(3): p. 7-18, 2010.
- [3] MOTTA, J.F.M.; ZANARDO, A.; JUNIOR, M.C. As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos. **Cerâmica Industrial**, **6**(2): p. 28-39, 2001.
- [4] BONETTI, A.N.; et al. Desenvolvimento de porcelana quartzosa para isoladores elétricos de alta tensão. **Exacta**, **7**(2): p. 187-194, 2009.
- [5] CASSANI, P. Da porcelana ao porcelanato. **Cerâmica Informação**, **(61)**: p. 54-55, 2008.
- [6] MOTTA, J.F.M.; et al. As Matérias-Primas Plásticas para a Cerâmica Tradicional: Argilas e Caulins. **Cerâmica Industrial**, **9**(2): p. 33-46, 2004.
- [7] MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Perfil do Feldspato. **Relatório Técnico**, **45**, 2009.
- [8] JUNIOR, M.C.; et al. A Indústria de Coloríficos no Brasil: Situação Atual e Perspectivas Futuras. **Cerâmica Industrial**, **15**(1): p. 13-18, 2010.
- [9] MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Perfil de Coloríficos. **Relatório Técnico**, **70**, 2009.

- [10] BARBA, A.; et. al. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. 1ª ed., España: Instituto de Tecnología Cerámica. 138. 1997.
- [11] PRIMIO, S.D.; ARGNANI, A. Massas para grês porcelanato técnico. **Cerâmica Informação**, (57): p. 24-27, 2007.
- [12] ROVERI, C.D.; ZANARDO, A.; MORENO, M.M.T. Variação da cor e propriedades cerâmicas com o aumento da temperatura de queima de uma argila proveniente da formação Corumbataí, região de Piracicaba, SP. **Revista Cerâmica**, (53): p. 436-441, 2007.
- [13] GASKELL, D.R. Metal Production: Ellingham Diagrams. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, Editor: Elsevier Science Ltd. p. 5481-5486, 2001.
- [14] WRIEDT, H.A. The Fe-O (Iron-Oxygen) System. **Journal of Phase Equilibria**, 12(2): p. 170-200, 1991.
- [15] WRIEDT, H.A. Fe-O Phase Diagram. **ASM Alloy Phase Diagrams Center**. Editor: P. Villars. 1991.
- [16] Crystal Structures. **ASM Alloy Phase Diagrams Center**. Editor: P. Villars. 2002.
- [17] SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª ed. Vol. 1. São Paulo: Edgard Blucher Ltda. 408. 1992.
- [18] BARTHELMY, D. **Mineralogy Database**. 1997-2010 Disponível em: <<http://webmineral.com/>>. Acesso em julho de 2011.

- [19] RAHAMAN, M.N. **Ceramic processing and sintering**. 2<sup>a</sup> ed, Editor: Marcel Dekker. New York, 2003.
- [20] REED, J.S. **Principles of Ceramics Processing**. 2<sup>a</sup> ed. Editor: John Willey & Sons. New York, 1995.
- [21] MATTEUCCI, F.; DONDI, M.; GUARINI, G. Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, 28(8): p. 873-880, 2002.
- [22] RAMBALDI, E.; et al. Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body. **Ceramics International**, 33(5): p. 727-733, 2007.
- [23] TUCCI, A.; et al. Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix. **Journal of the European Ceramic Society**, 24(1): p. 83-92, 2004.
- [24] ZANELLI, C.; et al. Glass-ceramic frits for porcelain stoneware bodies: Effects on sintering, phase composition and technological properties. **Ceramics International**, 34(3): p. 455-465, 2008.
- [25] GIBERTONI, C. **Desenvolvimento de um novo fundente para substituir o feldspato em composições de grês porcelanato**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos. p. 179, 2004.
- [26] RESTREPO, J.J.; DINGER, D.R. Controle da deformação piropiástica em massas de porcelanas triaxiais usando a análise dilatométrica. **Cerâmica Industrial**, 8(4): p. 37-48, 2003.
- [27] NAVARRO, J.M.F. **El vidrio**. 3<sup>o</sup> edición. España: CSIC, 2003.

- [28] YATSENKO, N.; RATKOVA, V. Regularities of tinting ceramics based on low-melting clays. **Glass and Ceramics**, 63(7): p. 265-266, 2006.
- [29] ROVERI, C.D. **Petrologia Aplicada da Formação Corumbataí (Região de Rio Claro – SP) e Produtos Cerâmicos**. Tese (Doutorado em Geologia Regional) - Universidade Estadual Paulista, UNESP, Rio Claro. p. 205, 2010.
- [30] BARBIERI, L.; et al. Crystallization of  $(\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO})-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  Glassy Systems Formulated from Waste Products. **Journal of the American Ceramic Society**, 83(10): p. 2515-2520, 2000.
- [31] SAIELLO, S.; et al. Crystallization of Glasses in the  $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  Composition Range. **Thermochimica Acta**, 52(1-3): p. 263-269, 1982.
- [32] POIRIER, T.; et al. Formation of crystalline phases in  $(\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3)-\text{TiO}_2$  based glasses. **Materials Letters**, 59(2-3): p. 308-312, 2005.
- [33] ZANOTTO, E.D. Crystallization of Liquids and Glasses. **Brazilian Journal of Physics**, 22(2), 1992.
- [34] ZANOTTO, E.D.; MÜLLER, E. A simple method to predict the nucleation mechanism in glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 130(2): p. 220-221, 1991.
- [35] NELSON, S.A. **Mineral Chemistry**. Disponível em: <[http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/mineral\\_chemistry.htm](http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/mineral_chemistry.htm)>. Acesso em julho 2010.

- [36] BAULEKE, M.P. How to Solve the Problems of Body Cracking and Glaze Popping in Stoneware Bodies. **Kansas Geological Survey**. Bulletin 211, Part 4, p. 23-27, 1978.
- [37] ABNT. **Revestimento Cerâmico – Porcelanato NBR15.463**. Rio de Janeiro. p. 02, 2007.
- [38]. DOWNS, R.T.; WALLACE, H. The American Mineralogist Crystal Structure Database. **American Mineralogist**, 88: p. 247-250, 2003.
- [39] RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography** 2, p. 65-71, 1969.
- [40] Minolta. **Precise color communications: Color Control from Feeling to Instrumentation**. Osaka, Japan, 1994.
- [41] DANA, J.D. **Manual de Mineralogia**. LTC. Rio de Janeiro – RJ, 1969.
- [42] YAMASHITA, T.; HAYES, P. Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials. **Applied Surface Science**, 254(8): p. 2441-2449, 2008.
- [43] GRAAT, P.C.J.; SOMERS, M.A.J. Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra. **Applied Surface Science**, 100-101: p. 36-40, 1996.
- [44] PAPAARAZZO, E. On the quantitative XPS analysis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>1-x</sub>O oxides. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, 154(1-2): p. 38-40, 2006.
- [45] ANDREOZZI, G.B.; HÅLENIUS, U.; SKOGBY, H. Spectroscopic active <sup>IV</sup>Fe<sup>3+</sup>-<sup>VI</sup>Fe<sup>3+</sup> clusters in spinel-magnesioferrite solid solution crystals: a potential

monitor for ordering in oxide spinels. **Physics and Chemistry of Minerals**, 28(7): p. 435-444, 2001.

[46] WILLIAMS, K.F.E.; JOHNSON, C.E.; THOMAS, M.F. Mössbauer spectroscopy measurement of iron oxidation states in float composition silica glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 226(1-2): p. 19-23, 1998.

[47] COEY, J.M.D.; GHOSE, S. Magnetic order in hedenbergite:  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ . **Solid State Communications**, 53(2): p. 143-145, 1985.

[48] DONDI, M., RAIMONDO, M.; ZANELI, C. Stain resistance of ceramic tiles, **Ceramic World Review** p. 82-91, 2008.

## APÊNDICE A

### Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X

Os espectros obtidos por Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS), dos elementos químicos das amostras E8 (0/100) e E2 (45/55), são apresentados pelas Figuras A.1 a A.6 a seguir.

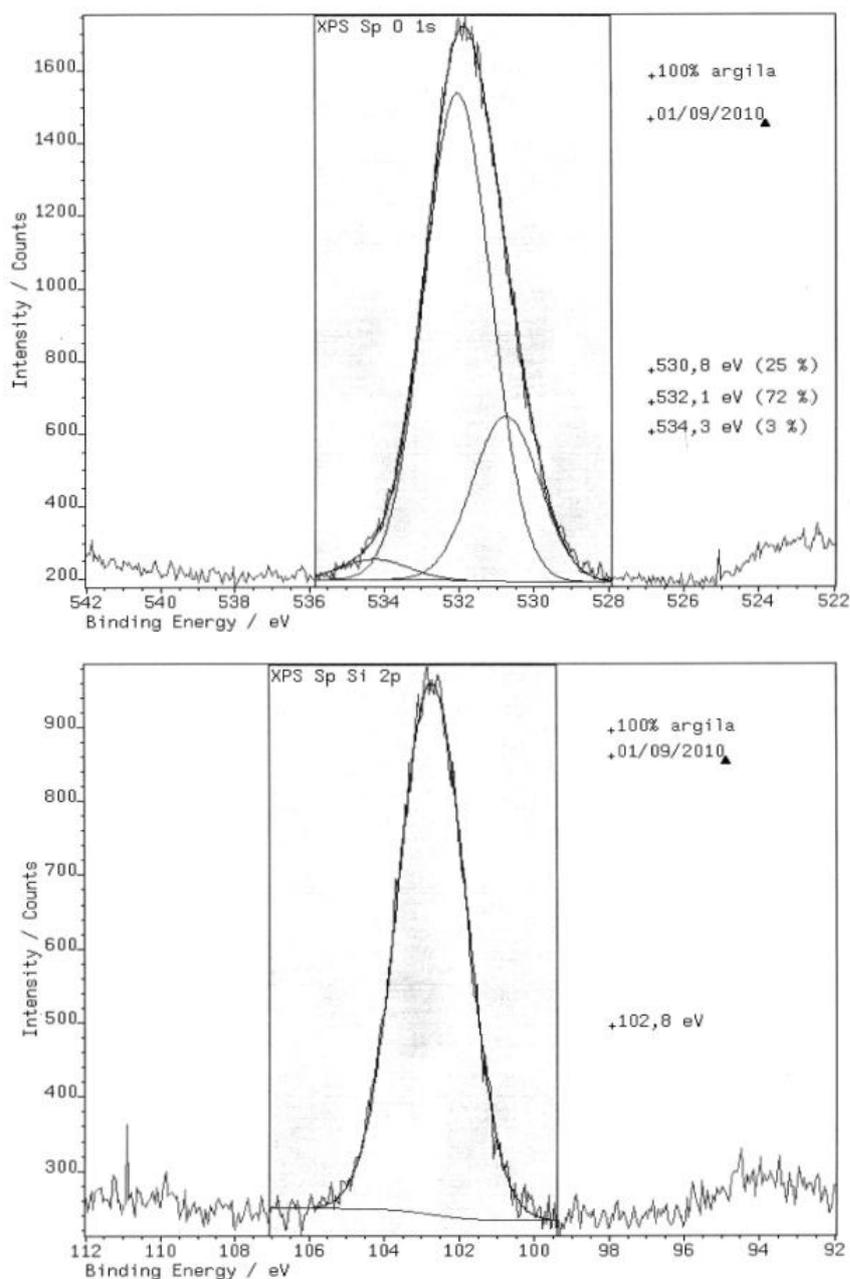


Figura A.1 Espectros de XPS dos elementos químicos oxigênio e silício da composição E8 (0/100).

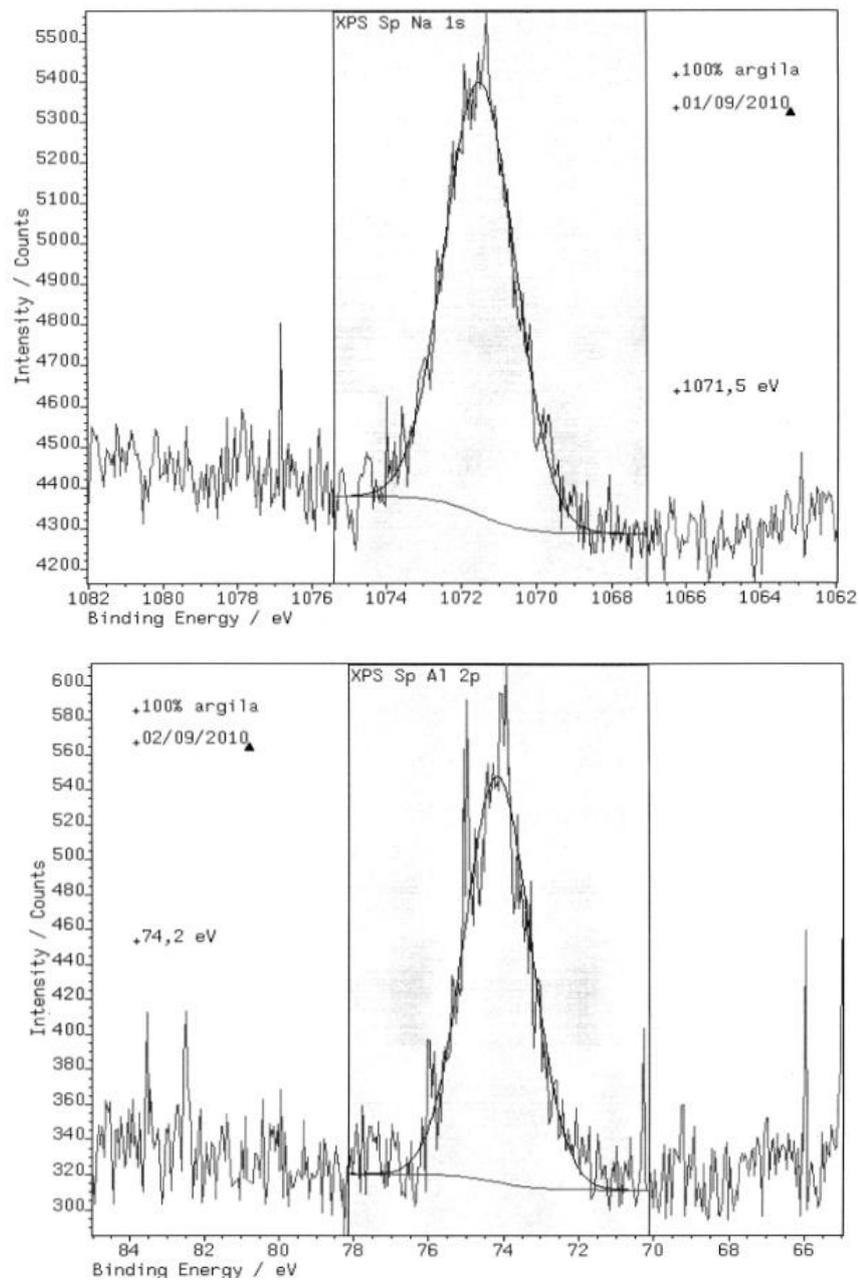


Figura A.2 Espectros de XPS dos elementos químicos sódio e alumínio da composição E8 (0/100).

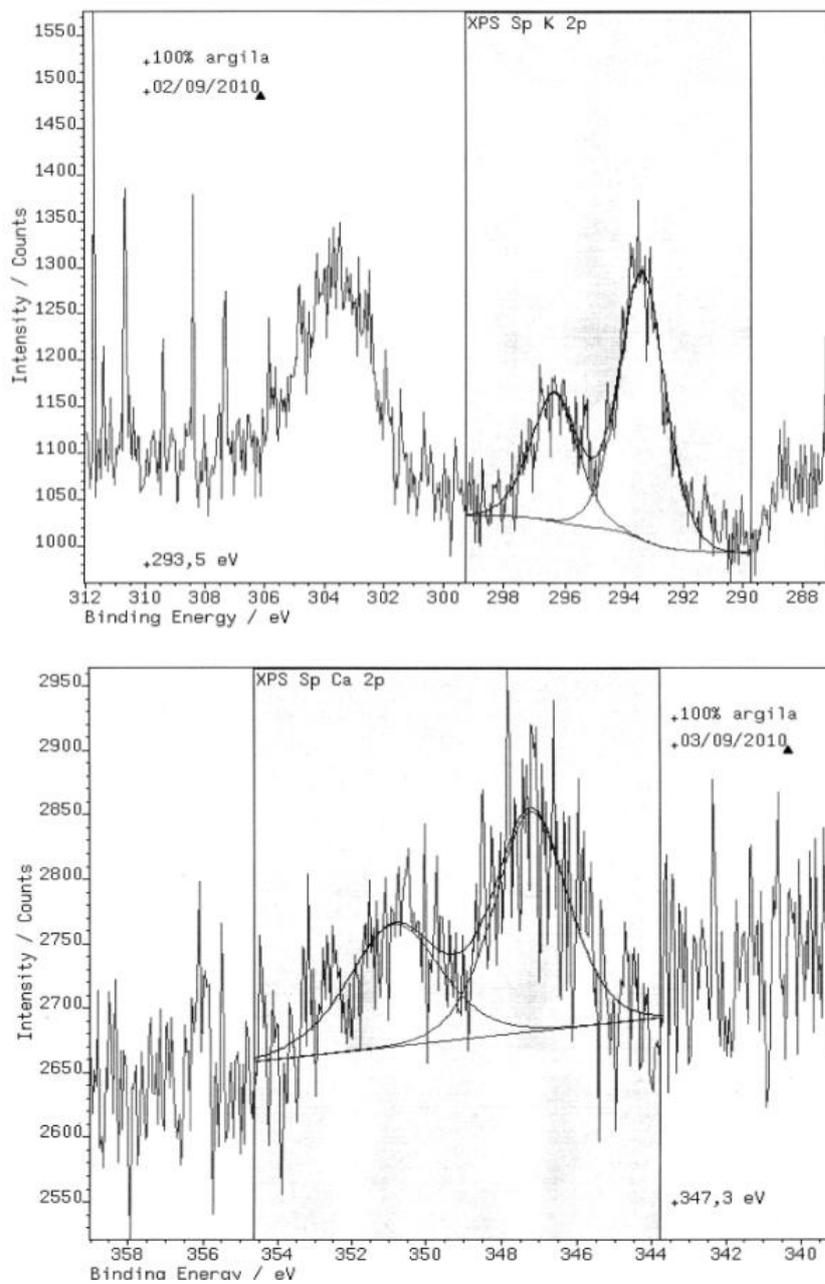


Figura A.3 Espectros de XPS dos elementos químicos potássio e cálcio da composição E8 (0/100).

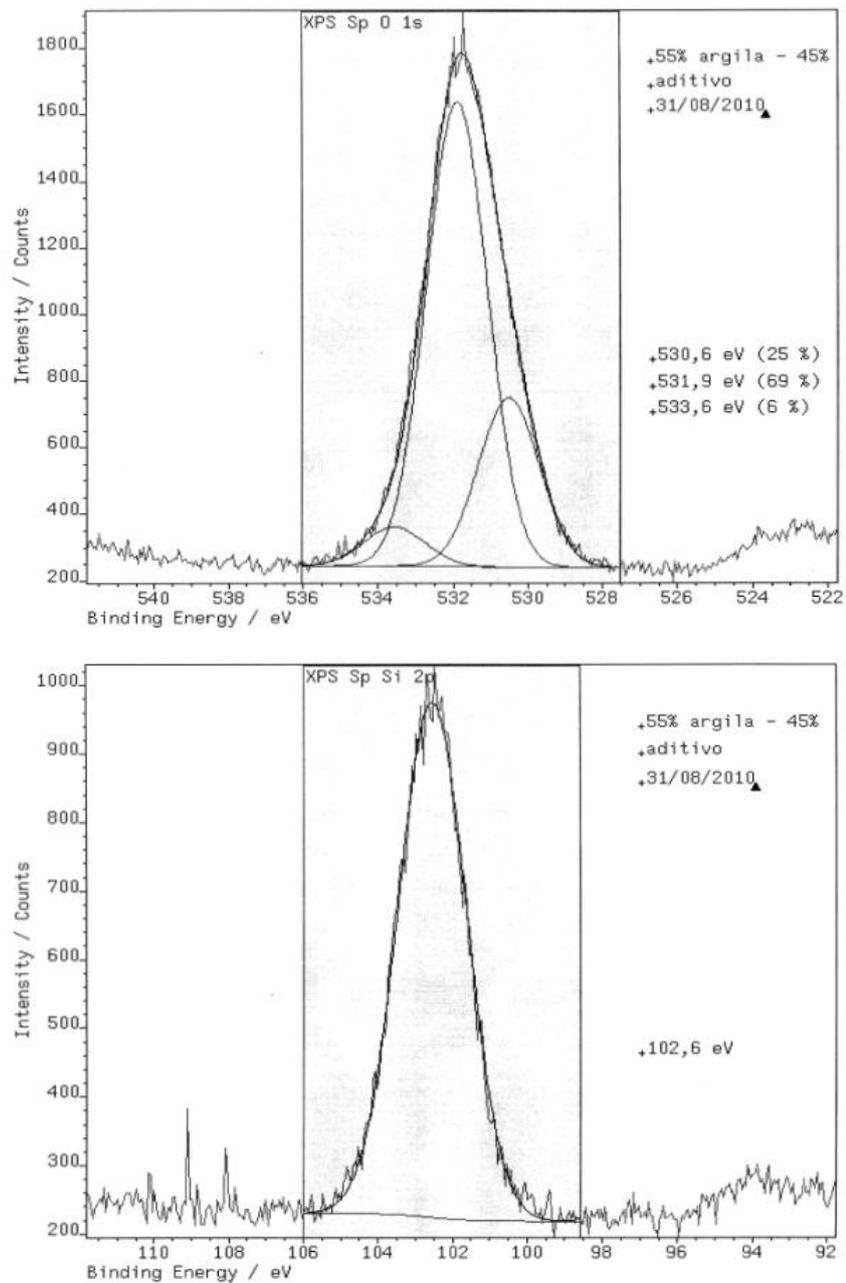


Figura A.4 Espectros de XPS dos elementos químicos oxigênio e silício da composição E2 (45/55).

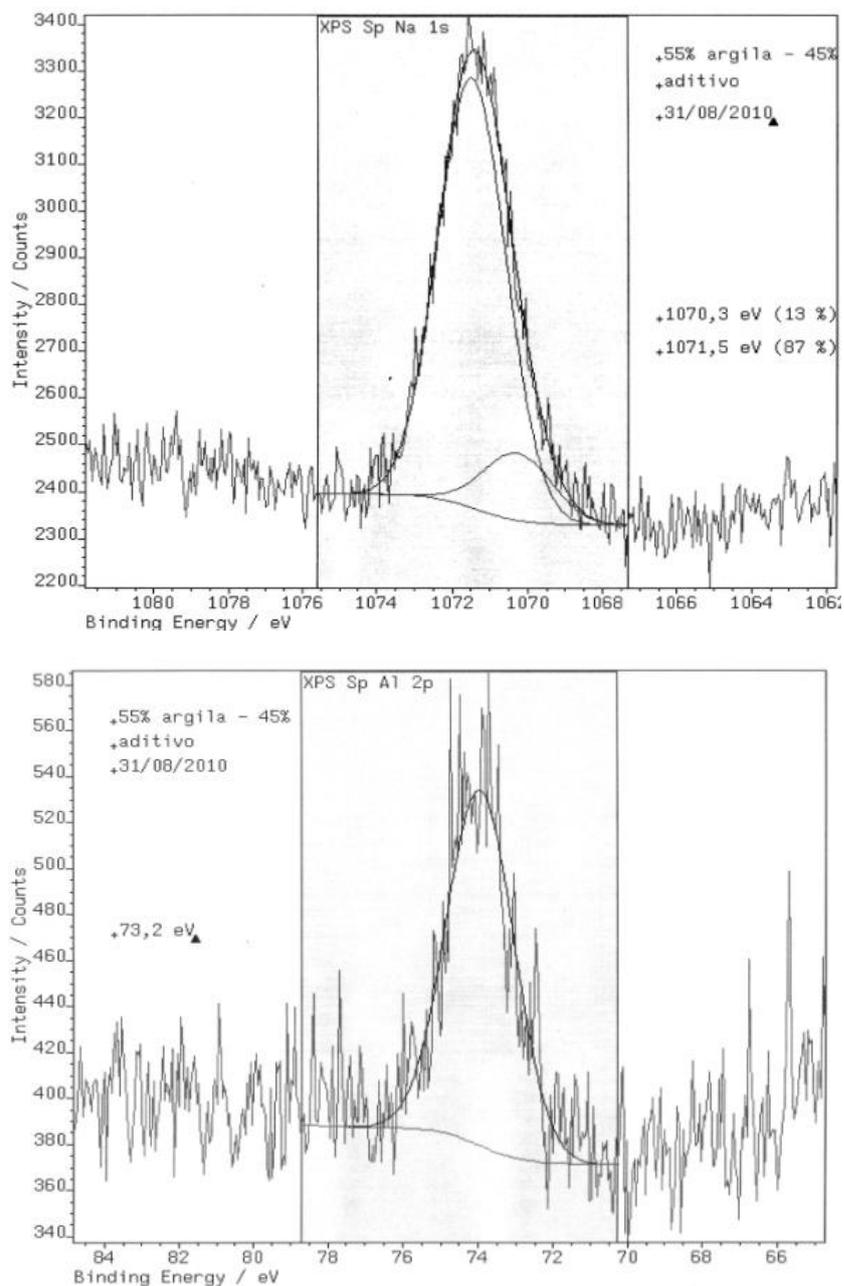


Figura A.5 Espectros de XPS dos elementos químicos sódio e alumínio da composição E2 (45/55).

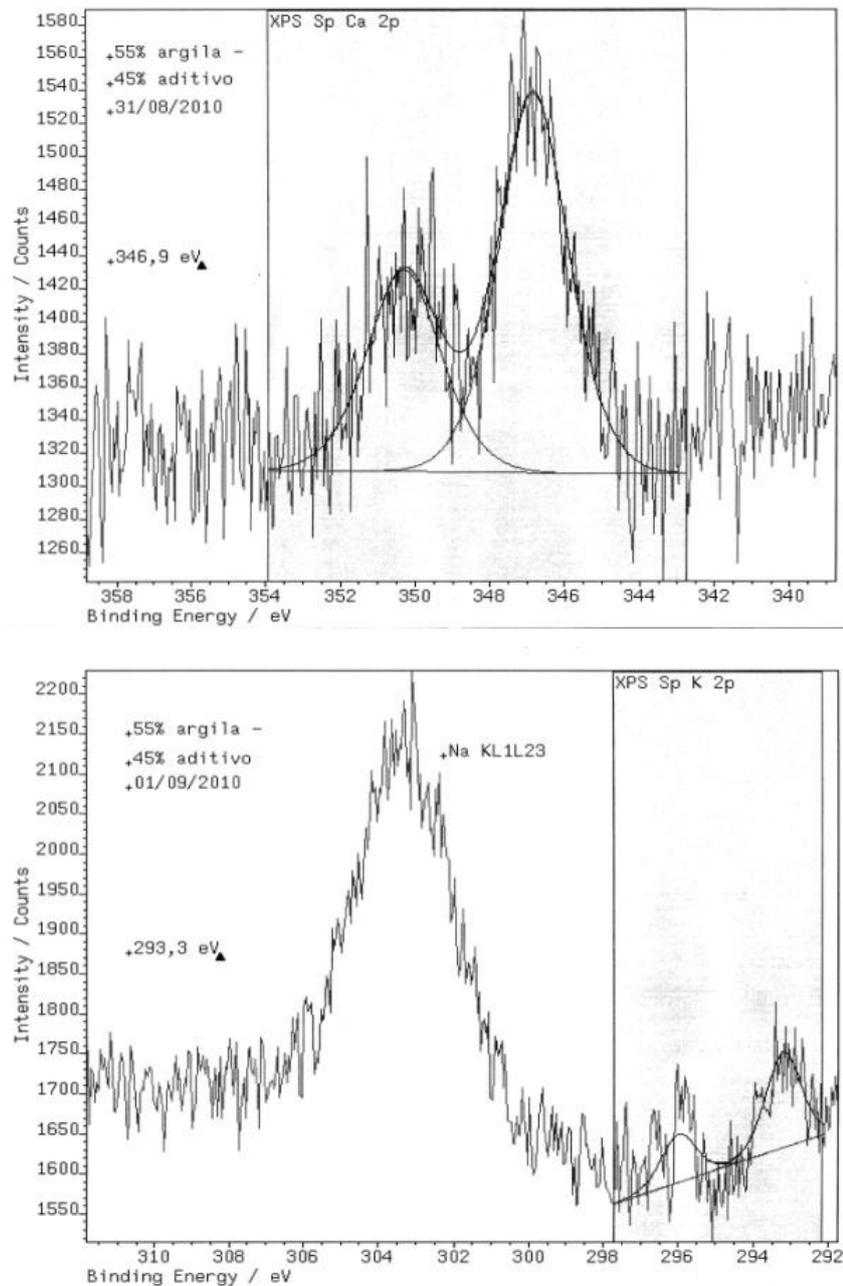


Figura A.6 Espectros de XPS dos elementos químicos cálcio e potássio da composição E2 (45/55).

As possíveis fases associadas à energia de ligação obtida em cada espectro, para cada elemento químico das amostras, estão apresentadas na Tabela A.1.

Tabela A.1 Possíveis fases associadas a energia de ligação de cada elemento químico das amostras analisadas.

Elementos	Fases associadas à energia de ligação	
	E8 (0/100)	E2 (45/55)
Si	Quartzo -SiO <sub>2</sub>	Quartzo -SiO <sub>2</sub>
	Albita - Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	Albita - Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]
	Silicato - Al <sub>2</sub> OSiO <sub>4</sub>	Silicato - Al <sub>2</sub> OSiO <sub>4</sub>
Na	-	-
	Óxido - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al
Al	Silicato - Al <sub>2</sub> OSiO <sub>4</sub>	Óxido - AlO <sub>x</sub> /Al
	Silicato - Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	
K	-	-
Ca	Óxido CaO	Óxido CaO
	Wollastonita CaSiO <sub>3</sub>	Wollastonita CaSiO <sub>3</sub>