

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

**ESTUDO DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO PIGMENTO CERÂMICO  
AZUL ( $V-ZrSiO_4$ ) A PARTIR DE  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  E  $V_2O_5$**

Marcelo Dezena Cabrelon

São Carlos  
2005



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

**ESTUDO DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO PIGMENTO CERÂMICO  
AZUL ( $V-ZrSiO_4$ ) A PARTIR DE  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  E  $V_2O_5$**

Marcelo Dezena Cabrelon

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência  
e Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE  
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr Anselmo Ortega Boschi.

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2005



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

C117er

Cabrelon, Marcelo Dezena.

Estudo da reação de formação do pigmento cerâmico azul ( $V\text{-ZrSiO}_4$ ) a partir de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  / Marcelo Dezena Cabrelon. -- São Carlos : UFSCar, 2005.  
141 p.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Material cerâmico. 2. Pigmentos inorgânicos. 3. DOE.  
4. Revestimento cerâmico. 5. Zirconita. 6. Vanádio. I. Título.

CDD: 620.14 (20<sup>a</sup>)



*“A mente que se abre a uma nova idéia  
jamais retorna ao seu estado original”*

*(Albert Einstein)*



## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho de dissertação aos meus pais José Lindo Cabrelon e Aparecida de Lourdes Dezena Cabrelon e aos meus irmãos Luciano José Dezena Cabrelon e Rogério José Dezena Cabrelon (in memoriam) que tanto me incentivaram, me ajudaram e me guiaram, durante todas etapas de minha vida.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharel em Química pela Universidade Federal de São Carlos (2002), Técnico em Química pelo Instituto Educacional São João da Escócia (1996).



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

**Marcelo Dezena Cabrelon**

---

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 08 DE ABRIL DE 2005.

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. ANSELMO ORTEGA BOSCHI  
ORIENTADOR  
PPG CEM / UFSCar

---

Prof. Dr. MARCIO RAYMUNDO MORELLI  
PPG CEM / UFSCar

---

Dr. JOSÉ OCTÁVIO ARMANI PASCHOAL  
IPEN



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi pela orientação, apoio e ajuda para a elaboração desta dissertação.

Ao Dr. Rodrigo Toginotti Zauberas (Zuba) pela co-orientação, companheirismo, cooperação e auxílio durante todo meu mestrado.

Ao Prof. Dr. Élon Longo, que concedeu a primeira oportunidade de trabalhar na área de cerâmica, como aluno de IC, e que durante todo o mestrado me ajudou e disponibilizou os equipamentos do LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) para caracterizações diversas.

À Cerâmica Delta, na pessoa de Fábio Gomes Melchiades (Didi) pelo apoio técnico fornecido nas caracterizações colorimétricas.

À Colorminas de Santa Catarina, nas pessoas de Sampaio e Michael, pelo apoio e contribuições valiosas durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Laboratório de Caracterizações Estruturais (LCE) pelo auxílio nas caracterizações de microscopia e difratometria de raios X

À Dra. Eliana Rigo (Lica) pela amizade e apoio, fundamentais para meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Aos amigos da Química - UFSCar, turma 98 e agregados, que desde o ingresso na universidade, sempre estiveram presentes em momentos surreais de alegria, tristeza e muita tensão.

Aos amigos do LaRC-BioLab, pelo apoio, pela ótima convivência e amizade que tanto contribuem para o sucesso de um grupo de pesquisa.

Aos amigos do LIEC pelo companheirismo, amizade e apoio.

A CAPES pelo auxílio financeiro concedido.

A PPG-CEM pelo apoio financeiro concedido para participação em diversos congressos e eventos científicos.

A todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste projeto de pesquisa e nesta etapa de minha vida.

Muito Obrigado!



## RESUMO

O presente trabalho visa estudar o processo de síntese de um dos mais importantes pigmentos cerâmicos fabricados pelo método tradicional de mistura de óxidos: o azul turquesa de silicato de zircônio dopado com vanádio. O plano de trabalho proposto foi subdividido em quatro etapas, com objetivos próprios e complementares ao objetivo geral deste trabalho, que é identificar o papel desempenhado pelas principais variáveis envolvidas na reação de síntese do pigmento em questão. Considerando que, a reação de síntese do pigmento azul V-ZrSiO<sub>4</sub> consiste fundamentalmente na síntese da ZrSiO<sub>4</sub> a partir da SiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>, a Parte I estudou os efeitos das características das matérias-primas, do método e condições de mistura e das condições de calcinação sobre a reação de síntese do silicato de zircônio, na qual indicou que o método de mistura atua de forma decisiva no processo em estado sólido de formação da zirconita. A parte II correlacionou os efeitos do teor de dopante inserido na rede cristalina e sua influência na capacidade pigmentante, bem como sua estabilidade em meios vítreos agressivos, que mostrou a saturação do cristal hospedeiro a partir de 7% de dopante utilizado, além da influência ligeiramente prejudicial do tempo e da temperatura de queima na cor final observada. As partes III e IV visaram a estudar a viabilidade de utilização de ferramentas de planejamento estatístico de experimento, nas variáveis estudadas utilizando-se análise tradicional nas partes I e II. Os resultados indicaram um total comprometimento entre as metodologias, na qual as ferramentas estatísticas geraram resultados com maior carga de informações com número mínimo de experimentos.



**STUDY OF THE FORMATION REACTION OF THE TURQUOISE BLUE  
CERAMIC PIGMENT (V-ZrSiO<sub>4</sub>) FROM SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> E V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

**ABSTRACT**

The present work aimed to study the process of synthesis of one of the most important ceramic pigments manufactured by the traditional method of oxide mixture: the turquoise blue of vanadium doped zircon. The plan proposed to this work was subdivided in four stages with own and complementary objectives to the general objective of the work, which is to identify the role played by the main involved variable in the reaction of synthesis of the pigment in question. Considering that, the reaction of synthesis of blue pigment V-ZrSiO<sub>4</sub> consists basically on the synthesis of the ZrSiO<sub>4</sub> from SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>, Part I studied the effect of the characteristics of raw materials, the method and conditions of mixture and the conditions of calcinations on the reaction of synthesis of zirconium silicate, witch indicated that the mixture method acts in decisive way in the process in solid state of zircon formation. Part II correlated the effect of the amount of inserted doped in crystalline lattice and its influence in the strong color capacity of obtained products, as well as its stability in aggressive glass ways, that showed to the saturation of the crystal host from 7% of used, beyond the slightly harmful influence of the time and temperature of burning in the observed final color. Parts III and IV aimed to study the viability of using the tools of statistical planning of experiment, in the studied of the variable using traditional analysis in part I e II. The results indicated a total correlation between the methodologies, in which the statistical tools generated results with bigger load of information with minimum number of experiments.



## PUBLICAÇÕES

- CABRELON, M.D.; ZAUBERAS. R.T.; GUSTALA, F.A., MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Estudio de las mezclas y condiciones de proceso que generan variaciones de tono del pigmento azul de vanadio. In VIII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo e del Pavimento Cerámico – QUALICER, 2004, Castellón, **Proccedings**...Castellón, España, 2004.



## SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xxiii
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Colocação do Problema.....	1
1.2 Justificativa do Trabalho.....	2
1.3 Objetivos.....	3
1.3.1 Objetivo Geral.....	3
1.3.2 Objetivos Específicos.....	3
1.4 Apresentação do Trabalho.....	4
CAPÍTULO 2 REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1 Aspectos da Cor.....	6
2.1.1 Luz e suas interações.....	6
2.1.2 Cor e como medi-la.....	9
2.2 Pigmentos Cerâmicos.....	16
2.2.1 Histórico.....	16
2.2.2 Definição.....	17
2.2.3 Classificação.....	20
2.2.4 Processo de fabricação.....	26
2.2.5 Mineralizadores.....	28
2.2.6 Azul de (V, Zr)SiO <sub>4</sub> .....	29

2.3 Reação em Estado Sólido.....	32
2.4 Planejamento de Experimentos Aplicado ao Estudo do Processo de Fabricação de Pigmentos Cerâmicos.....	36
2.4.1 Planejamento Fatorial $n^k$ .....	38
2.4.2 Planejamento com misturas.....	40

CAPÍTULO 3 DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA DTP DA SÍLICA E DO MÉTODO DE MISTURA NA CINÉTICA DE REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO SILICATO DE ZIRCÔNIO A PARTIR DO $ZrO_2$ E $SiO_2$ .....	41
3.1 Materiais e Métodos.....	41
3.2 Resultados e Discussão.....	45
3.2.1 Propriedades Químicas, Mineralógicas e Físicas das matérias- primas.....	45
3.2.2 Caracterização da Intimidade de Mistura através de MEV.....	51
3.2.3 Caracterização da Influência da DTP da Sílica na Cinética de Reação de Formação da Zirconita através de DRX.....	56
3.2.4 Caracterização da Influência da Temperatura na Cinética de Reação de Formação da Zirconita.....	59
3.2.5 Caracterização da Influência do Método de Mistura na Cinética de Reação de Formação da Zirconita.....	63
3.3 Conclusões Parciais.....	67

CAPÍTULO 4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE AGENTE CROMÓFORO E DAS CARACTERÍSTICAS DE QUEIMA NO DESENVOLVIMENTO DO PIGMENTO AZUL TURQUESA DE $ZrSiO_4$ DOPADO COM VANÁDIO.....	69
4.1 Materiais e Métodos.....	69
4.2 Resultados e Discussão.....	71
4.2.1 Caracterização dos Pigmentos.....	71
4.2.2 Caracterização Colorimétrica no Pó.....	80
4.2.3 Caracterização Colorimétrica em Meio Vítreo.....	84

4.3 Conclusões Parciais.....	89
CAPÍTULO 5 ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA VARIAÇÃO DE TONALIDADE DO PIGMENTO AZUL TURQUESA DE V-ZrSiO <sub>4</sub> , UTILIZANDO-SE PLANEJAMENTO FATORIAL n <sup>k</sup> .....	91
5.1 Materiais e Métodos.....	91
5.2 Resultados e Discussão.....	95
5.3 Conclusões Parciais.....	99
CAPÍTULO 6 ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE MISTURA NA VARIAÇÃO DE TONALIDADE DO PIGMENTO AZUL TURQUESA DE V-ZrSiO <sub>4</sub> , UTILIZANDO-SE PLANEJAMENTO COM MISTURAS.....	101
6.1 Materiais e Métodos.....	101
6.2 Resultados e Discussão.....	105
6.3 Conclusões Parciais.....	114
CAPÍTULO 7 CONCLUSÕES FINAIS.....	115
CAPÍTULO 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	117
CAPÍTULO 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119
APÊNDICE A.....	125
APÊNDICE B.....	131
APÊNDICE C.....	135
APÊNDICE D.....	141



## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Cores espectrais e complementares.....	9
Tabela 2.2 - Pigmentos encontrados na Grécia.....	17
Tabela 2.3 - Principais sistemas de pigmentos cerâmicos.....	18
Tabela 2.4 - Classificação de acordo com a DCMA.....	23
Tabela 3.1 - Análise química dos pós dos óxidos de silício e zircônio.	45
Tabela 3.2 - Fases mineralógicas presentes nos pós de SiO <sub>2</sub> e ZrO <sub>2</sub> ..	46
Tabela 3.3 - Resultados de densidade real dos precursores.....	47
Tabela 3.4 - Resultados de DTP das matérias-primas.....	47
Tabela 3.5 - Resultados de área superficial específica.....	48
Tabela 4.1 - Resultados mineralógicos.....	72
Tabela 4.2 - Fotografias digitais e prováveis estados de oxidação do íon cromóforo.....	78
Tabela 5.1 - Experimentos realizados com as misturas dos precursores.....	94
Tabela 5.2 - Resultados colorimétricos.....	96
Tabela 5.3 - Efeitos dos fatores e das interações.....	97
Tabela 6.1 - Intervalo amostral dos precursores.....	101
Tabela 6.2 - Composições ensaiadas.....	104
Tabela 6.3 - Resultados colorimétricos.....	105
Tabela 6.4 - Resultados estatísticos para função linear simples.....	107
Tabela 6.5 - Resultados estatísticos para função linear com variados termos inversos testados.....	107
Tabela 6.6 - Resultados estatísticos para função quadrática simples..	108
Tabela 6.7 - Coeficientes determinados para a regressão linear com a %SiO <sub>2</sub> como termo inverso.....	108
Tabela 6.8 - Resultados do resíduo gerado entre os resultados teóricos e experimentais.....	109



## ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág.
Figura 2.1	- Representação esquemática das camadas de que são constituídos os revestimentos cerâmicos esmaltados.....	5
Figura 2.2	- Espectro eletromagnético.....	7
Figura 2.3	- Diversos meios de interação da luz com a matéria.....	8
Figura 2.4	- Representação em a) do olho humano e b) da retina com os cones e os bastonetes.....	10
Figura 2.5	- Curva espectral de cada tipo de cone.....	11
Figura 2.6	- Efeitos do tipo de iluminante na cor de um objeto: a) luz do dia; b) luz incandescente; e c) luz fluorescente.	12
Figura 2.7	- Espaço colorimétrico CIEYxy	13
Figura 2.8	- Espaço colorimétrico CIELab	15
Figura 2.9	- Atuação das partículas do pigmento na matriz vítrea.	19
Figura 2.10	- Subdivisão dos pigmentos de acordo com a origem...	20
Figura 2.11	- Mecanismo de inclusão característica do pigmento $Cd(S_x, Se_{1-x})$ em $ZrSiO_4$ .....	21
Figura 2.12	- Mecanismo de inclusão característica do pigmento $Fe_2O_3$ em $ZrSiO_4$ .....	22
Figura 2.13	- Micrografia exemplificando uma mistura de matérias-primas, do pigmento amarelo de $ZrSiO_4$ -Pr, mostrando em (b): $Pr_6O_{11}$ , (c) $ZrO_2$ , (d) $SiO_2$ , (e) mineralizador.....	26
Figura 2.14	- Fluxo da síntese industrial de pigmentos cerâmicos...	28
Figura 2.15	- Estrutura cristalina do silicato de zircônio.....	31
Figura 2.16	- Mecanismo de reação para a formação do espinélio $AB_2O_4$ pela reação em estado sólido entre AO e $B_2O_3$ .....	33
Figura 2.17	- Mecanismo de reação para a formação do espinélio	36

	AB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pela reação em estado sólido entre AO e B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	
Figura 2.18	- Exemplo de experimento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	39
Figura 3.1	- Fluxograma de desenvolvimento da parte I.....	41
Figura 3.2	- Diagrama de fases entre ZrO <sub>2</sub> e SiO <sub>2</sub> .....	43
Figura 3.3	- Ciclo de queima utilizado .....	44
Figura 3.4	- Difractogramas de raios X dos pós dos precursores: a) óxido de zircônio, b) óxido de silício.....	46
Figura 3.5	- Resultados de DTP das amostras: a) óxido de zircônio, b) óxidos de silícios.....	48
Figura 3.6	- Micrografias do óxido de zircônio em dois aumentos – 5 e 20 mil vezes.....	49
Figura 3.7	- Micrografias dos pós-precursores de óxido de silício nas quatro frações: a) SiO <sub>2</sub> 1, b) SiO <sub>2</sub> 2, c) SiO <sub>2</sub> 3 e d) SiO <sub>2</sub> 4, dois aumentos: 500 e 2000 vezes.....	50
Figura 3.8	- Micrografias em BSE com aumento de 1000X da amostra SiO <sub>2</sub> 1, misturadas pelos métodos a)MM1X, b)MM5X e c)MB <sub>a seco</sub> .....	52
Figura 3.9	- Micrografias em BSE com aumento de 1000X da amostra SiO <sub>2</sub> 2, misturadas pelos métodos a) MM1X, b) MM5X e c) MB <sub>a seco</sub> . .....	54
Figura 3.10	- Micrografias em BSE com aumento de 1000X da amostra SiO <sub>2</sub> 3, misturadas pelos métodos a) MM1X, b) MM5X e c) MB <sub>a seco</sub> .....	55
Figura 3.11	- Micrografias em BSE com aumento de 1000X da amostra SiO <sub>2</sub> 4, misturadas pelos métodos a) MM1X, b) MM5X e c) MB <sub>a seco</sub> .....	56
Figura 3.12	- Resultados de DRX para diferentes DTP de sílica (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita (b) para a amostra MM1X calcinada a 1400°C por 3 horas.....	57

Figura 3.13	- Resultados de DRX para diferentes DTP de sílica (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita (b) para a amostra MM5X calcinada a 1400°C por 3 horas.....	58
Figura 3.14	- Resultados de DRX para diferentes DTP de sílica (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita (b) para a amostra MB calcinada a 1400°C por 3 horas.....	59
Figura 3.15	- Resultados de DRX para diferentes temperaturas (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita (b) para a amostra com SiO <sub>2</sub> 1 misturados por Moinho de Bolas (MB).....	60
Figura 3.16	- Resultados de DRX para diferentes temperaturas (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita (b) para a amostra com SiO <sub>2</sub> 2 misturados por Moinho de Bolas (MB).....	61
Figura 3.17	- Resultados de DRX para diferentes temperaturas (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita (b) para a amostra com SiO <sub>2</sub> 3 misturados por Moinho de Bolas (MB).....	62
Figura 3.18	- Resultados de DRX para diferentes temperaturas (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita (b) para a amostra com SiO <sub>2</sub> 4 misturados por Moinho de Bolas (MB).....	62
Figura 3.19	- Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizado (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita (b) para a amostra com SiO <sub>2</sub> 1 calcinado a 1200°C por 3 horas.....	64
Figura 3.20	- Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizado (a) com respectiva evolução da	65

	área do pico principal da zirconita (b) para a amostra com SiO <sub>2</sub> 1 calcinado a 1300°C por 3 horas.....	
Figura 3.21	- Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizado (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita (b) para a amostra com SiO <sub>2</sub> 1 calcinado a 1400°C por 3 horas.....	66
Figura 3.22	- Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizado (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita (b) para a amostra com SiO <sub>2</sub> 1 calcinado a 1500°C por 3 horas.....	66
Figura 4.1	- Fluxograma de desenvolvimento da parte II.....	70
Figura 4.2	- Resultados de DRX variando-se a temperatura para amostras com 4% de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> para duas temperaturas de patamar: a) 1 hora e b) 3 horas.....	73
Figura 4.3	- Resultados de DRX variando-se o tempo de patamar para amostra com 4% de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> calcinada a 1000°C...	74
Figura 4.4	- Resultados de DRX variando-se o teor de dopante para três condições reacionais: a) 900°C/1h, b) 900°C/3h e c) 1000°C/1h.....	75
Figura 4.5	- Resultados de XANES variando-se a temperatura de queima: a) 900°C/1h, b) 900°C/3h e c) 1000°C/1h. em detalhe aumento da região do pico principal.....	76
Figura 4.6	- Espaço colorimétrico CIELab.....	80
Figura 4.7	- Resultados colorimétricos do parâmetro b* medindo-se diretamente no pó, variando-se a temperatura de queima para as amostras com 4, 7 e 10% de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em dois patamares de queima: a) 1 h e b) 3 horas.....	81
Figura 4.8	- Resultados colorimétricos do parâmetro b* medido diretamente no pó, variando-se o tempo de patamar de queima para as amostras com a 900, 1000 e 1100°C em três teores de dopante: a) 4, b) 7 e c) 10%.....	82

Figura 4.9	- Resultados colorimétricos do parâmetro $b^*$ medido diretamente no pó, variando-se o teor de dopante para as amostras com 900, 1000 e 1100°C em dois patamares de queima: a) 1 hora e b) 3 horas.....	83
Figura 4.10	- Resultados colorimétricos do parâmetro $b^*$ medido quando inserido em meio vítreo, variando-se a temperatura de queima para as amostras com 4, 7 e 10% de $V_2O_5$ em dois patamares de queima: a) 1 h e b) 3 horas.....	85
Figura 4.11	- Resultados colorimétricos do parâmetro $b^*$ medido quando inserido em meio vítreo, variando-se o tempo de patamar de queima para as amostras a 900, 1000 e 1100°C em três teores de dopante: a) 4, b) 7 e c) 10%.....	86
Figura 4.12	- Resultados colorimétricos do parâmetro $b^*$ medido quando inserido em meio vítreo, variando-se o teor de dopante para as amostras a 900, 1000 e 1100°C em dois patamares de queima: a) 1 h e b) 3 horas.....	86
Figura 4.13	- Resultados colorimétricos de $\Delta E$ para os pigmentos desenvolvidos calcinados em a) 1 horas b) 3 horas de patamar.....	87
Figura 5.1	- Fluxograma de desenvolvimento da parte III.....	92
Figura 5.2	- Representação gráfica dos experimentos realizados com metodologia $2^4$ .....	93
Figura 6.1	- Fluxograma de desenvolvimento da parte IV.....	102
Figura 6.2	- Espaço amostral do sistema com 18% de mineralizador.....	103
Figura 6.3	- Espaço amostral do sistema com 28% de mineralizador.....	103
Figura 6.4	- Variação de $\Delta E$ e respectivas linhas de contorno	110

para composição com 18% de mineralizador.....

Figura 6.5	-	Variação de $\Delta E$ e respectivas linhas de contorno ara composição com 23% de mineralizador.....	112
Figura 6.6	-	Variação de $\Delta E$ e respectivas linhas de contorno para composição com 28% de mineralizador.....	113

**SÍMBOLOS E ABREVIACÕES**

BSE	Base Scattered Electron
c	Velocidade da luz no vácuo – $2,997925 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
DCMA	Dry Color Manufacturer's Assn
DOE	Design of Experiments
DRX	Difração de Raios X
DTP	Distribuição de Tamanho de Partículas
E	Energia do fóton / J
E <sub>a</sub>	Energia de ativação
h	Constante de Planck – $6,62559 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
k	Constante de reação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MM1X	Mistura em Moinho de Martelos por 1 vez
MM5X	Mistura em Moinho de Martelos por 5 vezes
MB <sub>a seco</sub>	Mistura em Moinho de Bolas a seco
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
Zirconita	Silicato de Zircônio
Zircônia	Óxido de Zircônio
XANES	X Ray Absorption Near-Edge Structure
ΔE	Varição colorimétrica total
v	Frequência / Hz
λ	Comprimento de onda / nm
% g	Porcentagem em massa







## **CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO**

### **1.1 COLOCAÇÃO DO PROBLEMA**

A variação de tonalidade de uma peça para outra é um dos maiores e mais frequentes problemas da indústria de revestimentos cerâmicos. Além de prejudicar a qualidade dos produtos, a variação de tonalidade aumenta os custos de gerenciamento de estoques, ou seja, prejudica duplamente a competitividade dos produtos. As causas da variação da tonalidade podem ser subdivididas em três grupos: a) relativas ao processo de preparação das tintas; b) relativas às condições de aplicação; e c) relativas às características dos próprios pigmentos utilizados [1].

Procurando minimizar esse problema, diversos estudos foram desenvolvidos nos últimos anos. Parte considerável desses estudos enfocou os dois primeiros aspectos, preparação de tintas e aplicação, e resultaram em novos equipamentos e consideráveis avanços. No que se refere ao terceiro aspecto, características dos pigmentos, a grande maioria dos esforços foi direcionada para o desenvolvimento de novas técnicas que permitissem melhoria da qualidade dos corantes cerâmicos. Essas técnicas, entretanto, principalmente por causa dos custos relativamente elevados, à falta de infraestrutura adequada das empresas, às dificuldades em se fazer o “*scale up*” dos processos originalmente desenvolvidos em laboratórios e a acirrada competição que força a prática da política de preços baixos, não foram implementadas nas empresas responsáveis pela produção de pigmentos para os revestimentos cerâmicos no Brasil. Assim sendo, atualmente, no Brasil, nenhum fabricante de pigmentos para revestimentos cerâmicos se utiliza desses novos métodos e as perspectivas são de que não vão utilizá-los a curto e médio prazo. Dessa forma, as possibilidades da minimização da variação de tonalidade nos revestimentos cerâmicos brasileiros, através da melhoria da qualidade dos pigmentos, infelizmente, está longe de poder vir a ser uma realidade. Para agravar ainda mais esse quadro, não se tem notícia de estudos, no Brasil, que visem aprimorar o chamado método tradicional de

síntese de pigmentos cerâmicos, utilizado por todos os fabricantes atuando no país. Por outro lado, os estudos encontrados na literatura internacional são praticamente todos focados em processos que só são viáveis para produtos que alcancem valor de mercado consideravelmente superior ao dos produtos brasileiros.

Resumidamente pode-se dizer que a falta de um domínio mais sólido dos aspectos fundamentais que regem o chamado método tradicional de síntese dificulta o aprimoramento dos pigmentos produzidos no país e, conseqüentemente, dos revestimentos cerâmicos brasileiros.

## **1.2 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO**

O Brasil é hoje o quarto maior produtor mundial de revestimentos cerâmicos e o quinto maior exportador, tendo o segundo maior mercado consumidor do mundo, atrás somente da China, e o nível de importação desse tipo de produto é insignificante. Além disso, o Brasil possui uma capacidade instalada consideravelmente maior que sua produção atual e condição para aumentá-la, rapidamente, caso seja necessário. Nesse contexto há ainda de se considerar que o Brasil possui hoje um déficit habitacional considerável o que, em se dando as condições necessárias, representará um crescimento significativo do mercado interno para os materiais de construção. Além disso, nos últimos anos, as exportações brasileiras aumentaram consideravelmente e, tendo em vista as medidas de incentivo às exportações, deverão continuar crescendo nos próximos anos.

Em suma, a indústria brasileira de revestimentos cerâmicos ocupa hoje papel de destaque no cenário nacional e internacional e as perspectivas desse setor da economia para o futuro são muito boas. Entretanto, para continuar dominando o mercado interno e aumentar a participação no mercado internacional os produtos brasileiros precisam melhorar continuamente sua qualidade. Dentre os fatores utilizados para quantificar a qualidade dos revestimentos cerâmicos um dos mais importantes é o “design” e, dentro dele, a constância das cores. Sob essa ótica um dos maiores desafios dos fabricantes de revestimentos cerâmicos é produzir quantidades muito grandes

de peças praticamente idênticas a um custo relativamente baixo. Nesse contexto pode-se dizer que a chamada “variação de tonalidade” é um dos mais graves e freqüentes problemas enfrentados pelos fabricantes de revestimentos cerâmicos. Nesse sentido é que o objetivo do presente trabalho se justifica, pois representa uma contribuição compatível com a realidade dos coloríficos brasileiros e dos fabricantes de revestimentos cerâmicos que consomem seus produtos.

### **1.3 OBJETIVOS**

#### **1.3.1 Objetivo Geral**

Dentro do contexto anteriormente apresentado, o objetivo geral deste trabalho é contribuir para a melhoria da qualidade dos revestimentos cerâmicos brasileiros, através da minimização da variação das características dos pigmentos inorgânicos produzidos pelo método tradicional.

#### **1.3.2 Objetivos Específicos**

1. Estudar os efeitos das características das matérias-primas, do método e condições de mistura e das condições de calcinação sobre a reação de síntese do  $ZrSiO_4$  a partir de  $SiO_2$  e  $ZrO_2$ ;
2. Estudar os efeitos do teor de vanádio adicionado sobre a reação de síntese do  $ZrSiO_4$  à partir de  $SiO_2$  e  $ZrO_2$  e as características do pigmento;
3. Aplicar metodologia de planejamento estatístico fatorial  $n^k$  para o estudo das variáveis de processo de produção do pigmento azul turquesa de vanádio; e
4. Estudar a viabilidade de aplicação da ferramenta de planejamento estatístico de experimentos com misturas, para o estudo de formulação do pigmento azul turquesa de vanádio.

## 1.4 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho de dissertação tem início com uma revisão da literatura e estudo teórico dos pontos mais relevantes (capítulo 2), necessários para o bom entendimento dos fenômenos. Ele se estende desde teorias de formação de cor, princípios gerais de cor, luz e métodos colorimétricos, passando pelos aspectos relacionados ao processo de fabricação de pigmentos cerâmicos e das reações em estado sólido envolvidas, até aspectos teóricos de planejamento de experimentos.

O trabalho experimental se estende pelos capítulos de 3 a 6, cada qual com objetivos definidos e complementares com a meta final, com suas metodologias, resultados, discussões e conclusões parciais.

No capítulo 3, tem-se o estudo da influência da DTP do óxido de silício, do método de mistura e da temperatura de calcinação na cinética de reação de formação da zirconita ( $ZrSiO_4$ ).

No capítulo 4, busca-se estudar a influência do teor de agente cromóforo  $V_2O_5$  na formação do pigmento azul turquesa de silicato de zircônio e vanádio, levando-se em consideração os resultados expostos no capítulo 3.

No capítulo 5, estuda-se a aplicabilidade de planejamento fatorial  $n^k$  para o estudo de variáveis de processo. No capítulo 6, aplicam-se técnicas estatísticas de planejamento com misturas, buscando-se modelar uma área de formulação para o pigmento azul turquesa de vanádio.

No capítulo 7, apresentam-se as conclusões finais, fazendo-se um apanhado geral dos resultados obtidos e a relevância de cada um para o cumprimento dos objetivos propostos.

No capítulo 8, discute-se a continuação de etapas que não puderam ser abordadas neste projeto de dissertação e que são de extrema importância, deixando-as como sugestões para trabalhos futuros.

No capítulo 9, apresentam-se as referências bibliográficas utilizadas durante todas as etapas do desenvolvimento deste projeto de dissertação.

## CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CONCEITOS FUNDAMENTAIS

A confecção de revestimentos cerâmicos produz um produto composto por três camadas (como ilustra a Figura 2.1):

1. Suporte ou base – constituinte estrutural e grande responsável pela resistência mecânica do piso;
2. Engobe – tem a principal função de esconder o corpo escuro do suporte, facilitando a decoração, além de possuir características técnicas intermediárias entre o suporte e o esmalte;
3. Esmalte – camada vítrea responsável pela resistência ao manchamento e ataque químico, sendo o local que engloba os processos decorativos.

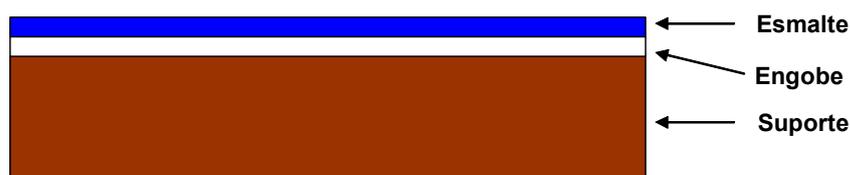


Figura 2.1 Representação esquemática das camadas de que são constituídos os revestimentos cerâmicos esmaltados.

Conferir cor a uma matriz vítrea está relacionado à decoração (“design”) da camada de esmalte. No que se refere à camada de esmaltes dos revestimentos cerâmicos, existem basicamente três métodos para se desenvolver cores em uma matriz vítrea [4]:

1. Adição de íons de transição ao vidro: Durante a queima os íons de transição se dissolvem e passam a fazer parte da matriz vítrea, conferindo a esta sua coloração. Este método raramente é empregado em revestimentos cerâmicos, por ser difícil de se controlar a intensidade e a pureza das cores;
2. Precipitação de cristais na matriz vítrea: Alguns óxidos, como o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZrO}_2$ , se dissolvem em até algumas porcentagens em peso no material vítreo a temperaturas elevadas e, com a redução da solubilidade durante

o resfriamento, ocorre a precipitação. Esse método é muito utilizado para a opacificação de materiais vítreos quando se quer obter um material branco e opaco. Para outras cores, entretanto, esse método não permite o controle necessário para assegurar resultados reprodutíveis e, portanto, é raramente utilizado; e

3. Cristais coloridos insolúveis dispersos na matriz vítrea: Nesses casos a cor dos cristais é conferida à matriz vítrea transparente. Este método é o mais utilizado para colorir esmaltes empregados no recobrimento de peças cerâmicas. A maioria dos cristais utilizados são óxidos por causa de sua estabilidade em vidros de silicatos fundidos. Dentro deste grupo encontram-se os **pigmentos cerâmicos**.

## 2.1 ASPECTOS DA COR

### 2.1.1 Luz e suas interações

Luz pode ser definida como uma radiação eletromagnética, isto é, um campo eletromagnético que se propaga no espaço e tempo, no vácuo e nos materiais, com uma velocidade que depende da natureza do meio pelo qual ele atravessa. Em particular a luz, como radiação eletromagnética, apresenta duas naturezas: partícula e onda. Muitas propriedades da luz são descritas mais convenientemente por meio clássico de uma onda senoidal, com parâmetros como: comprimento de onda, frequência, velocidade e amplitude. Tais parâmetros se correlacionam na equação 2.1[5]:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

Em que:

h = Constante de Planck;

$\nu$  = Frequência;

$\lambda$  = Comprimento de onda;

c = Velocidade da luz no vácuo; e

E = Energia do fóton.

O espectro eletromagnético indicado na Figura 2.2 mostra que a luz incidente apresenta uma faixa de regiões que se estende desde os raios gama, contendo baixos comprimentos de onda e altas energias, até as ondas de rádio que apresentam altos comprimentos de onda e baixa energia. Dentro deste espectro, existe uma região, à qual o olho humano é sensível, que denomina-se *Região do Visível*. Localiza-se entre os comprimentos de onda de 380 a 760 nm, que compreende desde o violeta até o vermelho.

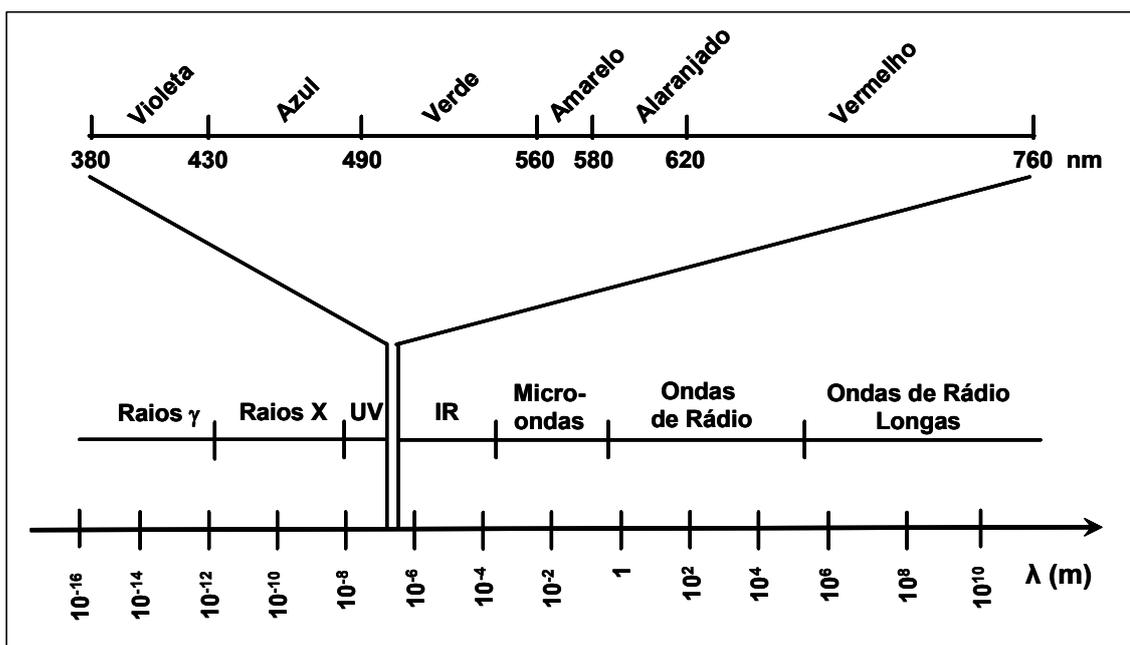


Figura 2.2 Espectro eletromagnético [6]

Os atributos da aparência dos objetos estão relacionados à forma na qual cada objeto modifica a luz que incide sobre ele. Os principais processos que podem ocorrer quando a luz incide sobre um objeto não metálico podem ser quatro (Figura 2.3):

- Reflexão especular na primeira superfície do objeto, associada diretamente ao brilho;
- Absorção no material, principal característica associada à cor;
- Dispersão no material, relacionada à reflexão difusa; e
- Transmissão regular através do objeto, se este for no mínimo transparente.

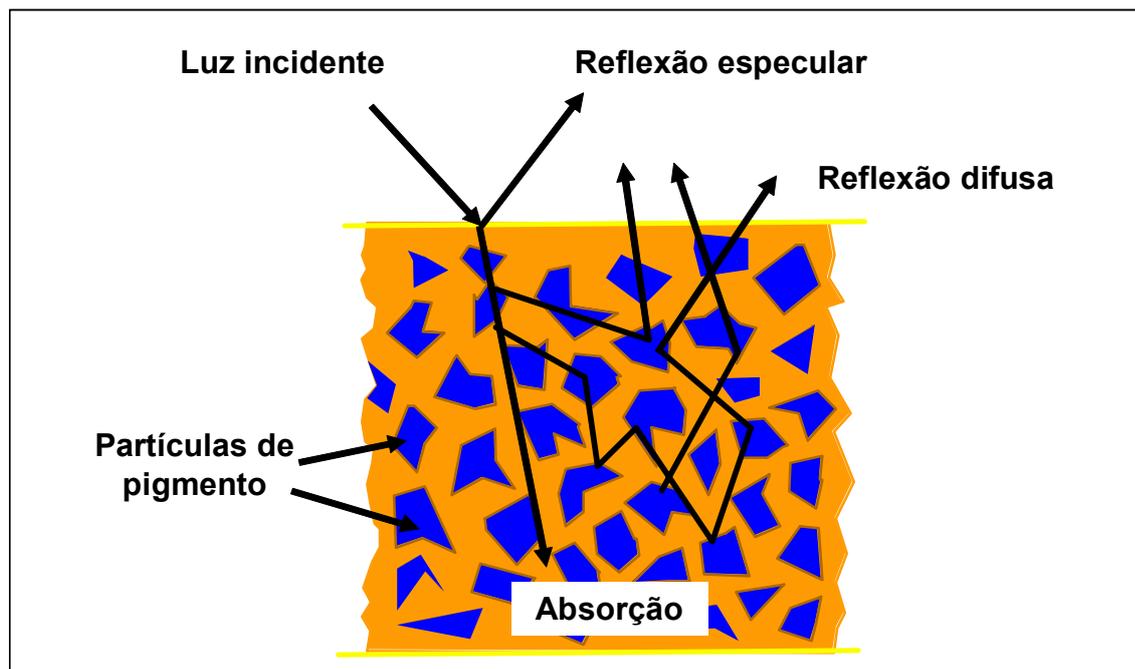


Figura 2.3 Diversos meios de interação da luz com a matéria [7]

Para exemplificar os fenômenos descritos toma-se a dispersão heterogênea de pigmentos em uma matriz vítrea.

Quando uma luz incide sobre uma superfície de um vidro, uma parte é refletida e não penetra no objeto. A proporção de reflexão é função da regularidade da superfície, do índice de refração do material e do ângulo de incidência e é conhecida como reflexão especular. Por ter por obter o mesmo ângulo da luz refletida em sentido contrário, é responsável pelo brilho do material.

A luz que penetra no interior do material encontra as partículas de pigmentos tendo uma parte refletida em direções diversas, chamada reflexão difusa, que é responsável pela difusão da luz e não pela cor observada.

A outra fração de luz que não foi “perdida” por reflexão difusa, atua no fenômeno da absorção nas partículas dos pigmentos. Esse fenômeno é o responsável pela cor observada, através da emissão do comprimento de onda complementar ao que foi seletivamente absorvido. Na Tabela 2.1 tem-se a correlação entre a luz absorvida e a complementar observada.

Tabela 2.1 Cores espectrais e complementares [9]

$\lambda$ (nm)	Cor Absorvida	Cor Observada
420 – 380	Amarelo-verde	Vermelho-violeta
440 – 420	Amarelo	Anil
480 – 440	Laranja	Azul
500 – 480	Vermelho	Azul-verde
560 – 500	Púrpura	Verde
580 – 560	Violeta-violeta	Amarelo-verde
610 – 580	Anil	Amarelo
650 – 610	Azul	Laranja
780 – 650	Azul-verde	Vermelho

### 2.1.2 Cor e como medi-la

A cor não é uma característica absoluta de um objeto, mas sim uma percepção humana definida como uma sensação. Cada indivíduo tem uma percepção própria de um determinado objeto e isso depende de aspectos físicos, fisiológicos e psicológicos, ou seja, é um fenômeno “Psicobiofísico” [9,10].

Do ponto de vista fisiológico, a cor é a transformação da luz, que colide com o olho, na forma de um impulso elétrico, que chega ao cérebro. Quando atinge os olhos, em particular a córnea, a luz é direcionada à retina, na qual situam-se dois tipos de células com características fotossensíveis: os cones e os bastonetes (Figura 2.4). Estas células têm a função de transformar o impulso elétrico recebido na forma de luz, em energia química, que pelos nervos ópticos transmitem as informações que são decodificadas pelo cérebro, originando a percepção visual.

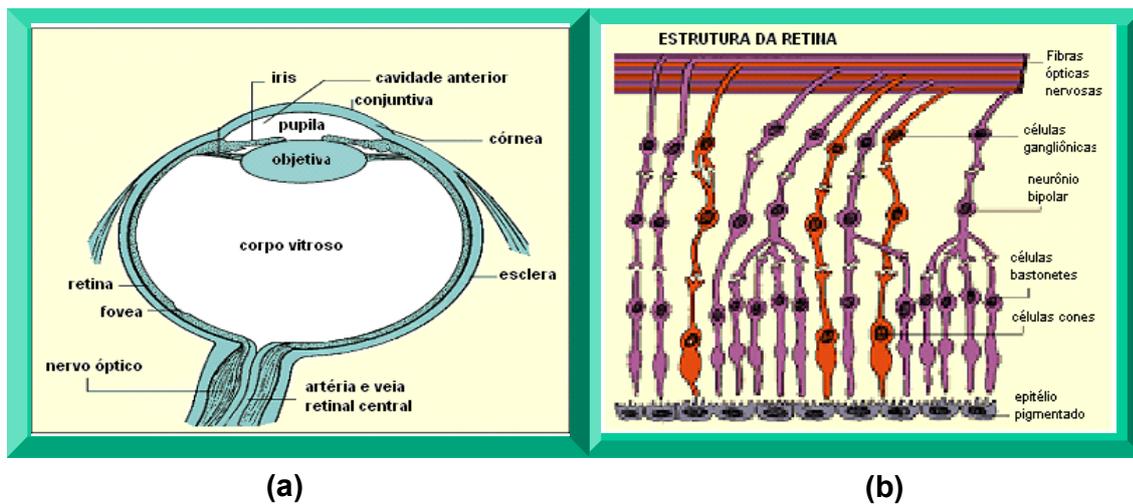


Figura 2.4 Representação em a) do olho humano e b) da retina com os cones e os bastonetes [9,10]

Os bastonetes são responsáveis pela visão noturna, isto é, pela percepção de claro e escuro, na ausência de luminosidade, pois não funcionam em alto nível de energia. Não conseguem detectar cores, e só percebem o preto e o branco.

Já os cones, são responsáveis pela visão diurna, isto é, pela percepção das cores, e não funcionam, ao contrário dos bastonetes, em níveis de energia baixos. Existem três tipos de cones e cada um é responsável pela percepção de um certo espectro dentro da região do visível (Figura 2.5), através da síntese de um pigmento característico:

- $\alpha$  - cones sensíveis ao azul (445 nm): sintetizam o pigmento cianolase;
- $\beta$  - cones sensíveis ao verde (540 nm): sintetizam o pigmento clorolase; e
- $\gamma$  - cones sensíveis ao vermelho (580 nm): sintetizam o pigmento critolase.

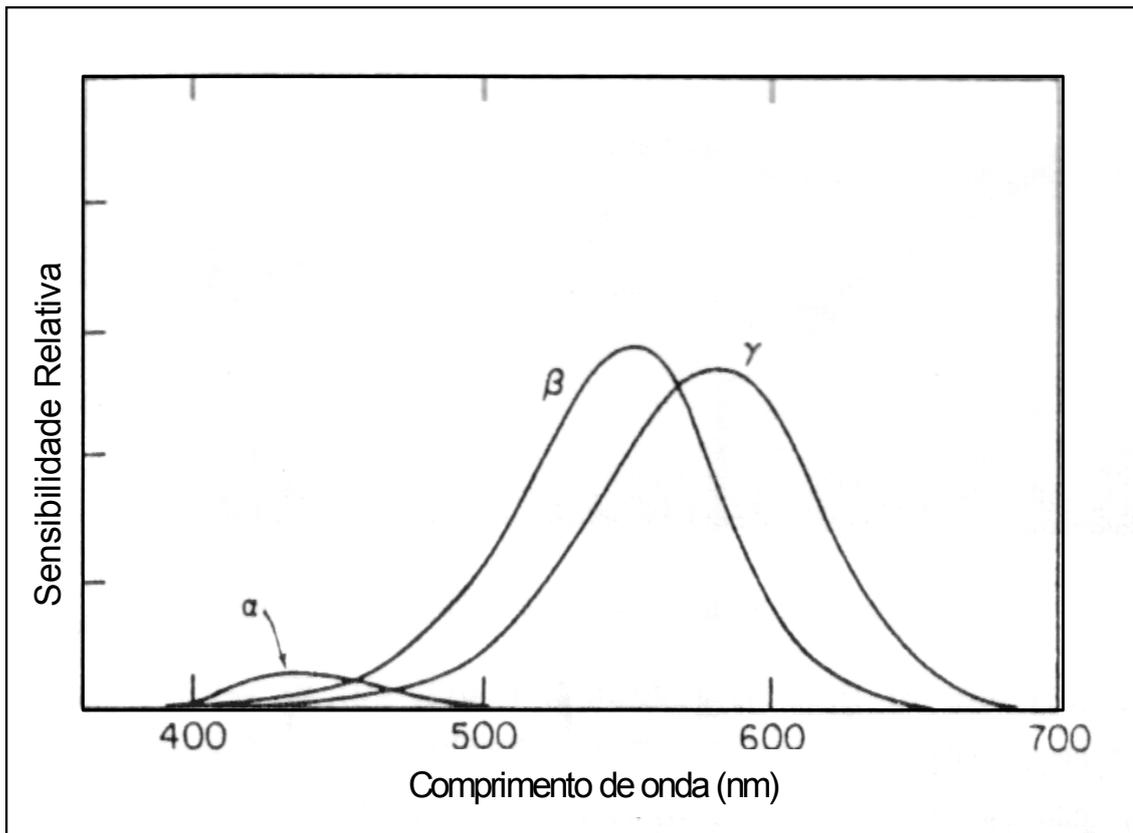


Figura 2.5 Curva espectral de cada tipo de cone [11]

A percepção das cores se dá através da interação de três fatores: a fonte de luz, o objeto e o observador. Assim, para se obter uma variação cromática, é necessário alterar um desses fatores. Um exemplo clássico desse tipo de variação é o que chamado *metamerismo*, que é a variação de cor de um objeto com a variação do tipo de iluminante, ou seja, fontes de luz diferentes fazem com que a cor de um objeto seja diferente. Isto porque o percentual de luz refletida por um objeto é função da distribuição espectral do iluminante. Esse fenômeno está bem claro na Figura 2.6, na qual mostra-se a variação de cor de um objeto em diferentes tipos de fontes de luz.

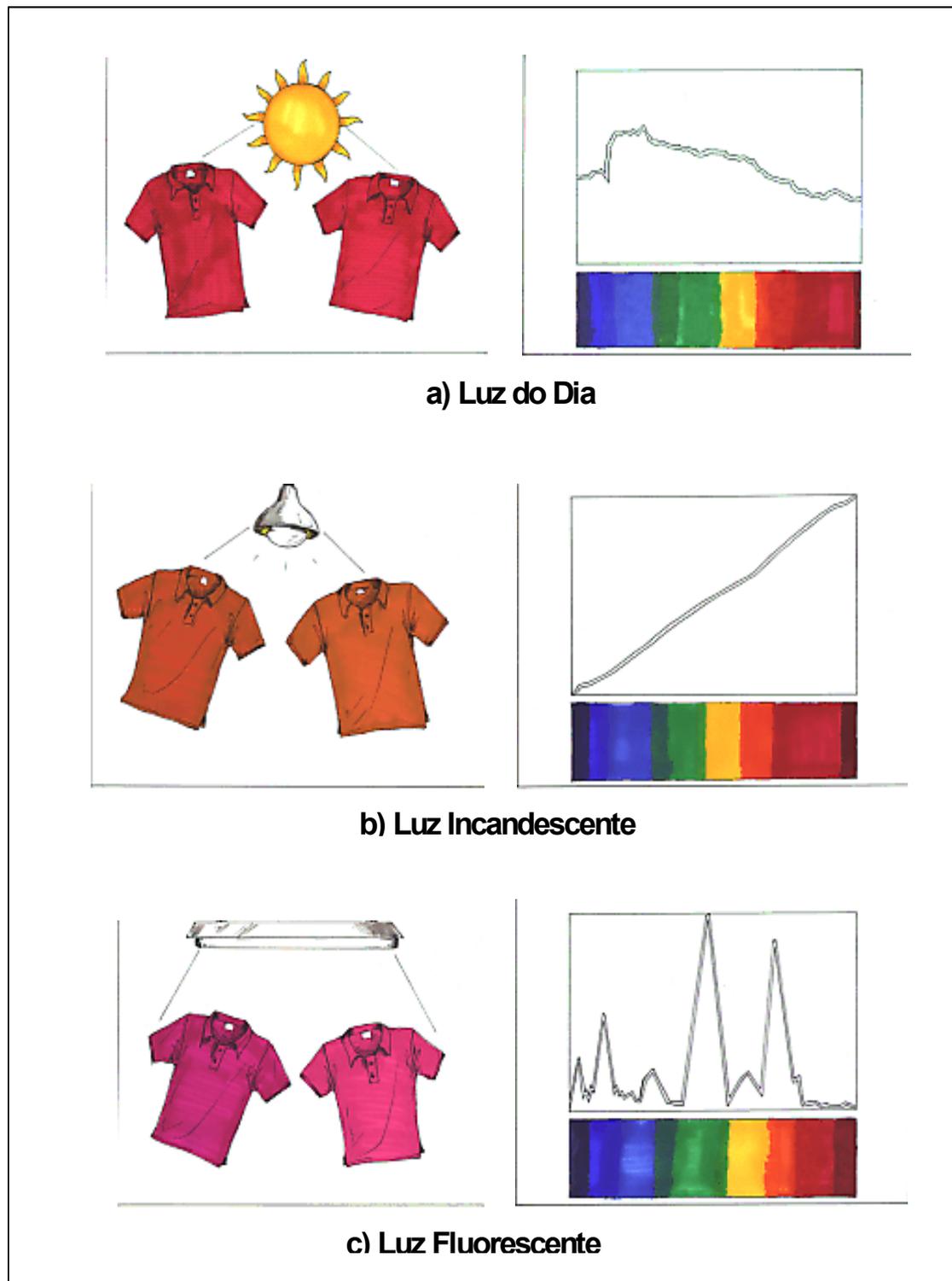


Figura 2.6 Efeitos do tipo de iluminante na cor de um objeto: a) luz do dia; b) luz incandescente e c) luz fluorescente [12]

Ao longo dos anos ficou claro que são necessários três parâmetros para se caracterizar uma cor: tonalidade, luminosidade e saturação.

Tonalidade: é o atributo pelo qual se identifica a cor percebida em cada faixa de comprimento de onda do espectro visível, isto é, ela define se a cor em estudo é o violeta, verde, etc.

Intensidade Luminosa: descreve a luminosidade da cor, ou seja, se é mais clara ou mais escura. A claridade da cor está associada à sensação produzida por uma superfície dessa cor quando iluminada por uma luz branca de intensidade constante. Uma cor clara apresenta uma sensação intensa, portanto, a luminosidade é alta. Já uma cor escura apresenta uma sensação fraca e, portanto, baixa luminosidade.

Saturação: é o atributo que mede a intensidade, saturação ou pureza da cor. Quanto mais “viva” for a cor, maior a sua saturação. Ao contrário, quanto mais clara (tendendo ao branco, como rosa e verde claro, etc.), menor é a saturação da cor.

Essas três características são as fundamentais para se quantificar e caracterizar a cor, transformando cores (relativos) em número (exatos), separando aspectos relativos, inerentes ao olho humano, que, como dito anteriormente, atuam de forma psicobiofisiológica.

A partir destes três fatores, o CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*, ou seja, Comissão Internacional de Iluminação) estabeleceu o conceito de espaços colorimétricos, que compreende um plano ou espaço tendo cada ponto dentro desta região corresponde a uma cor.

O primeiro espaço colorimétrico desenvolvido foi o CIEYxy em 1931, que é representado por um espaço bidimensional (Figura 2.7). A cor observada é calculada a partir da intensidade relativa dos comprimentos de onda correspondentes às cores vermelho(x), verde (y) e azul (z). A linha de contorno do diagrama representa todas as tonalidades e o grau de saturação aumenta do centro para as bordas. A proximidade entre as cores, pelo fato do espaço não ser uniforme, dificulta a utilização deste tipo de método.

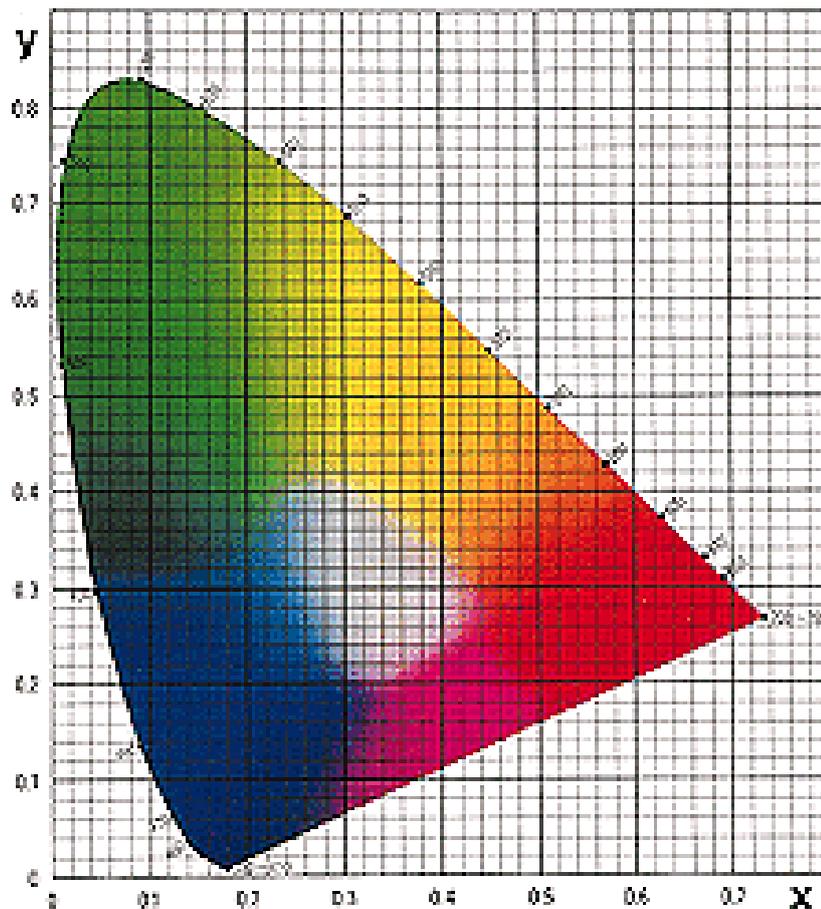


Figura 2.7 Espaço colorimétrico CIEYxy

Em 1976 desenvolveu-se o espaço colorimétrico CIELab, que é até hoje o mais utilizado. Ele se baseia em um espaço uniforme compreendido em uma esfera, mostrado na Figura 2.8. O espaço dispõe de 3 eixos, dois representam as variações colorimétricas e o terceiro representa o grau de luminosidade. Estas coordenadas representam:

- Parâmetro  $L^*$ : indica o grau de luminosidade e pode variar de entre 0 (preto) e 100 (branco);
- Parâmetro  $a^*$ : varia de valores negativos  $-a^*$  (verde) e valores positivos  $+a^*$  (vermelho); e
- Parâmetro  $b^*$ : varia de valores negativos  $-b^*$  (azul) e valores positivos  $+b^*$  (amarelo).

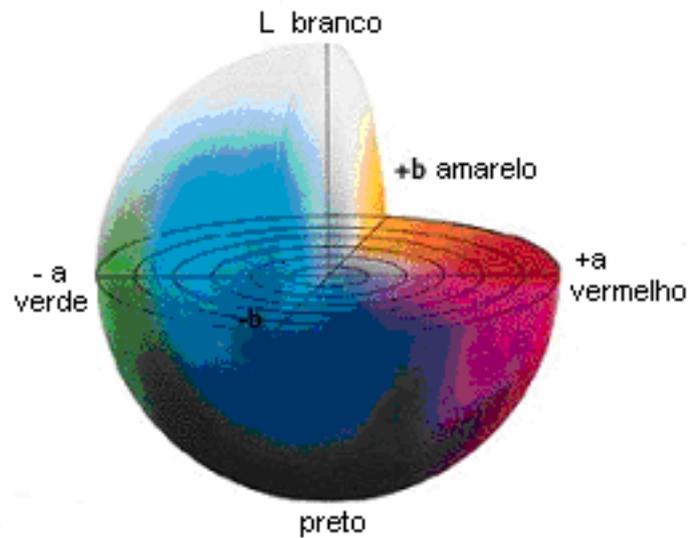


Figura 2.8 Espaço colorimétrico CIELab

O sistema CIELab possibilita transformar em números a variação de tonalidade entre uma amostra e um padrão. Para isso a CIE desenvolveu uma relação entre as coordenadas cromáticas (Lab), que corresponde à leitura da amostra considerada padrão, menos a leitura da amostra desenvolvida, para as três coordenadas (equações 2.1, 2.2 e 2.3):

$$\Delta L^* = L^*_{ensaio} - L^*_{padr\~{a}o} \quad (2.1)$$

$$\Delta a^* = a^*_{ensaio} - a^*_{padr\~{a}o} \quad (2.2)$$

$$\Delta b^* = b^*_{ensaio} - b^*_{padr\~{a}o} \quad (2.3)$$

O valor da diferença absoluta das três coordenadas é dado por  $\Delta E$ , e se correlaciona segundo a equação 2.4.

$$\Delta E = \sqrt{(L^*_{ensaio} - L^*_{padr\~{a}o})^2 + (a^*_{ensaio} - a^*_{padr\~{a}o})^2 + (b^*_{ensaio} - b^*_{padr\~{a}o})^2} \quad (2.4)$$

Praticamente o valor de  $\Delta E$  é usado como parâmetro de tolerância ou aceitabilidade pelo setor de produção, pesquisa e desenvolvimento comercial de uma empresa. Geralmente para se checar a diferença entre uma amostra e um padrão, admite-se uma variação de  $\Delta E$  que não exceda o limite de 1,0, pois a partir disso o olho humano já estaria apto a perceber, porém isso varia com as características do objeto e da cor analisada.

## 2.2 PIGMENTOS CERÂMICOS

### 2.2.1 Histórico [13]

A arte de colorir vidros, vasos, tecidos e couros está entre as tecnologias mais antigas da humanidade, sendo conhecidos desde eras antes de Cristo. Diversos destes pigmentos minerais, como eram chamados, eram relacionados diretamente com uma linha de tempo e locais onde eram encontrados vestígios de suas utilizações, como por exemplo:

- A tumba de Perneb, Egito, 2650 a.C:

vermelho = óxido de ferro

amarelo = argila+ferro ou ocre

azul-pálido = azurita (carbonato de cobre)

verde = Malaquita (carbonato básico de cobre)

Cerâmicas gregas, 1500-500 a.C

vermelho = óxido de ferro. cinábrio

preto = óxido de manganês

azul = minério de cobre

Branco = certos fosfatos

- Pigmentos romanos

vermelho = óxido de ferro, mínio, cinábrio

amarelo = ocre

verde = silicato de cobre

preto e marrom = carvão, óxido de manganês

Os pigmentos minerais eram usados praticamente puros, submetidos a algum processo de purificação ou usados com aditivos como o calcário, gesso e outros ou, ainda, misturados entre si para obter novas cores. Alguns eram sintéticos, como o “azul egípcio”, que era proveniente de um aquecimento a 830-890°C de uma mistura de sílica, malaquita e calcário. Deve ter havido inclusive comércio de pigmentos, pois sabe-se que os gregos usavam cinábrio, inexistente na Grécia e trazido da Ásia Menor ou do Cáusaco. A Tabela 2.2, a

seguir, mostra os pigmentos encontrados em escavações na Ágora de Atenas, pesquisados em 1936/1937 por Earle Caley.

Tabela 2.2 Pigmentos encontrados na Grécia

<b>Cor</b>	<b>Pigmento</b>	<b>Fórmula Química</b>
<b>Vermelho</b>	Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
	Cinábrio	$\text{HgS}$
	Realgar	$\text{As}_2\text{S}_3$
<b>Amarelo</b>	Ocres amarelos	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Orpimento	$\text{As}_2\text{S}_3$
<b>Verde</b>	Malaquita	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$
	Crisocola	$\text{CuSiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Verdete	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
<b>Azul</b>	Azurita	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$
	“Azul egípcio”	$\text{CaCuSi}_2\text{O}$
<b>Branco</b>	Calcário (giz)	$\text{CaCO}_3$
	Gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	“Chumbo branco”	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbCO}_3$
<b>Preto</b>	Pirolusita	$\text{MnO}_2$

### 2.2.2 Definição

Os pigmentos cerâmicos podem ser definidos como um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, branco, preto, colorido ou fluorescente, que ao ser adicionado a uma matriz vítrea seja estável formando uma mistura heterogênea [6].

A cor observada nos pigmentos cerâmicos está associada à absorção da luz e, na maioria dos casos, está relacionada a excitações eletrônicas [9,11] que correspondem a dois tipos de fenômenos físicos:

- Transições eletrônicas entre diferentes estados energéticos dos íons de metais de transição presentes nas redes cristalinas, como por exemplo, as transições do tipo d-d do íon cromóforo  $\text{V}^{4+}$  ( $d^1$ ) no cristal de silicato de zircônio; e

- Fenômenos de transferência de carga entre os ânions e cátions que formam a rede cristalina, como por exemplo, a cor vermelha do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , originária da transferência de carga ligante  $\longrightarrow$  metal, desde o  $\text{O}^{2-}$  até o  $\text{Fe}^{3+}$ .

Para desempenhar o papel a que é requisitado com louvor o pigmento cerâmico necessita apresentar dois requisitos básicos, tais como: a) alto poder de pigmentação e b) estabilidade térmica e química nas condições de uso [14].

O primeiro requisito, alto poder de pigmentação, engloba ainda a pureza da cor. Nesse mesmo aspecto, uma outra característica importante dos pigmentos cerâmicos é o índice de refração ( $n$ ) que deve ser o mais elevado possível, a fim de evitar que a matriz se torne translúcida. Nesse sentido, por exemplo, é que alguns dos pigmentos cerâmicos mais importantes são baseados na estrutura do espinélio ( $n = 1,8$ ) e o silicato de zircônia ( $n = 2,0$ ) e não têm a mesma importância dos pigmentos baseados na apatita ( $n=1,6$ ), muito embora a estrutura da apatita seja praticamente tão versátil, no que se refere às possibilidades de sofrer substituições iônicas, como a estrutura do espinélio. Na Tabela 2.3 tem-se uma relação dos principais grupos de pigmentos cerâmicos e respectivos pontos de fusão e índice de refração.

Tabela 2.3 Principais sistemas de pigmentos cerâmicos [15]

<b>Estrutura</b>	<b>Sistema</b>	<b>T<sub>fusão</sub> (°C)</b>	<b>Densidade (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Índice de refração</b>
Espinélio	Cúbico	~2100	3,6	1,8
Zirconita	Tetragonal	~2500	4,6	2,0
Rutilo	Tetragonal	~1800	4,9	2,9
Coríndon	Hexagonal	~2050	4,0	1,8
Wurtzita	Hexagonal	~1300	4,8	2,5
Titânia	Monoclínico	~1400	4,4	1,8
Granada	Cúbico	~1800	3,4	1,9
Apatita	Triclínico	-	2,3	1,6
Olevina	Ortorrômico	~1550	4,4	1,8
Badeleíta	Monoclínico	~2250	5,9	2,2

O segundo requisito, estabilidade a temperaturas elevadas e ambientes corrosivos, refere-se aos esmaltes fundidos durante a queima. A taxa de solubilidade deve ser muito baixa, apesar do pequeno tamanho de partículas ( $\sim 10\mu\text{m}$ ). Este requisito restringe os pigmentos cerâmicos aos materiais que tenham completado as reações de síntese e que sejam relativamente inertes. Por esta razão, pigmentos desenvolvidos para uma determinada temperatura de queima podem não ser adequados para temperaturas mais elevadas. Em parte, a importância dos pigmentos baseados no silicato de zircônio se deve ao fato de apresentarem excelente resistência química e térmica, que asseguram a estabilidade dessa classe de pigmentos.

Os pigmentos cerâmicos atuam através da interação com a luz externa, absorvendo uma fração e refletindo outra. Esta fração refletida é captada pelos olhos humanos, que enviam um sinal elétrico ao cérebro, que o decodifica e fornece a cor observada, conforme mostra a Figura 2.9.

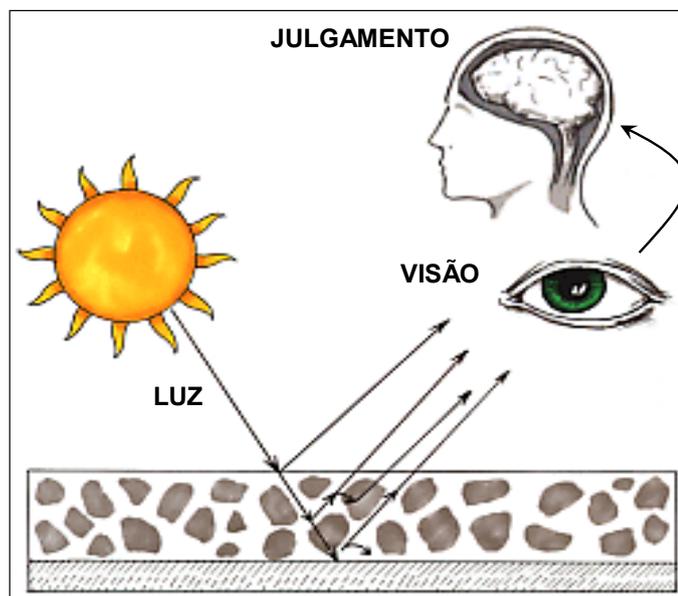


Figura 2.9 Atuação das partículas do pigmento na matriz vítrea [12]

A cor obtida em um vidro cerâmico com uma dispersão heterogênea de pigmentos é função de três fatores [7]:

- Natureza do pigmento: determinará sua capacidade de absorver e refletir determinados comprimentos de onda da luz incidente;

- Fração volumétrica do pigmento: determinará o grau de interação da luz com as partículas do pigmento, afetando a reflexão difusa e, conseqüentemente, a intensidade da cor; e
- Área superficial do pigmento: determinada pelo tamanho e morfologia das partículas do pigmento. A interação da luz com as partículas se dá superficialmente, assim, quanto maior esta componente, maior será o efeito visual desenvolvido no vidro.

### 2.2.3 Classificação [6,14]

Muitas são as tentativas de se agrupar em uma só classificação os pigmentos cerâmicos, porém nenhuma delas satisfaz por completo. Assim, busca-se utilizar as classificações de forma a encontrar a que melhor se encaixa em cada tipo de pigmento estudado. Dentre estas possibilidades, estão as formas de agrupamentos que estão baseadas na: origem, cor, estrutura cristalina, método de produção e finalmente na sua utilidade.

Dentre todas, três se destacam e são aplicadas com maior freqüência:

1 – Do ponto de vista histórico ou de sua origem, uma maneira satisfatória usada para classificar os pigmentos é separando-os em naturais e sintéticos. Na Figura 2.10 tem-se exposta esta subdivisão.

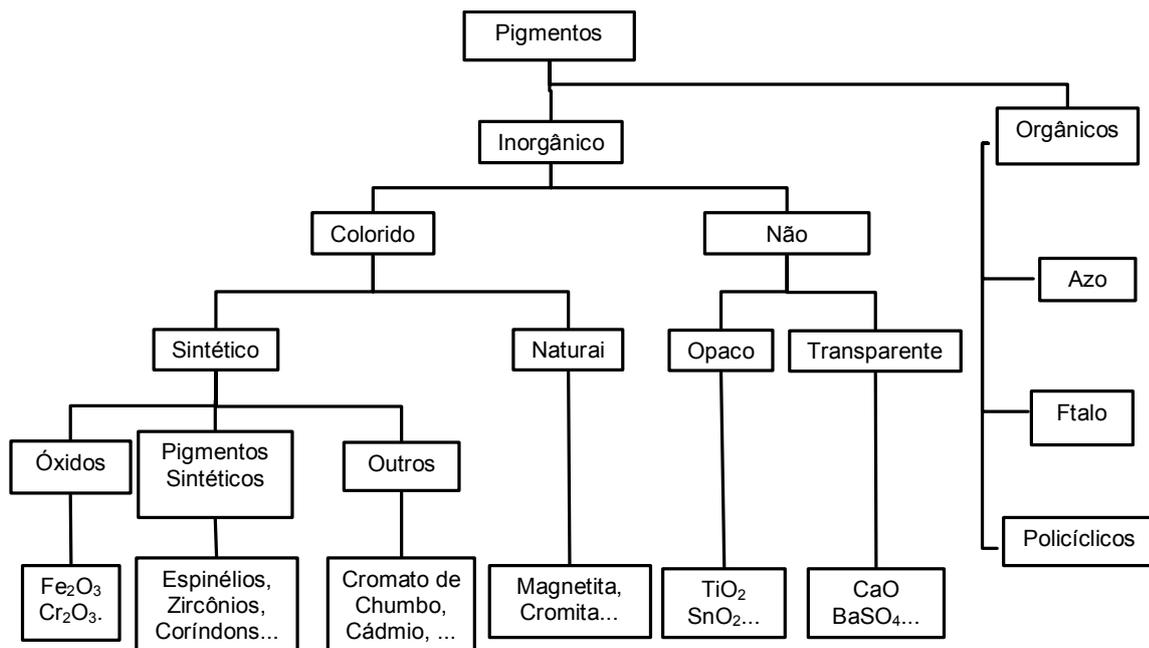


Figura 2.10 Subdivisão dos pigmentos de acordo com a origem [6,14,16]

2 – Do modo como os íons cromóforos estão incorporados na estrutura cristalina base [6], pode-se diferenciá-los em:

Pigmentos Idiocromáticos ou estruturais: os íons cromóforos são estequiometricamente incorporados dentro da estrutura cristalina. Nestes casos, o elemento corante é parte integrante da estrutura, como os pigmentos de espinélios, por exemplo,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

Pigmentos Alocromáticos ou em solução sólida: Os íons cromóforos entram na estrutura cristalina substituindo um dos íons estruturais. A quantidade pode variar de acordo com a tonalidade desejada, mas não é estequiométrico. A estrutura base não-colorida é colorida pela inclusão, em sítios intersticiais ou substitucionais, de elementos cromóforos. Exemplos típicos são os pigmentos à base de silicato de zircônio, em que se tem o amarelo quando dopado com praseodímio e o azul turquesa quando dopado com vanádio.

Pigmentos Englobados: Óxidos coloridos, que usualmente têm uma alta instabilidade em contato com vidro, suporte ou esmalte, são usados para inclusão via sinterização com uma matriz vítrea ou cristalina, tornando-se extremamente estáveis química e termicamente. Dois exemplos desta classe de pigmentos são os cromóforos  $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})^7$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oclusos na matriz de silicato de zircônio. Nas Figuras 2.11 e 2.12, têm-se os mecanismos dos dois exemplos.

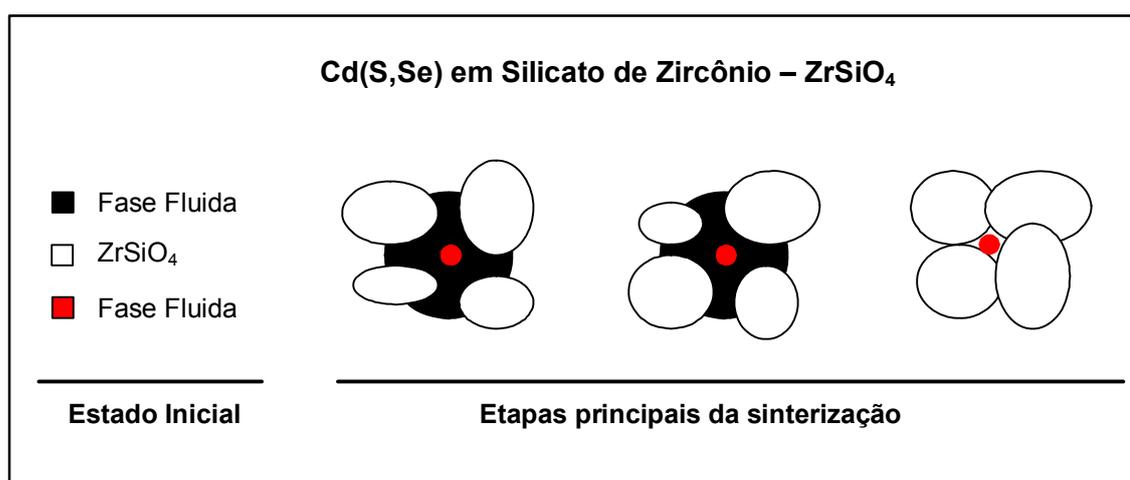


Figura 2.11 Mecanismo de inclusão característica do pigmento  $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$  em  $\text{ZrSiO}_4$  [6]

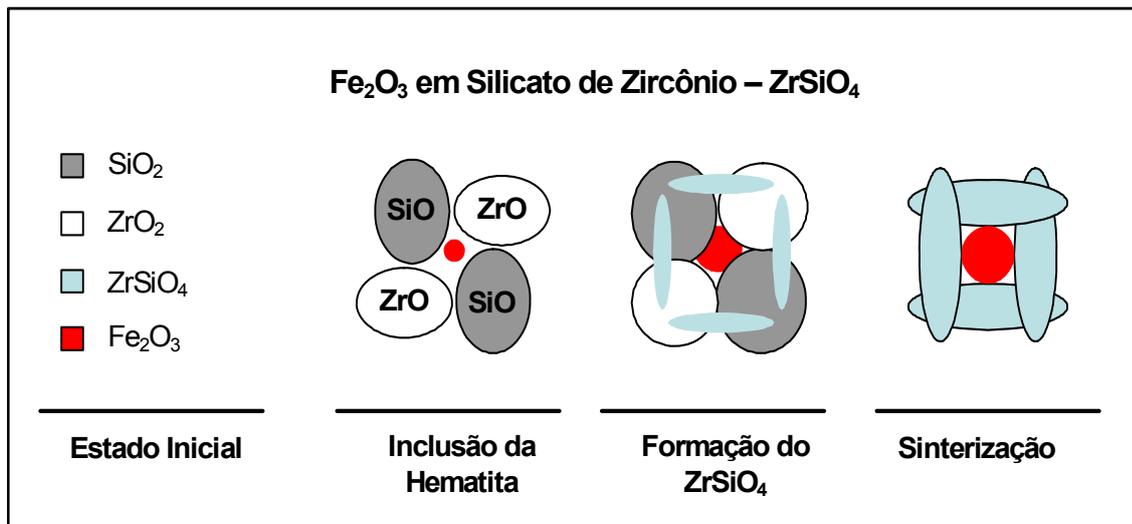


Figura 2.12 Mecanismo de inclusão característica do pigmento Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em ZrSiO<sub>4</sub> [6,17]

Pigmentos Mordentes ou de Adsorção: são aqueles em que o cromóforo pode ser encontrado como uma partícula coloidal adsorvida pela estrutura hospedeira como resultado de forças intensas de quimiadsorção; é o caso do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na estrutura esfena CaSnSiO<sub>5</sub>: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (esfena rosa de estanho-cromo).

3 – Desenvolvida pela Associação dos Fabricantes de Cores Secas dos Estados Unidos (*Dry Color Manufactures Association – DCMA*) é a mais completa das classificações, que leva em consideração o grupo cristalino e a cor apresentada. Ela se baseia na atribuição de números a cada característica, em uma ordem pré-determinada, além de prever requisitos quanto às aplicabilidades e toxicidades. Na Tabela 2.4 tem-se a lista completa dos pigmentos cerâmicos produzidos pelo método tradicional de mistura de óxidos metálicos.

Tabela 2.4 Classificação de acordo com a DCMA [6,14,16]

<b>Classe Cristalina</b>	<b>Nome</b>	<b>Cor</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Número DCMA</b>
<b>Badeleíta</b>	Vanadato de zircônio	Amarelo	$(Zr,V)O_2$	1-01-4
<b>Borato</b>	Borato de Cobalto e magnésio	Vermelho azulado	$(Co,Mg)B_2O_5$	2-02-2
<b>Coríndon</b>	Aluminato de cromo	Rosa	$(Al,Cr)_2O_2$	3-03-5
	Aluminato de manganês	Rosa	$(Al,Mn)_2O_2$	3-04-5
<b>Hematita</b>	Óxido de cromo III	Verde	$Cr_2O_3$	3-05-3
	Óxido de ferro III	Marrom	$Fe_2O_3$	3-06-7
<b>Garnet</b>	Vitória	Verde	$3CaO.Cr_2O_3.3SiO_2$	4-07-3
<b>Olevina</b>	Silicato de cobalto	Azul	$Co_2SiO_4$	5-08-2
	Silicato de níquel	Verde	$Ni_2SiO_4$	5-45-3
<b>Periclasio</b>	Niquelato de cobalto	Cinza	$(Co,Ni)O$	6-09-8
<b>Fenacita</b>	Silicato de zinco e cobalto	Azul	$(Co,Zn)_2SiO_4$	7-10-2
<b>Fosfato</b>	Fosfato de cobalto	Violeta	$Co_3(PO_4)_2$	8-11-1
	Fosfato de cobalto e lítio	Violeta	$CoLiPO_4$	8-12-1
<b>Priderita</b>	Titanato de níquel e bário	Amarelo esverdeado	$2NiO.3BaO.17TiO_2$	9-13-4
<b>Pirocloro</b>	Antimoniato de chumbo	Amarelo	$Pb_2Sb_2O_7$	10-14-4
<b>Rutilo</b>	Antimoniato de titânio e níquel	Amarelo	$(Ti,Ni,Sb)O_2$	11-15-4
	Niobato de titânio e níquel	Amarelo	$(Ti,Ni,Nb)O_2$	11-16-2
	Niobato de titânio e cromo	Marrom claro	$(Ti,Cr,Nb)O_2$	11-18-6
	Titanato de cromo e tungstênio	Marrom claro	$(Cr, W,Ti)O_2$	11-19-6
	Antimoniato de Titânio e Manganês	Marrom claro	$(Ti,Mn,Sb)O_2$	11-20-6
	Antimoniato de titânio e vanádio	Cinza	$(Ti,V,Sb)O_2$	11-21-8

<b>Casseterita</b>	Antimoniato de titânio, manganês e cromo	Marrom	$(\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Sb})\text{O}_2$	11-46-7
	Titanato de manganês e nióbio	Marrom	$(\text{Mn}, \text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_2$	11-47-7
	Vanadato de estanho	Amarelo	$(\text{Sn}, \text{V})\text{O}_2$	11-22-4
	Cromato de estanho	Lilás	$(\text{Sn}, \text{Cr})\text{O}_2$	11-23-5
	Antimoniato de estanho	Cinza	$(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2$	11-24-8
	Antimoniato de titânio, manganês, cromo	Marrom	$(\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Sb})\text{O}_2$	11-46-7
	Niobato de titânio e manganês	Marrom	$(\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Nb})\text{O}_2$	11-47-7
<b>Esfeno</b>	Estanato de cromo	Rosa	$\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Cr}$	12-25-8
<b>Espinélio</b>	Aluminato de cobalto	Azul	$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	13-26-2
	Estanato de cobalto	Azul	$\text{Co}_2\text{SnO}_4$	13-27-2
		acinzentado		
	Aluminato de cobalto e zinco	Azul	$(\text{Co}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$	13-28-2
	Cromita de cobalto e alumina	Azul esverdeado	$\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})\text{O}_4$	13-29-2
	Cromita de cobalto	Verde	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	13-30-3
	Titanato de cobalto	Verde	$\text{Co}_2\text{TiO}_4$	13-31-3
	Aluminato de cromo e zinco	Rosa	$\text{Zn}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$	13-32-5
	Cromita de ferro	Marrom	$\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$	13-33-7
	Titanato de ferro	Marrom	$\text{Fe}_2\text{TiO}_4$	13-34-7
	Ferrita de níquel	Marrom	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	13-35-7
	Ferrita de zinco	Marrom	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	13-36-7
	Cromita de ferro e zinco	Marrom	$(\text{Zn}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$	13-37-7
	Cromita de cobre	Preto	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	13-38-9
	Cobaltato de ferro	Preto	$(\text{Fe}, \text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$	13-39-9
Cromita de ferro e cobalto	Preto	$(\text{Co}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$	13-40-9	
Ferrita de manganês	Preto	$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_4$	13-31-9	
Manganato de ferro e cromo	Preto	$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})_2\text{O}_4$	13-48-7	

	Aluminato de cobalto e estanho	Azul	$\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Co}_2\text{SnO}_4$	13-49-2
	Niquelato de cromo e ferro	Preto	$(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	13-50-7
	Manganato de zinco e cromo	Marrom	$(\text{Zn,Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$	13-51-7
<b>Zircão</b>	Silicato de zircônio e vanádio	Azul	$(\text{Zr,V})\text{SiO}_4$	14-42-2
	Silicato de zircônio e praseodímio	Amarelo	$(\text{Zr,Pr})\text{SiO}_4$	14-43-4
	Silicato de zircônio e ferro	Coral	$(\text{Zr,Fe})\text{SiO}_4$	14-44-5

A classificação, segundo a DCMA, apresenta o composto como uma seqüência de 3 números, tendo cada um o seu significado.

O primeiro número identifica a classe cristalina a que pertence o composto e pode variar de 1 a 14:

1 = Badeleíta	6 = Periclásio	11 = Rutilo/Casseterita
2 = Borato	7 = Fenacita	12 = Esfeno
3 = Coríndon	8 = Fosfato	13 = Espinélio
4 = Granada	9 = Priderita	14 = Zircão
5 = Olevina	10 = Pirocloro	

O segundo número indica cada um dos pigmentos individualmente dentro de cada estrutura cristalina.

O terceiro número indica a cor desenvolvida pelo pigmento, que pode variar de 1 a 9, como exposto abaixo:

1 = violeta e vermelho-azulado	4 = amarelo e amarelo-prímula	7 = marrom
2 = azul e verde-azulado	5 = rosa, lilás, coral, pêssego	8 = cinza
3 = verde	6 = bege	9 = preto

Exemplo de utilização da classificação DCMA: n° 14-42-2 – Pigmento Azul turquesa de Silicato de Zircônio dopado com Vanádio.

- Classe Cristalina - – Zircão: n° 14
- Seqüência dentro da classe cristalina: n° 42
- Cor desenvolvida – azul e verde-azulado: n° 2

### 2.2.4 Processo de fabricação [6,18,19]

O processo de fabricação de pigmentos cerâmicos utilizado em larga escala mundialmente, é chamado de método tradicional ou mistura de óxidos. Ele utiliza precursores de origem mineral simples, tais como: óxidos, carbonatos e/ou sulfatos de metálicos que reagem, por meio de reações em estado sólido, dando origem ao produto desejado. Apesar deste método possuir diversas variáveis que devem ser controladas, ele se apresenta como o mais viável economicamente, por utilizar matérias-primas elementares e baixo custo da planta fabril.

A seleção das matérias-primas adequadas é o ponto inicial, pois, características como pureza, distribuição de tamanho de partícula, dentre outras, são variáveis fundamentais que facilitam a reprodutibilidade dos lotes. Posteriormente, estas matérias-primas são dosadas e misturadas de forma a se obter um composto homogêneo, como está mostrado na micrografia da Figura 2.13. A etapa de mistura pode gerar variações consideráveis no produto final, pois pequenas quantidades de elementos cromóforos, têm de ser distribuídas por toda mistura, assim, uma mistura ineficiente gera uma elevada heterogeneidade.

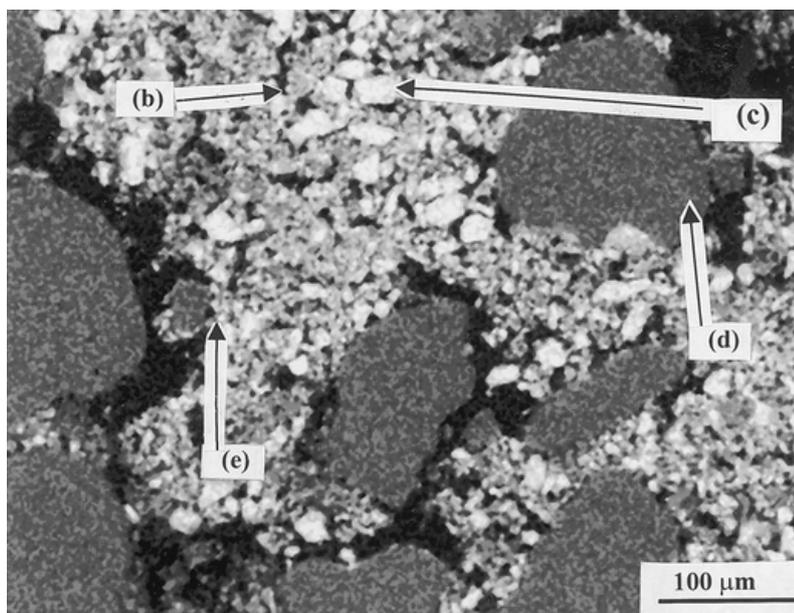


Figura 2.13 Micrografia exemplificando uma mistura de matérias-primas, do pigmento amarelo de  $ZrSiO_4\text{-Pr}$ , mostrando em (b):  $Pr_6O_{11}$ , (c)  $ZrO_2$ , (d)  $SiO_2$ , (e) mineralizador [20]

O composto é colocado em caixas refratárias, distribuídas sobre um carrinho e colocado em um forno com temperatura, tempo e atmosfera controlados. A operação de calcinação é a principal etapa do processo, onde ocorrem todas as reações em estado sólido, que tem por finalidade conferir estabilidade através da obtenção das estruturas cristalinas desejadas. Após a calcinação, os pigmentos são retirados das caixas refratárias, moídos e lavados. Esta lavagem ou lixiviação apresenta grande importância, pois retirará todos os precursores que ainda restarem além de sais solúveis que interferem drasticamente na aplicação do pigmento.

A etapa final busca uma adequação das características técnicas, desde tamanho de partícula até compatibilidade com esmaltes padrões.

O processo industrial de fabricação de pigmentos inorgânicos está descrito na Figura 2.14, assim como todas as etapas de controle de qualidade necessárias para o bom desempenho do produto final.

Para se obter um produto de alta qualidade e poucas variações de tonalidade, diversos parâmetros devem ser controlados. Estes parâmetros se distribuem por diversas etapas do processo e requerem, destas etapas, características específicas tais como:

1. Matérias-primas: tipo, qualidade, pureza, densidade e uniformidade;
2. Método e efetividade do processo de mistura e moagem;
3. Peso, volume, densidade, porosidade e uniformidade do empacotamento do pó a ser calcinado no interior do recipiente;
4. Parâmetros de calcinação: temperatura, tempo, atmosfera, circulação de gases, tipo de combustível, tipo de cadinho;
5. Tamanho médio, distribuição de tamanhos e formato das partículas do pó calcinado; e
6. Testes, classificação, controle e mistura do pigmento final.

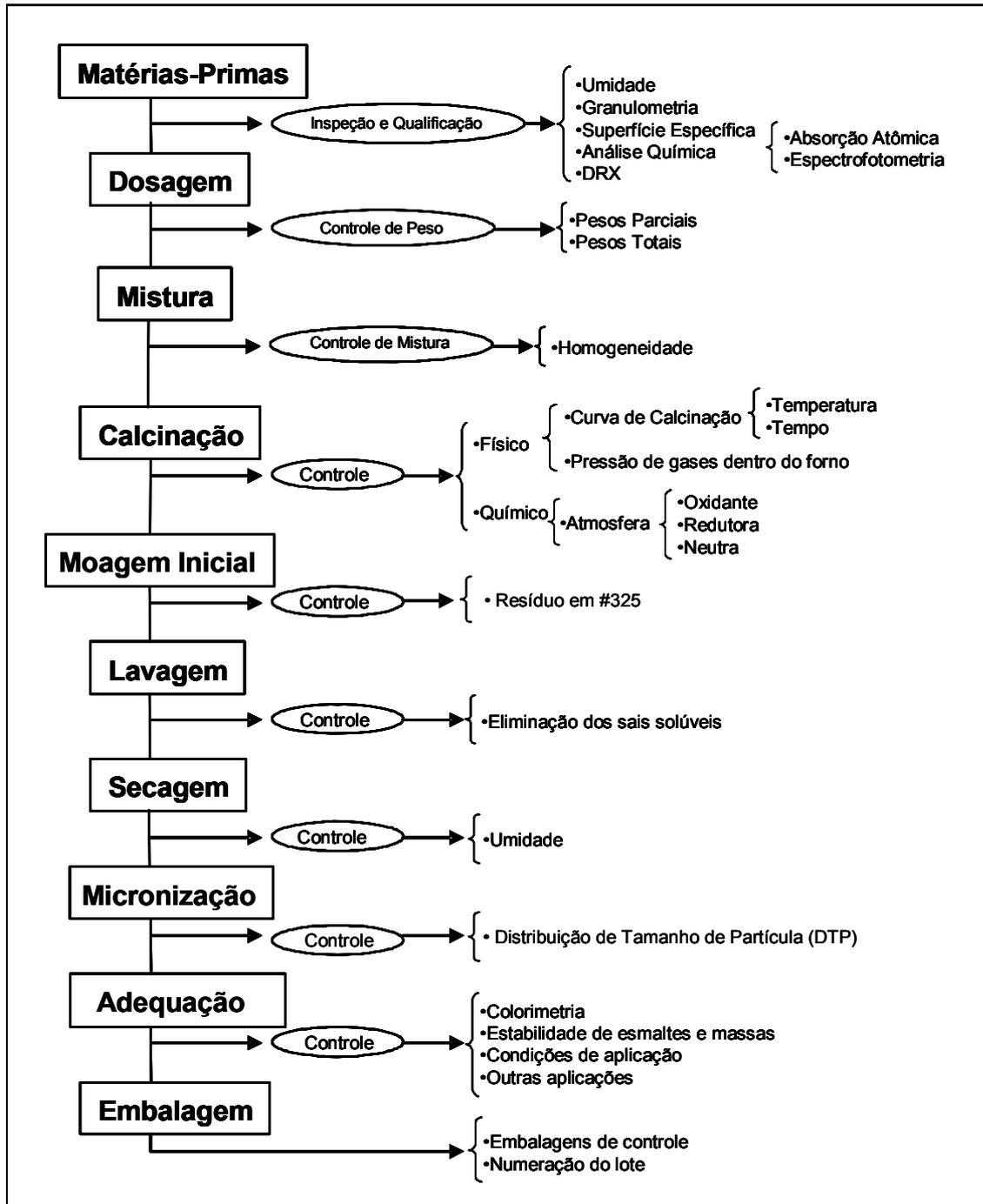


Figura 2.14 Fluxo da síntese industrial de pigmentos cerâmicos [18,21]

### 2.2.5 Mineralizadores [22,23,24]

Mineralizadores consistem em um ou mais compostos que são adicionados às composições com a função básica de facilitar e/ou acelerar a síntese dos pigmentos em proporções normalmente de 1 a 5%. Geralmente

eles atuam de duas formas distintas: a) formam uma fase líquida a temperaturas relativamente baixas, que facilita (através do considerável aumento da área de contato) e acelera o transporte dos íons (a velocidade de difusão dos íons no meio líquido, em geral, é consideravelmente maior do que em reticulados), pois este não fica mais limitado aos pontos de contato entre os reagentes e ao transporte na fase vapor; e b) através da geração de defeitos nas estruturas dos reagentes que diminui a energia de ativação para o início das reações de decomposição e/ou de nucleação das novas fases. Exemplos de mineralizadores: bórax, NaCl e NaF, cujas temperaturas de fusão são, aproximadamente, 714, 800 e 992°C, respectivamente.

### **2.2.6 Azul Turquesa de V-ZrSiO<sub>4</sub>**

Os pigmentos cerâmicos, que se baseiam no silicato de zircônio, foram descobertos anos atrás e tiveram com SEABRIGHT [22] o primeiro processo e produto patenteado em maio de 1948. Nele consta a formação de pigmentos de cores azuis e verdes, essencialmente formados através dos óxidos de zircônio, silício e vanádio, juntamente com mineralizadores. Esta descoberta foi considerada, por DEMIRAY [25], a mais significativa inovação científica na tecnologia de cores durante várias décadas.

Posteriormente à descoberta de SEABRIGHT, foram realizados diversos estudos buscando compreender o mecanismo de formação do silicato de zircônio. O primeiro deles foi publicado por MATKOVICH e CORBETT [26], no qual ele estuda a formação da fase na presença de pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), e sugere que o desenvolvimento da coloração azul do pigmento de V-ZrSiO<sub>4</sub> se deve à presença de íons V<sup>4+</sup> (mais que V<sup>5+</sup>) relacionando-os às cores dos sais de vanádio tetravalentes.

Dentre todos pesquisadores, o que mais se destacou foi Richard Eppler, que publicou diversos artigos e livros, buscando compreender o mecanismo de formação dos pigmentos à base de silicato de zircônio. Depois de publicar uma série de artigos, reuniu-os, em 1972, em um livro, no qual apresentou resultados consistentes, mostrando desde o processo de formação dos pigmentos de silicato de zircônio azul, amarelo e coral, usando como

elementos cromóforos, respectivamente vanádio ( $V^{4+}$ ), praseodímio( $Pr^{4+}$ ) e ferro ( $Fe^{2+}$ ), até um estudo da cinética da reação de formação, propondo que o pigmento se forma a partir da difusão do silício no zircônio[4].

Em 1979, EPPLER, publicou mais um estudo para verificar a influência de tipos de mineralizadores dentre todos os propostos por SEABRIGTH. Estes estudos [4,16,27,28,29] fizeram dele, um dos maiores entendedores do mundo desta área.

No ano de 1999, após diversos anos buscando-se métodos e rotas alternativas para a síntese de pigmentos cerâmicos, um importante trabalho enfocando o processo de mistura de óxidos teve destaque. Neste trabalho, LLUSAR [24], com olhar diretamente focado nos problemas ambientais, visou uma otimização dos parâmetros de processo, a fim de diminuir a quantidade de resíduos líquidos e gasosos gerados pela não efetividade da reação em estado sólido, que provoca a liberação de vanádio não reagido na lavagem, além de outros sais mineralizadores.

A partir de então, muito se pesquisou a respeito de métodos alternativos de síntese, tais como: co-precipitação, sol-gel e Pechini, esquecendo-se do método de mistura de óxidos, o que gerou uma lacuna no conhecimento.

Estruturalmente, o azul turquesa de silicato de zircônio e vanádio é um pigmento cerâmico resultante da solução sólida do íon  $V^{+4}$  no reticulado do silicato de zircônio ( $V^{+4}-Zr^{+4} SiO_4$ ) e pode ser classificado como um pigmento alocromático, por solução sólida substitucional [6,30,31]. A cor azul observada está relacionada às transições do tipo d-d do íon cromóforo  $V^{4+}$  ( $d^1$ ).

A estrutura cristalina do silicato de zircônio tem célula unitária tetragonal com grupo espacial  $I4_1/amd$ . [33]. É composta por sítios tetraédricos de  $SiO_4$  (cada átomo de silício está rodeado por 4 átomos de oxigênio) e sítios dodecaédricos de  $ZrO_8$  (cada átomo de zircônio está rodeado por 8 átomos de oxigênio), como mostra a Figura 2.15. Estudos estruturais indicam que o  $V^{4+}$  entra em temperaturas baixas no sítio tetraédrico, substituindo o  $Si^{4+}$ , mas o aumento da temperatura promove o íon  $V^{4+}$  para a posição do dodecahedro substituindo o  $Zr^{4+}$ [4].

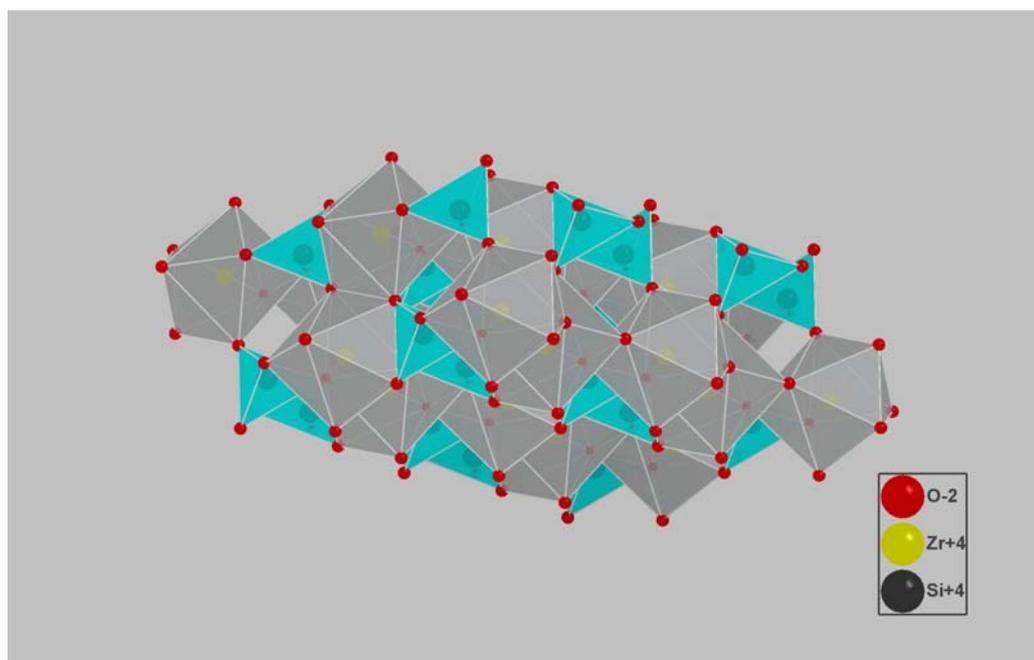


Figura 2.15 Estrutura cristalina do silicato de zircônio

Os íons  $V^{+4}$  desempenham um papel duplo, sendo ao mesmo tempo o íon cromóforo - responsável pela coloração do cristal -, e o mineralizador - que permite a formação da fase a uma temperatura mais baixa e em um intervalo de temperatura mais estreito.

Os mineralizadores mais comumente utilizados na síntese deste pigmento são fluoretos de alcalinos, principalmente o NaF. Neste caso, o  $F^-$  substitui o  $O^{2-}$  no retículo cristalino do zircônio, facilitando a entrada do íon  $V^{4+}$  em solução sólida. A ausência do mineralizador ocasiona a formação do  $ZrV_2O_7$  (pirovanadato de zircônio) como um produto intermediário em aproximadamente  $690^\circ\text{C}$ , e se decompõe por volta de  $760^\circ\text{C}$ , antes da formação do zircônio. Os pigmentos obtidos sem mineralizador são usualmente verdes, mas uma pigmentação azul também pode ser obtida sem os fluoretos, dependendo do teor de vanádio e da temperatura de queima (azul –  $V < 0.03$  mol por peso da fórmula).

Supõe-se que a proporção entre  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$ , incorporado ao retículo cristalino do zircônio, determina a cor do pigmento [33]. Ele se torna mais verde com o aumento do teor de  $V^{5+}$  e conforme a solução sólida  $(V^{4+}, V^{5+}, Zr^{4+})SiO_4$

se forma. Acredita-se que a adição de fluoretos estabiliza o  $V^{4+}$  e substitui o  $O^{2-}$  no reticulado da zirconita, formando o azul turquesa  $F^{-}, V^{4+} - ZrSiO_4$ .

Por outro lado, o uso de vanádio e mineralizadores contendo flúor, resultam em problemas ambientais por causa da emissão de vapores de  $V_2O_5$  e HF, assim como a lixiviação de vanádio e fluoretos durante a etapa de lavagem do pigmento calcinado. Para minimizar este problema é necessário otimizar as adições de vanádio e mineralizadores assim como sua calcinação.

### 2.3 REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO [34,35]

As reações em estado sólido ocupam um papel importante na indústria, por causa dos diversos produtos que utilizam no processo de fabricação, tais como: cimento, ferritas, catalizadores, capacitores, varistores, pigmentos, etc. Porém o desenvolvimento destes produtos sempre ficou a cargo da “arte do empirismo”, deixando o entendimento da ciência um pouco de lado.

Este tipo de reação se pode descrever essencialmente a partir da reação entre os sólidos A e B, para formar uma ou mais fases de produtos ( $A_mB_n$ ). Este processo é caracterizado como reação heterogênea entre sólidos, e pode ser realizado na interface entre as fases, como de um núcleo e uma matriz ou um cristal e um material fundido. Para que a reação se processe, três passos necessários devem ser realizados em série:

1. Transporte do material para a interface;
2. Reação no limite entre as fases, ou no ponto de contato entre os reagentes; e
3. Transporte do produto de reação pra fora da interface.

Qualquer destas etapas pode limitar a velocidade global de uma reação em estado sólido, ou seja, a etapa mais lenta determina a taxa de velocidade deste tipo de reação.

Reações em estado sólido são em geral exotérmicas, pelo fato das forças que governam estas reações, se originarem da diferença entre as energias livres de formação dos produtos e dos reagentes.

Podem-se classificar as reações em estado sólido em dois tipos:

- **Reação de adição**

É a mais freqüente e simples, e pode ser representada pela equação geral a seguir:



em que A e B podem ser os elementos ou compostos precursores e AB o produto final. Se, através de processos de difusão, o composto formado for imiscível em A e B, uma nova fase se separa dos reagentes. Também é possível a formação consecutiva de outros produtos, de modo que podem estar presentes várias fases entre os reagentes, as chamadas fases secundárias.

Um exemplo desta reação está na produção de um espinélio com fórmula geral  $AB_2O_4$ , através da Adição de AO em  $B_2O_3$  ou vice-versa. Na Figura 2.16 tem-se o mecanismo de movimentação iônica que proporciona a formação do produto desejado.

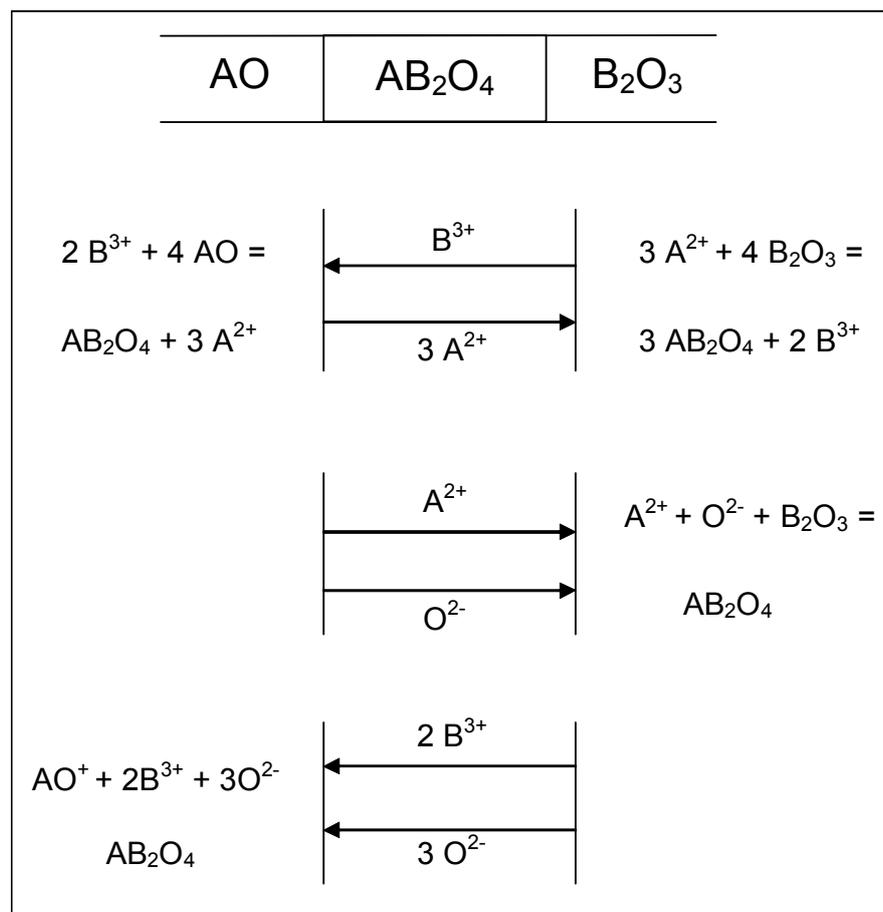
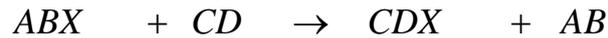
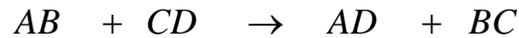
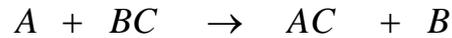


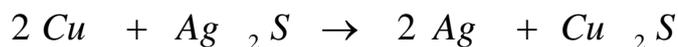
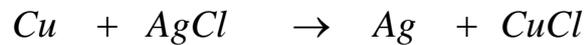
Figura 2.16 Mecanismo de reação para a formação do espinélio  $AB_2O_4$  pela reação em estado sólido entre AO e  $B_2O_3$ [33]

- **Reação de troca**

Este tipo de reação se realizada através da troca dos constituintes, de acordo com alguns dos esquemas abaixo:



Nestas reações, que implicam na substituição de um cátion ou ânion sempre um processo através das duas regiões de contorno do produto. Nas equações abaixo têm-se dois exemplos de produtos formados através de reações de troca.



Diversos fatores são responsáveis por modificar a reatividade dos sólidos e das reações em estado sólido. Na maioria dos casos estas reações são misturas de pós pouco reativos, de modo que os fatores, como a distribuição de tamanho de partícula, e o contato entre as elas ocupam lugar de destaque, podendo modificar consideravelmente a cinética da reação. Outro caso que pode modificar a reatividade dos sólidos é o transporte de algum dos reativos mediante espécies líquidas e gasosas.

Na seqüência serão discutidos, separadamente e sucintamente, os fatores que são considerados relevantes para modificar a cinética de reação da síntese de pigmentos cerâmicos, levando em conta as condições de operação de partida (temperatura), características dos materiais de partida (DTP) e condição do processo (contato entre as partículas).

A temperatura é um fator de extrema relevância para um processo em estado sólido, pelo fato de a energia de ativação necessária para vencer a barreira termodinâmica entre reagentes e produto ser exponencialmente proporcional à temperatura. Esta relação conhecida como equação de ARRHENIUS [34,36] mostra a relação entre a velocidade da reação e a temperatura e está expressa na equação 2.2.

$$k_c = A \exp\left(-\frac{E}{R.T}\right) \quad \text{ou} \quad \ln k_c = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.2)$$

Na qual:

$k_c$  : Constante de reação

A : Fator pré-exponencial

$E_a$  : Energia de ativação empírica

R : Constante universal dos gases  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T : Temperatura (K)

Outro fator importante é a influencia de distribuição de tamanhos de partículas na reatividade dos sólidos, e este é de fácil intuição, já que as partículas menores de um conjunto devem, a princípio ser consumidas mais rapidamente que as partículas maiores. Portanto a velocidade da reação por unidade de volume está diretamente ligada ao raio das partículas individuais e, do ponto de vista físico, está associada aos parâmetros:

- Área e energia superficial das partículas;
- Velocidade de dissolução, sublimação, dissociação e reação química com outras espécies; e
- Espessura da camada de produto formado durante o processo de reação, que influencia a velocidade de difusão através delas.

O terceiro e último fator aborda a natureza e o número de pontos de contato entre as partículas das espécies que participam da reação, e essa é a característica que diferencia este tipo de reação heterogênea das reações sólido-líquido e sólido-gasoso. Pelo fato de, neste tipo de reação, as partículas estarem fixas, o processo dependerá da extensão do contato inicial entre os reagentes, e isso depende enormemente do processo de mistura ao qual foram submetidos os componentes. Na Figura 2.17 mostra-se um esquema exemplificando o comentário acima.

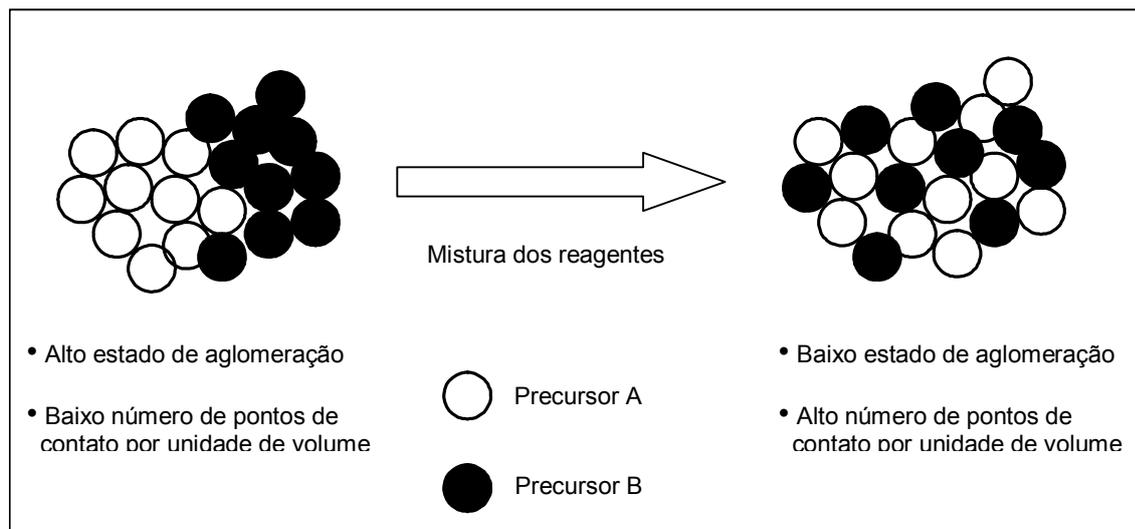


Figura 2.17 Mecanismo de reação para a formação do espinélio  $AB_2O_4$  pela reação em estado sólido entre  $AO$  e  $B_2O_3$ .

## 2.4 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS APLICADO AO ESTUDO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PIGMENTOS CERÂMICOS

A utilização de técnicas de planejamento estatístico de experimento é uma área ainda pouco difundida na indústria. Esta metodologia chamada de DOE (*Design of Experiments*) é recomendada para sistemas que envolvem muitas variáveis e que, pelo método tradicional (ou não-estatístico) de estudo científico, necessitaria de inúmeros testes, que normalmente geram um conjunto enorme de resultados, que fornecem pouca informação.

O planejamento de experimentos busca, durante as etapas experimentais do projeto, que sejam colhidas somente as informações apropriadas e que, quando analisadas por métodos estatísticos, forneçam conclusões validas e objetivas, através da otimização da coleta de dados, além de analisar as interações entre as variáveis, pois pelo método convencional não se tem esta oportunidade. Segundo BOX [37], os dados experimentais não têm sentido por si só, sendo úteis apenas em relação a um modelo conceitual de um fenômeno estudado.

Alguns trabalhos vêm sendo publicados e desenvolvidos utilizando a estatística no planejamento de estudos científicos aplicados aos estudos de

variáveis de processo e de mistura. ZAUBERAS [38], em sua tese de doutorado e em alguns trabalhos científicos publicados [39,40], utilizou o planejamento de experimentos com grande sucesso ligados à produção de grês porcelânico, estudando variáveis e interações.

Na área de pigmentos cerâmicos pouco se tem publicado e utilizado. HILL e LEHMAN [41] utilizaram técnicas de fatorial  $3^3$  para o estudo de variáveis de processo que influenciavam a cor amarela do pigmento de silicato de zircônio dopado com praseodímio.

O estudo por meios estatísticos compreende algumas notações que serão utilizadas no decorrer do projeto, como:

- Variáveis de controle contínuos, categóricos ou de mistura - Exemplo: tempo e temperatura de calcinação, DTP do quartzo, método de mistura, teor de alguma matéria-prima do pigmento respectivamente;
- Nível das variáveis - Exemplo: 2 ou 5 horas de patamar, 900 ou 1100°C de temperatura, #200 ou 400 de DTP do quartzo, MM1X ou MB como método de mistura e teor de sílica variando entre 21 e 27%;
- Respostas - Propriedade medida que será a variação cromática  $\Delta E$ ;
- Efeitos - efeitos nas respostas causadas pelas alterações dos níveis de cada variável isolada; e
- Interações - efeitos nas respostas causadas pelas alterações dos níveis de duas ou mais variáveis simultaneamente.

O planejamento estatístico de experimentos baseia-se em modelos matemáticos para a análise das respostas obtidas, e busca estabelecer relações entre as variáveis de controle e as respostas de interesse. Existem várias técnicas de planejamento estatístico e cada uma se adapta à situação de interesse, dentre elas pode-se citar [38]:

- Planejamento fatorial  $n^k$ , na qual são avaliadas k variáveis a n níveis. Todas as possíveis combinações dos níveis das variáveis são testadas, permitindo estimar todos os efeitos principais e das interações, mas são necessários muitos testes ( $n^k$ );

- Planejamento fatorial fracionado que se considera que algumas interações de alta ordem podem ser negligenciadas. É muito útil nas etapas iniciais do experimento, na qual tem-se  $k$  ou  $n$  grandes e um “peneiramento” das variáveis pouco importantes deve ser feito;
- Taguchi, que busca otimizar um processo tornando-o menos sensível às fontes de variação, ao invés de identificar as fontes de variação;
- Planejamento de misturas assume que a variação do teor de um componente em uma mistura não pode ser feita de forma isolada dos outros componentes. Permite estimar, através de polinômios, o comportamento de misturas não ensaiadas; e
- Planejamentos conjuntos, para os casos em que as variáveis não são do mesmo tipo, p. ex., variáveis contínuas como temperatura junto com variáveis de mistura (formulação).

Dentre estes 2 serão utilizados diretamente neste projeto de pesquisa e serão mais aprofundados a seguir.

#### **2.4.1 Planejamento Fatorial $n^k$ [42]**

Quando se busca estudar a influência das variáveis de processo nas respostas de interesse, o sistema fatorial  $n^k$  se mostra adequado. Com a utilização dos modelos fatoriais, os experimentos são delineados para permitir que modelos matemáticos sejam ajustados aos dados experimentais, com um número mínimo de experimentos.

O cálculo dos efeitos principais e das interações é mais facilmente compreendido através de um exemplo gráfico da técnica, adaptada à fabricação de pigmentos cerâmicos (Figura 2.18). Considerando um experimento no qual se deseja identificar a influência de três variáveis na variação de tonalidade de um pigmento ( $\Delta E$ , sendo cada variável analisada em dois níveis:

- Tempo de patamar de queima: 2 ou 3 horas;
- Temperatura máxima de queima: 900 e 1100°C; e
- DTP Quartzo: #200 ou #400,

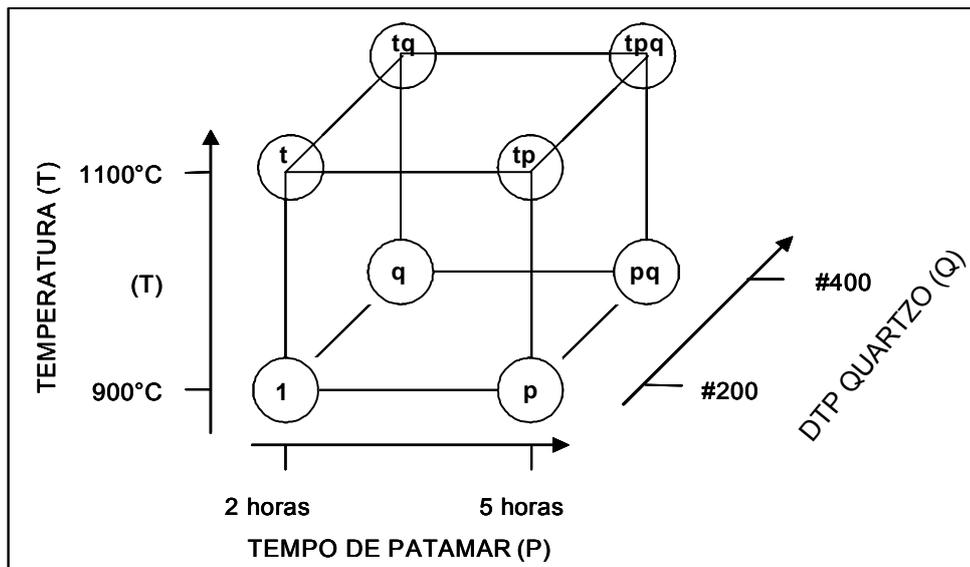


Figura 2.18 Exemplo de experimento fatorial  $2^3$  – adaptado de ZAUBERAS [38]

Os efeitos de cada variável (Q, T e P) e das interações (tq, tp, pq, tpq) são calculadas através da equação A, B, C, D, E, F e G [42].

Neste caso, têm-se oito ensaios correspondentes às diferentes combinações das variáveis de interesse, os efeitos de cada variável (Q, T e P) e das interações (tq, tp, pq, tpq) são calculados através das Equações 2.5 a 2.11 [42], substituindo-se nas equações as respostas obtidas em cada um dos ensaios realizados.

$$Q = [q + pq + tq + tpq - p - t - tp - (1)] / 4 \quad (2.5)$$

$$T = [t + tp + tq + tpq - p - q - pq - (1)] / 4 \quad (2.6)$$

$$P = [p + tp + pq + tpq - q - t - tq - (1)] / 4 \quad (2.7)$$

$$TQ = [tq + tpq + p + (1) - q - t - pq - tp] / 4 \quad (2.8)$$

$$TP = [tp + tpq + q + (1) - p - t - pq - tq] / 4 \quad (2.9)$$

$$PQ = [pq + tpq + t + (1) - q - p - tq - tp] / 4 \quad (2.10)$$

$$TPQ = [q + t + p + tpq - tq - tp - pq - (1)] / 4 \quad (2.11)$$

O ajuste de modelos matemáticos para os dados obtidos em experimentos fatoriais, assim como para os dados de experimentos com variáveis de mistura, possibilita a análise dos resultados através de superfícies de resposta, uma técnica prática para visualizar o comportamento do sistema estudado em função das alterações dos níveis das variáveis.

### 2.4.2 Planejamento com misturas [43]

Este tipo de técnica estatística é recomendado para o estudo de formulações de produtos em que a variação do teor de uma matéria-prima não pode ser feita de forma isolada dos teores das outras, sendo esta a técnica utilizada para formular relações entre as matérias-primas para a formulação do pigmento cerâmico azul de vanádio. Esta metodologia baseia-se em modelar superfícies de resposta por meio de polinômios ajustados para as propriedades de interesse. A forma padrão dos modelos de mistura mais utilizada para o ajuste de um modelo cúbico especial é apresentada na Equação 2.12:

$$E(y) = \sum_{i=1}^p \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j} \delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{i < j < k} \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (2.12)$$

em que  $E(y)$  é a resposta de interesse a ser modelada,  $p$  é o número de componentes (matérias-primas) da mistura,  $x_i$  é a fração de cada componente e os coeficientes  $\beta$  e  $\delta$  são associados às contribuições dos componentes na resposta.

O ajuste de um modelo linear envolve apenas o primeiro termo à direita da igualdade, enquanto o ajuste de um modelo quadrático envolve os dois primeiros termos à direita da igualdade. O aumento da ordem do modelo a ser ajustado torna-se necessário quando os fenômenos de estudo são complexos ou quando a região experimental de misturas for muito grande, exigindo um modelo elaborado. O número  $N$  de diferentes formulações necessárias para o ajuste de um modelo de ordem  $m$  para um sistema com  $p$  componentes (rede simplexo  $\{p, m\}$ ) é calculado pela Equação 2.13:

$$N = (p+m-1)! / m! (p-1)! \quad (2.13).$$

O ajuste de modelos matemáticos para os dados obtidos em experimentos fatoriais, assim como para os dados de experimentos com variáveis de mistura, possibilita a análise dos resultados através de superfícies de resposta, uma técnica prática para visualizar o comportamento do sistema estudado em função das alterações dos níveis das variáveis.

### CAPÍTULO 3 DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA DTP DA SÍLICA E DO MÉTODO DE MISTURA NA CINÉTICA DE REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO SILICATO DE ZIRCÔNIO A PARTIR DO $ZrO_2$ E $SiO_2$ .

A primeira etapa experimental do trabalho de teve três objetivos:

i) estudar a influência da DTP do  $SiO_2$  na cinética de reação de formação da zirconita, e determinar a DTP de sílica para o segmento do trabalho;

ii) estudar e identificar o método de mistura mais eficiente, que também será adotado para o restante do projeto.

iii) Verificar a influência da temperatura de queima no processo de síntese por estado sólido.

#### 3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 3.1 tem-se o fluxograma esquemático desta parte I do projeto. Posteriormente, cada etapa estará descrita com maiores detalhes.

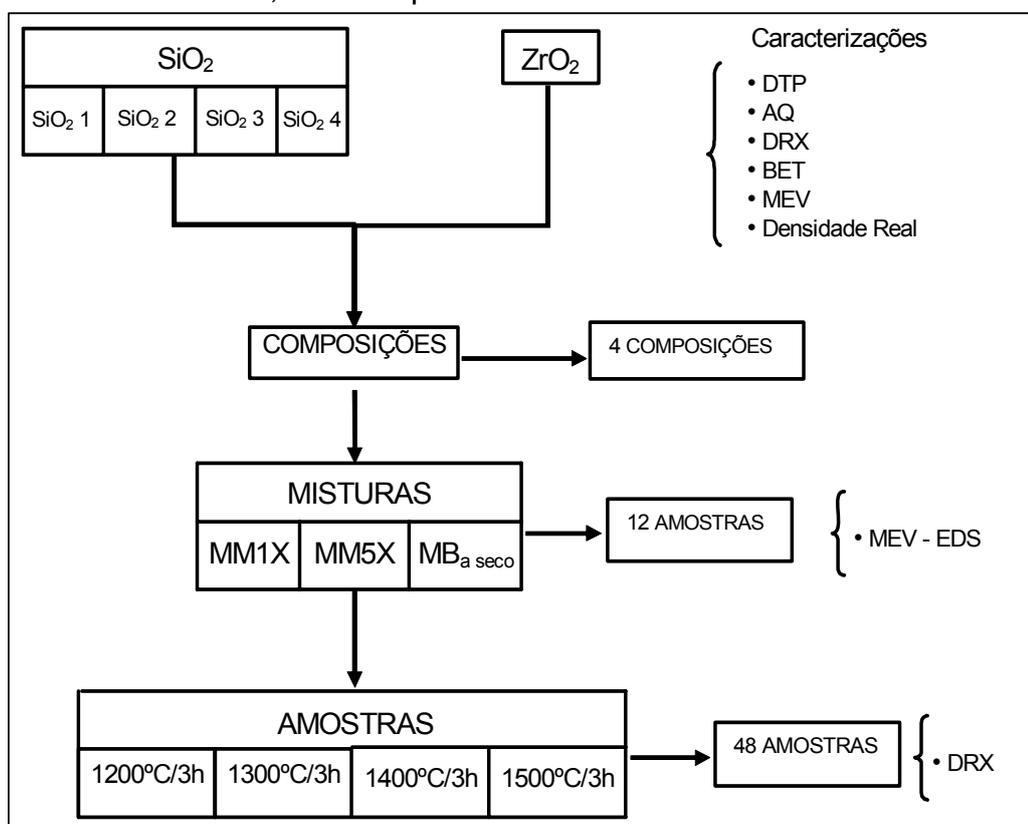


Figura 3.1 Fluxograma de desenvolvimento da parte I

O processo experimental iniciou-se com a seleção de precursores de origem industrial, de  $\text{SiO}_2$  (quartzo) e  $\text{ZrO}_2$  (badeleíta). A matéria-prima de quartzo foi inicialmente separada por peneiramento a úmido, com objetivo de se obter quatro diferentes distribuições de tamanho de partícula. Partiu-se para a etapa de caracterizações, na qual cada amostra foi previamente quarteada, para se retirar alíquotas representativas, as quais foram submetidas a caracterizações químicas, físicas e mineralógicas.

A caracterização química foi realizada pelo método de fluorescência de raios X (equipamento Philips PW 1400). Na análise mineralógica utilizou-se a técnica de difração de raios X, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , intervalo de varredura ( $2\theta$ ) de  $19^\circ$  a  $32^\circ$ , passo de  $0,025^\circ$  e 3 segundos por passo (equipamento Siemens D5005). Para as características físicas realizaram-se análises de distribuição de tamanho de partícula por método de sedimentação (equipamento SediGraph 5100 Micromeritics), em amostras previamente defloculadas; análise de área superficial específica, através de BET (equipamento Gemini 2370 Micromeritics); Densidade Real (equipamento AccuPyc 1330 Micromeritics) e a análise morfológica das partículas por microscopia eletrônica de varredura (equipamento Leica S440).

Após esta etapa de caracterização dos precursores, partiu-se para o preparo das composições, tendo as matérias-primas pesadas em balança analítica com incerteza de  $\pm 0,001\text{g}$ , na proporção de igualdade molar ( $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4$ ), o que representa em massa 32,8% de  $\text{SiO}_2$  e 67,2% de  $\text{ZrO}_2$ , de acordo com o diagrama de fases exposto na Figura 3.2.

As composições foram misturadas através de duas técnicas diferentes, moinho de martelos de laboratório e moinho de bolas a seco. Com relação ao moinho de martelos foram utilizadas duas formas distintas: a) passando uma vez pelo moinho e b) passando cinco vezes pelo moinho.

Estas amostras foram inicialmente caracterizadas quanto à intimidade de mistura dos reagentes, que constituiu, na análise de mapeamento dos componentes das misturas a cru, uma amostra representativa. Para isto foram preparadas pastilhas, com diâmetro de 1,2 cm, através de prensagem uniaxial, as quais foram colocadas sobre um porta-amostra metálico, efetivando-se o

contato elétrico com tinta de prata, sendo posteriormente recoberto com ouro. Estas amostras foram submetidas às análises de mapeamento utilizando-se o Microscópio Eletrônico de Varredura. Esta análise nos possibilita visualizar como e qual é o grau de distribuição dos componentes na mistura.

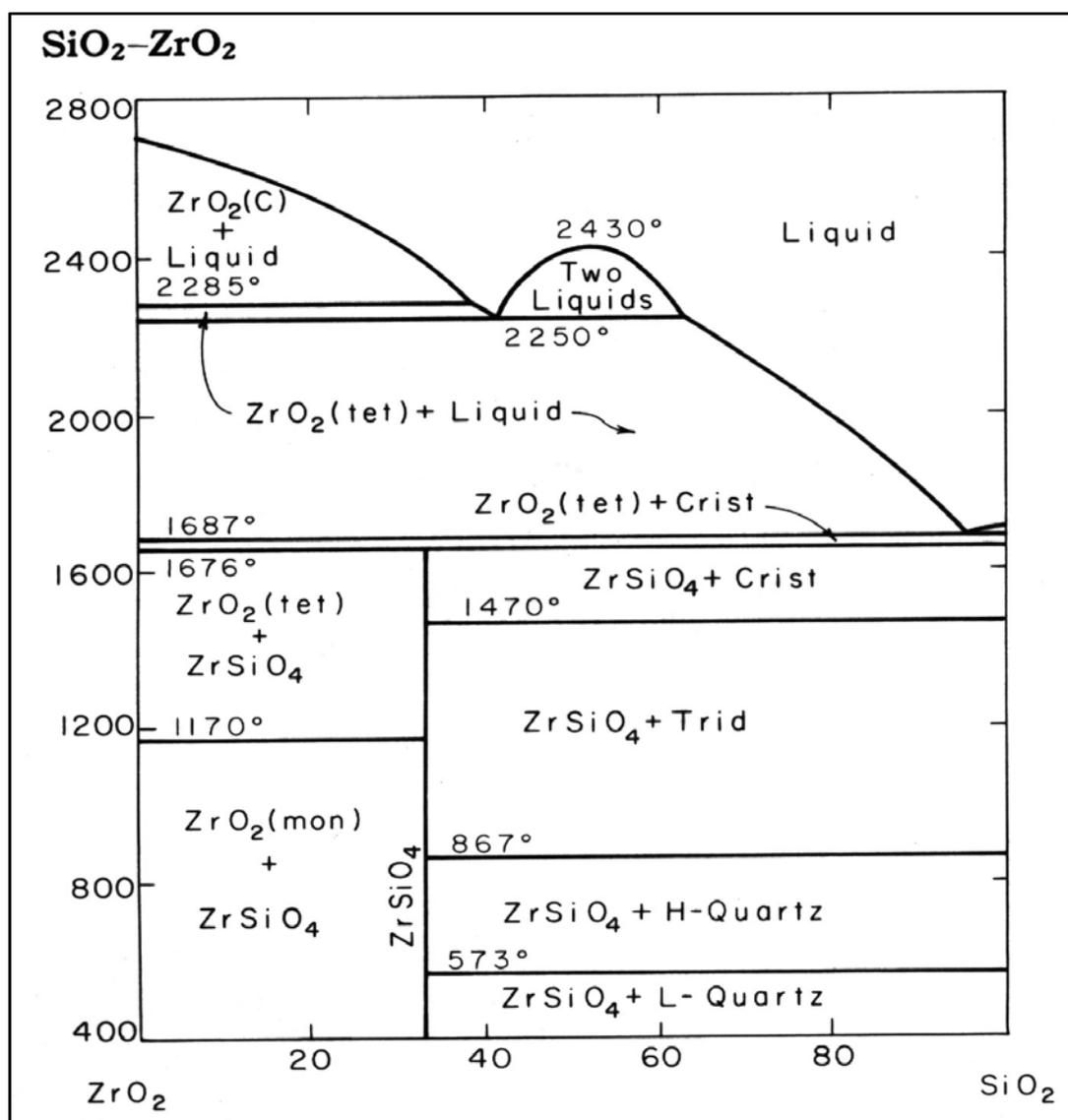


Figura 3.2 Diagrama de fases  $\text{ZrO}_2$  -  $\text{SiO}_2$  [44]

Concomitantemente à etapa anterior, realizaram-se tratamentos térmicos em quatro temperaturas diferentes, conforme o ciclo de queima

exposto na Figura 3.3, utilizando-se um forno elétrico EDGCON 5P, nas seguintes condições:

- 1200°C/ 3 horas;
- 1300°C/ 3 horas;
- 1400°C/ 3 horas;
- 1500°C/ 3 horas.

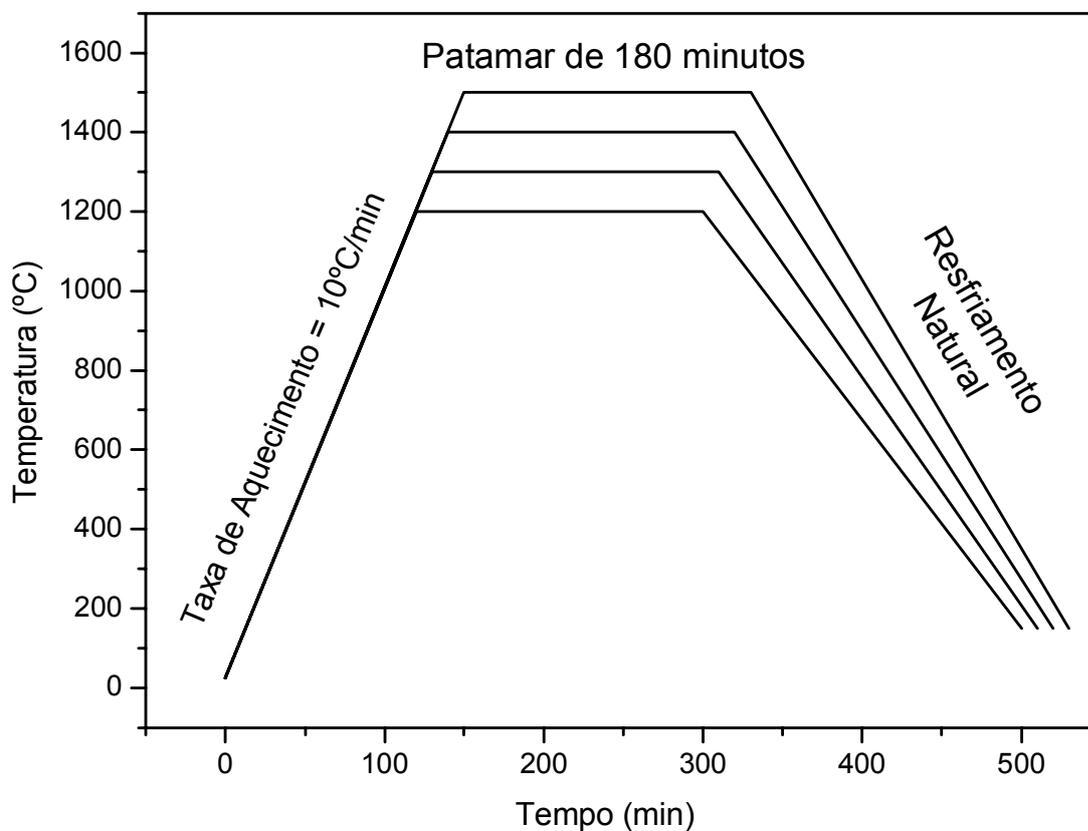


Figura 3.3 Ciclo de queima utilizado

Após os tratamentos térmicos, os pós foram desagregados com auxílio de um almofariz e pistilo de alumina, para análise mineralógica por DRX, visando à identificação das fases cristalinas presentes nos diversos estágios da reação. Utilizou-se a mesma rotina anteriormente descrita para a caracterização dos precursores.

## 3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.2.1 Propriedades Químicas, Mineralógicas e Físicas das Matérias-Primas

As caracterizações que eram intrínsecas ao material, como composição química e mineralógica e densidade real foram realizadas apenas nas amostras de óxido de zircônio e em uma fração do óxido de silício, no caso a amostra SiO<sub>2</sub> 1. Porém as características morfológicas foram realizadas em todas as frações de sílica além do precursor de zircônio, e os resultados estão expostos a seguir.

Inicialmente, a composição química das matérias-primas, esta apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Análise química dos pós dos óxidos de silício e zircônio

<b>Compostos</b>	<b>Óxido de Silício</b>	<b>Óxido de Zircônio</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	99,30	0,66
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,48	0,16
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,06	0,05
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,05	0,10
<b>CaO</b>	0,01	0,03
<b>MgO</b>	0,02	0,15
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,03	0,00
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,02	0,03
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,03	98,82

De acordo com os resultados obtidos pela análise química, tanto a amostra de óxido de silício, quanto à amostra de óxido de zircônio, apresentam-se com grau de pureza satisfatório de 99,30 e 98,82%, respectivamente. Vale lembrar que estas matérias-primas não são reagentes de renomados produtores químicos e sim de consumo industrial, o que explica a pureza ser considerada satisfatória.

As amostras caracterizadas por DRX têm os resultados expostos com as fases mineralógicas obtidas na Tabela 3.2 e os difratogramas na Figura 3.4.

Tabela 3.2 Fases mineralógicas presentes nos pós de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$

Matéria-prima	Fase obtida
Óxido de Silício - $\text{SiO}_2$	Quartzo
Óxido de Zircônio - $\text{ZrO}_2$	Badeleíta

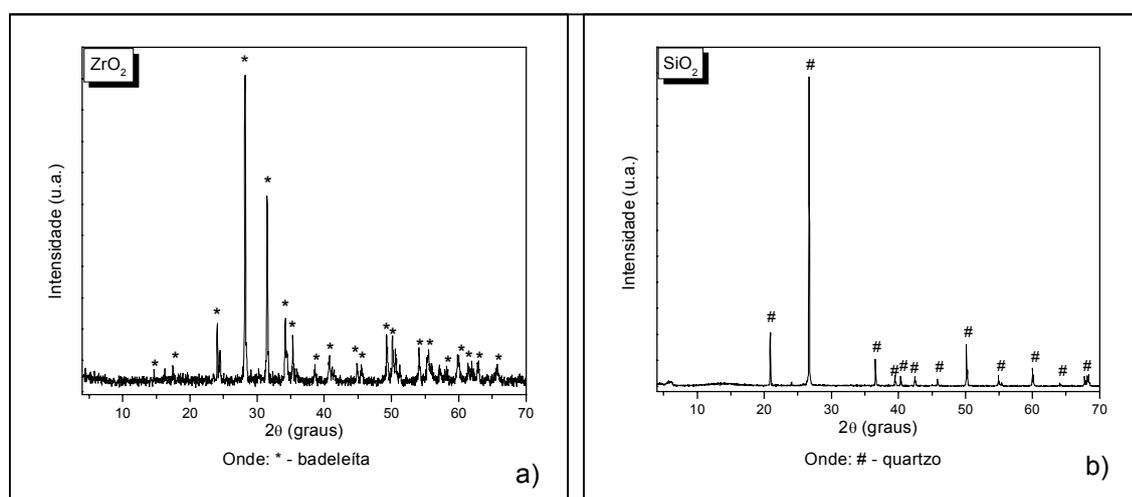


Figura 3.4 Difratogramas de raios X dos pós precursores: a) óxido de zircônio, b) óxido de silício.

Como se pode observar na Tabela 3.2 e na Figura 3.4, as matérias-primas apresentam-se monofásicas, sendo o quartzo, o mineral formador do óxido de silício e a badeleíta, como mineral do óxido de zircônio. Esta característica monofásica já era esperada, devido aos resultados de análises químicas expostos acima, que não se observou nenhum contaminante que representasse o aparecimento de fases secundárias.

As purezas química e mineralógica são variáveis e devem ser controladas em um processo industrial para que as reações não apresentem segregações, que representariam um decréscimo da qualidade do produto gerado.

Outra característica intrínseca do material, a densidade real, foi caracterizada, tendo o resultado exposto na Tabela 3.3, em comparação com dados da literatura.

Tabela 3.3 Resultados de densidade real dos precursores

<b>Precursores</b>	<b>d teórica [15] (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>d<sub>real</sub> (g.cm<sup>-3</sup>)</b>
SiO <sub>2</sub>	2,660	2,68 ± 0,02
ZrO <sub>2</sub>	5,890	5,88 ± 0,06

As densidades obtidas por picnometria de hélio, indicam uma semelhança com dados da literatura o que estabelece um importante dado de caracterização.

As caracterizações que dependem da morfologia e do tamanho das partículas, realizadas em todas as frações de sílica e na amostra de óxido de zircônio morfológicas, têm os resultados discutidos a seguir. Na Tabela 3.4 têm-se os resultados resumidos de distribuição de tamanho de partícula e, na Figura 3.5, têm-se os gráficos de DTP, mostrando o comportamento dos pós analisados.

Tabela 3.4 Resultados de DTP das matérias-primas

<b>Matérias-primas</b>	<b>Diâmetro médio de partícula a 50% (µm)</b>	<b>Intervalo de Tamanho de partículas aproximado (µm)</b>
SiO <sub>2</sub> 1	8,8	57,1 – < 0,2
SiO <sub>2</sub> 2	13,4	78,6 – 0,2
SiO <sub>2</sub> 3	57,1	110,6 – 27,9
SiO <sub>2</sub> 4	52,1	110,6 – 14,6
ZrO <sub>2</sub>	6,6	80,6 – 0,1

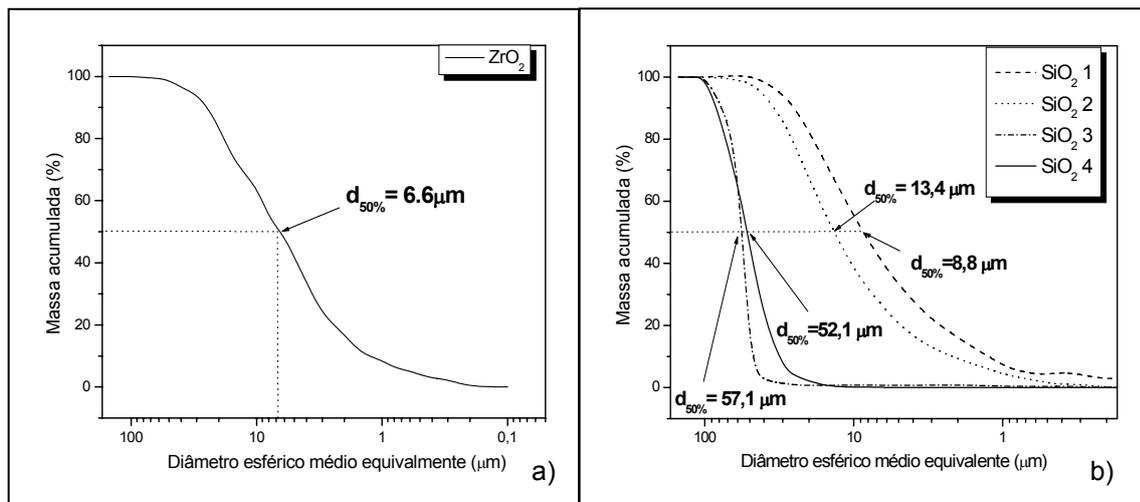


Figura 3.5 Resultados de DTP das amostras: a) óxido de zircônio, b) óxidos de silícios.

Os resultados de DTP mostram que o óxido de zircônio apresenta-se com uma distribuição relativamente larga, se estendendo de 80,6 até 0,1 microns, com mais de 50% abaixo de 6,6 microns.

As amostras de sílica, que passaram por processos de peneiramento a úmido, apresentaram distribuições relativamente estreitas. A amostra SiO<sub>2</sub> 1 pode ser considerada a mais fina, pois tem uma distribuição estreita em baixos tamanhos de partículas, tendo 50% abaixo de 8,8 microns, e assim respectivamente as amostras SiO<sub>2</sub> 2, 3 e 4 se distanciam de terem partículas finas. Pôde-se então definir uma ordem de “fineza” das matérias-primas de sílica, ou seja, quanto maior o código, mais fino são as partículas que constituem o pó: SiO<sub>2</sub> 1 < SiO<sub>2</sub> 2 < SiO<sub>2</sub> 3 < SiO<sub>2</sub> 4.

Estes dados correlacionam-se com os resultados de área superficial específica, apresentados na Tabela 3.5 abaixo.

Tabela 3.5 Resultados de área superficial específica

Amostra	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)
SiO <sub>2</sub> 1	2,2203
SiO <sub>2</sub> 2	1,4743
SiO <sub>2</sub> 3	0,3123
SiO <sub>2</sub> 4	0,3280
ZrO <sub>2</sub>	1,9997

Observa-se uma ligação direta entre os resultados de DTP e os de área superficial, o que era esperado, pois quanto menor o tamanho da partícula maior é a superfície externa por grama de material. Assim quanto mais fino é o pó analisado maior será sua área superficial.

As características morfológicas dos precursores se encerram com os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV), tendo as imagens do óxido de zircônio e das frações de sílica expostas nas Figuras 3.6 e 3.7, respectivamente.

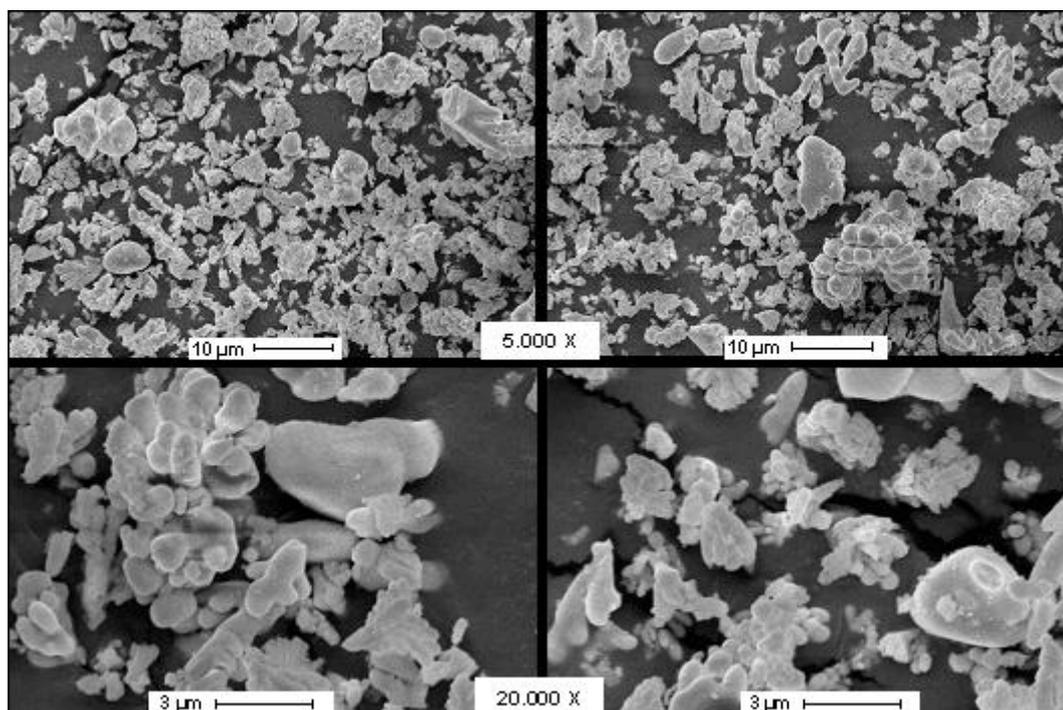


Figura 3.6 Micrografias do óxido de zircônio em dois aumentos – 5 e 20 mil X

Analisando-se a figura acima pode-se perceber uma variação nos tamanhos das partículas, tendo-se partículas de 1 até as maiores com 10 microns, além de agregados de 20 microns. Isso vai ao encontro dos resultados de distribuição de tamanhos de partículas, que já mostravam esta variação de tamanhos. Também observa-se o formato das partículas bem peculiar, tendo bordas arredondadas, característico de materiais vítreos que foi aquecido a temperaturas extremas, perto do ponto de fusão. Esse fato pode estar relacionado a esta matéria-prima ser de origem sintética e não de origem natural apenas beneficiada.

Na Figura 3.7 apresentam-se as micrografias das amostras de sílica nas quatro frações distintas, em dois aumentos 500 e 2000 vezes, dispostos à esquerda e à direita, respectivamente.

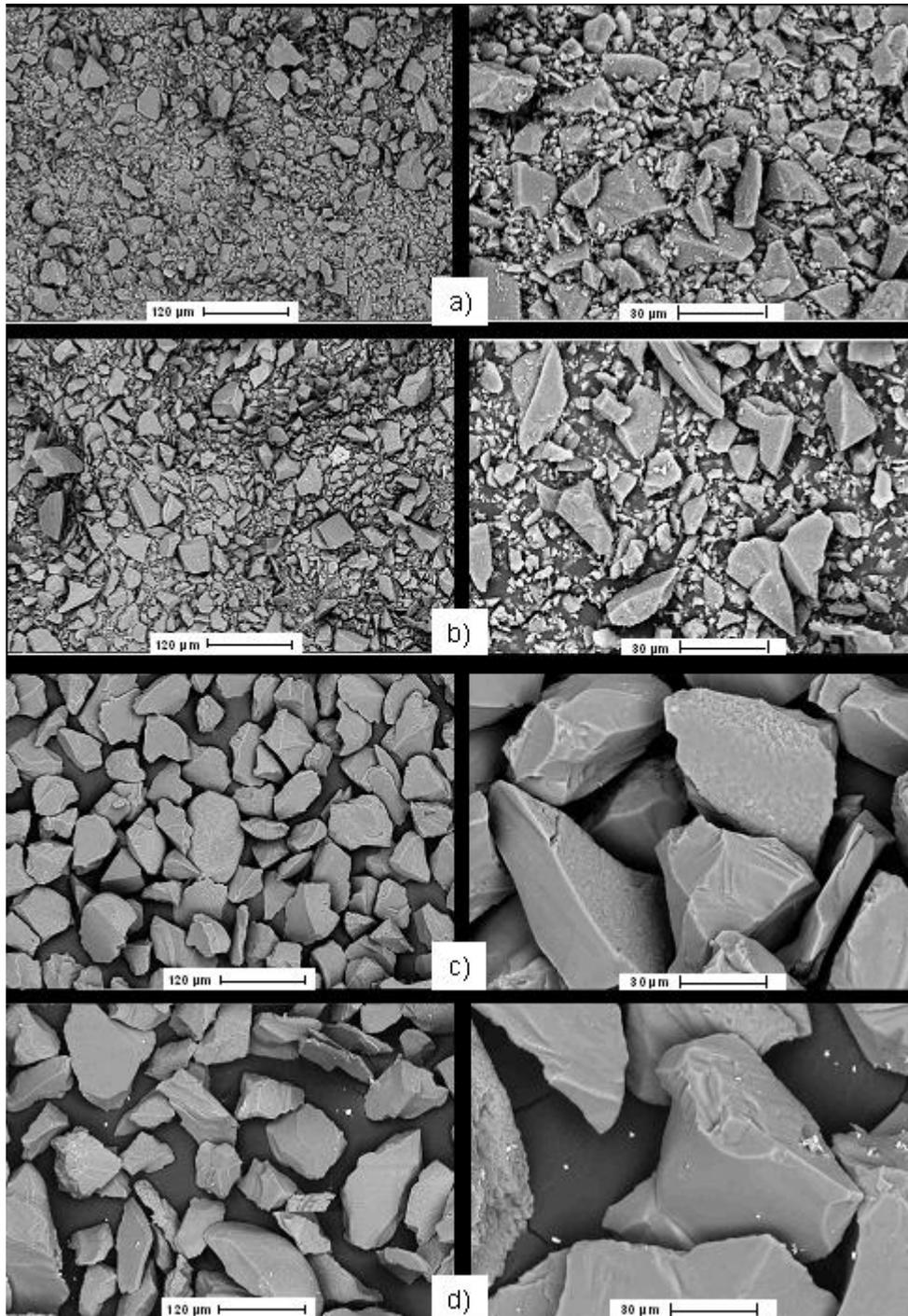


Figura 3.7 Micrografias dos pós-precursores de óxido de silício nas quatro frações: a)  $\text{SiO}_2$  1, b)  $\text{SiO}_2$  2, c)  $\text{SiO}_2$  3 e d)  $\text{SiO}_2$  4, dois aumentos: 500 e 2000 vezes.

Analisando-se a Figura 3.7, percebe-se uma correlação entre as imagens e a caracterização da DTP, anteriormente apresentada. Na micrografia **a**, referente à amostra SiO<sub>2</sub> 1, observam-se partículas disformes, e tamanhos grandes com 20 microns até menores com menos de 1 microns. Na amostra **b** (SiO<sub>2</sub> 2) tem-se uma proximidade morfológica com a amostra SiO<sub>2</sub> 1, porém com tamanhos de partículas um pouco maiores, variando de 40 a 1 micron. Esse fato está bem evidenciado no gráfico da DTP, na qual tem-se um deslocamento da curva, para a direção de tamanhos maiores, mantendo-se a inclinação, quando passa da amostra 1 para a 2. Na fração SiO<sub>2</sub> 3, representada pela letra **c** na figura acima, nota-se um distribuição extremamente fechada com partículas de 60 microns. Já a amostra SiO<sub>2</sub> 4 (letra **d**), mostra partículas um pouco maiores que a anterior, com partículas por volta de 80 microns.

Todos os resultados de caracterizações expostos anteriormente são importantes para definir as características das matérias-primas que serão utilizadas no decorrer do trabalho. Essa etapa foi necessária, pelo fato de estarem sendo utilizados materiais de procedência industrial, que por causa da elevada rotatividade de utilização das matérias-primas no processo produtivo, podem gerar gradientes de qualidade de um lote para o outro. Assim verificou-se, através dos resultados experimentais, qual o nível de qualidade dos precursores para o decorrer do trabalho experimental.

### **3.2.2 Caracterização da Efetividade de Mistura através de MEV**

Após a etapa de caracterização dos precursores, as amostras foram formuladas e submetidas a três níveis de mistura: MM1X, MM5X e MB<sub>a seco</sub> conforme procedimento explicado no capítulo 2.

Depois de misturadas, todas as amostras foram submetidas a ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o objetivo de verificar o nível de homogeneidade das partículas, lembrando que este fator é fundamental para o aumento da cinética de reação, por dependerem do contato partícula-partícula as reações que serão processadas.

Nesta etapa são exibidos os resultados das amostras formuladas com 4 tamanhos de partícula de sílica diferentes ( $\text{SiO}_2$  1, 2, 3 e 4), conforme caracterização dos precursores, e em três métodos de mistura (MM1 e 5X e MB). Assim são trabalhadas as imagens a fim de se analisar a influência do método de mistura nas quatro formulações.

Na Figura 3.8 estão agrupadas as micrografias em modo BSE (Base Scattered Electron), das amostras compostas por  $\text{SiO}_2$  1 misturadas pelos três métodos descritos acima.

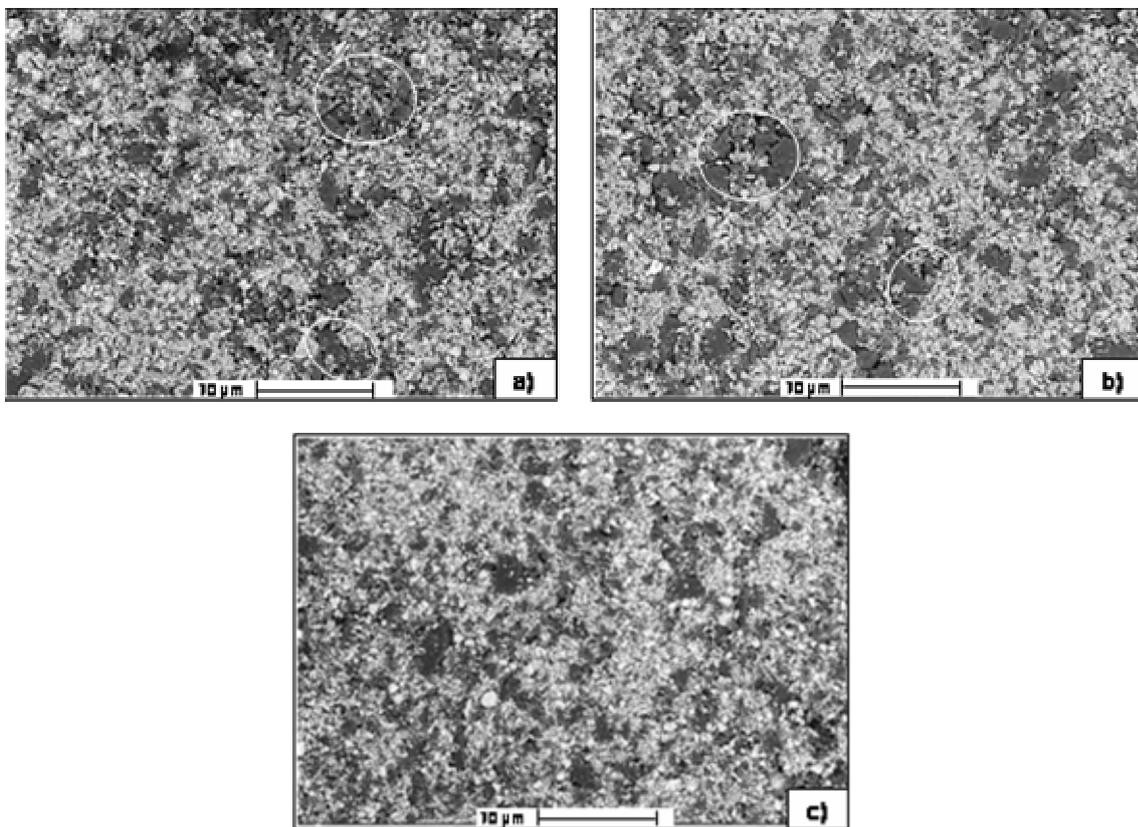


Figura 3.8 Micrografias em BSE com aumento de 1000X da amostra  $\text{SiO}_2$  1, misturadas pelos métodos a)MM1X, b)MM5X e c)MB<sub>a seco</sub>

Inicialmente pode-se observar um contraste grande entre as partículas. Utilizou-se o MEV em sistema BSE o que atua salientando diferenças químicas entre os elementos. Assim, os elementos com maior número atômico vão refletir maior quantidade de elétrons emitidos pelo MEV, adquirindo uma cor mais clara, enquanto que os de menor número atômico atuam de forma inversa

adquirindo cor mais escura. O óxido de zircônio possui massa molecular de  $107,22 \text{ g.mol}^{-1}$  e o óxido de silício possui  $44,09 \text{ g.mol}^{-1}$ , conclui-se, então, que as partículas claras são de  $\text{ZrO}_2$  e as escuras são de  $\text{SiO}_2$ , o que foi confirmado através de uma análise semiquantitativa por EDS em cada tipo de partícula.

O aumento da eficácia do método de mistura, se observarmos com critério, quando passamos de MM1X para MM5X e depois para  $\text{MB}_{a \text{ seco}}$ , ocasiona uma maior homogeneidade das partículas na área analisada, o que ocasiona um aumento no número de pontos de contato por unidade de volume, fato essencial para o bom desempenho das reações em estado sólido. Nas figuras ressaltaram-se pequenos aglomerados de partículas de  $\text{SiO}_2$ , que prejudicam as reações durante a etapa de queima, na qual as reações em estado sólido se processam. Esse fator foi discutido no capítulo 2, sendo uma variável importante que afeta diretamente a cinética das reações.

Vale ressaltar que os tamanhos das partículas, a princípio não mudaram durante os processos de mistura, o que torna as amostras totalmente comparáveis, tendo todos os resultados experimentais futuros apenas a influência do método de mistura.

Na Figura 3.9, têm-se agrupadas, a amostra  $\text{SiO}_2$  2, nos diferentes métodos de mistura.

O fato observado na amostra  $\text{SiO}_2$  1 na Figura 3.8, observou-se também na amostra  $\text{SiO}_2$  2 da Figura 3.9, apresentando um aumento da homogeneidade conforme se aumenta o grau de mistura. Os aglomerados se desfazem e aumentam os pontos de contato entre os reagentes.

Novamente nota-se uma baixa alteração entre os tamanhos das partículas durante os processos de mistura, o que torna as amostras comparáveis, assim todas as constatações experimentais futuras se darão apenas pela influência da variável de mistura.

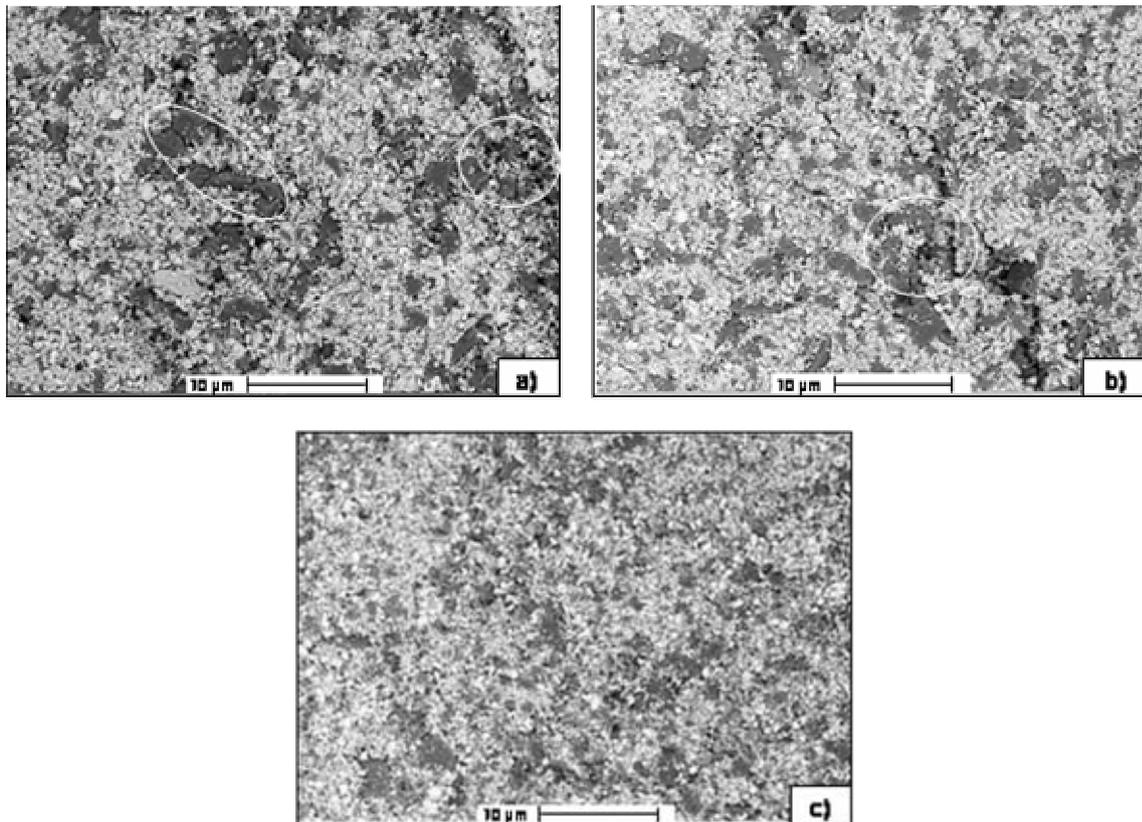


Figura 3.9 Micrografias em BSE com aumento de 1000X da amostra  $\text{SiO}_2$  2, misturadas pelos métodos a)MM1X, b)MM5X e c)MB<sub>a seco</sub>

Na Figura 3.10, tem-se a amostra composta pelo precursor  $\text{SiO}_2$  3, mostrando também a influência do método de mistura.

Inicialmente percebe-se uma alteração no tamanho de partícula ao passar-se da técnica de moinho de martelos para o de bolas. Independente deste fato as amostras a e b, referentes às amostras MM1X e MM5X, respectivamente, mostram aglomerados como indicados pelo círculo branco. Já a amostra submetida ao processo de mistura por moinho de bolas (MB) apresenta-se desaglomerada e com tamanhos de partículas menores.

O fato do processo MB ter cominuído e desaglomerado as partículas aumenta a reatividade da mistura, através da união de duas variáveis: tamanho e pontos de contatos entre as partículas.

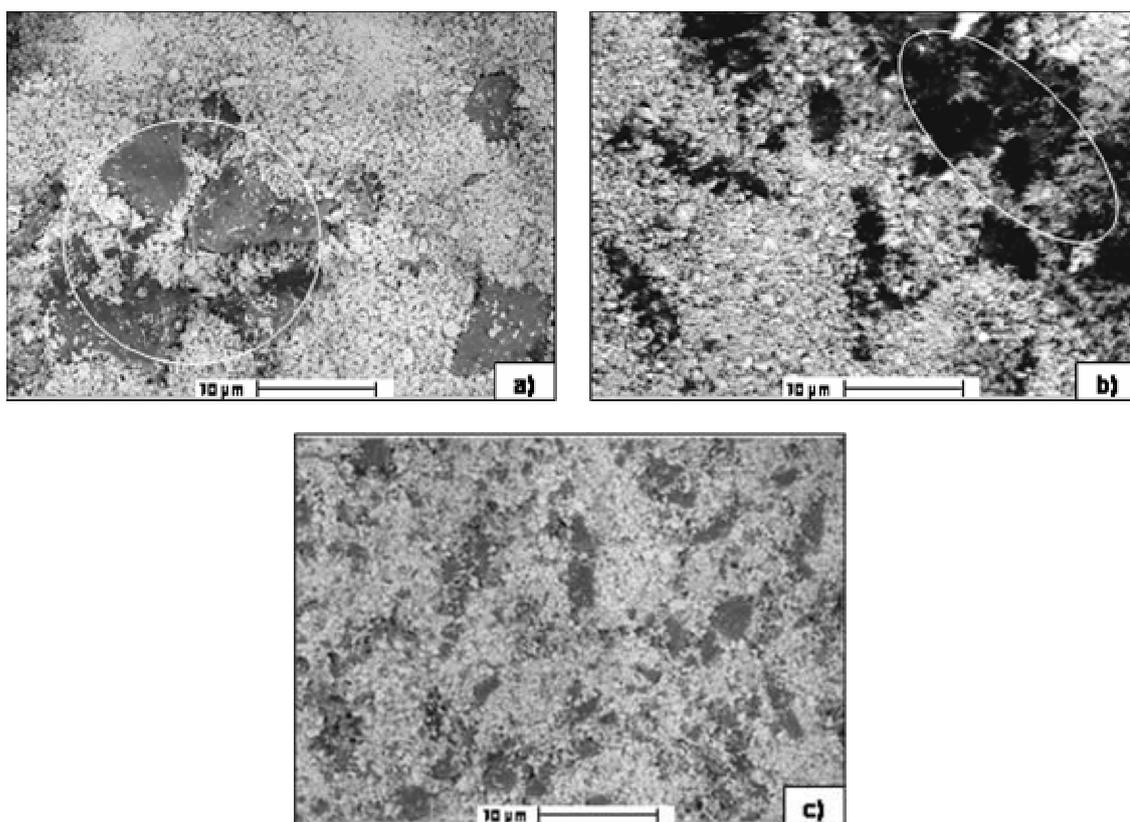


Figura 3.10 Micrografias em BSE com aumento de 1000X da amostra  $\text{SiO}_2$  3, misturadas pelos métodos a)MM1X, b)MM5X e c)MB<sub>a seco</sub>

Na Figura 3.11, tem-se a amostra composta pelo precursor  $\text{SiO}_2$  4, mostrando novamente a influência do método de mistura.

Da mesma forma que discutido para a amostra anterior, tem-se dois fatores atuando: a desaglomeração e a cominuição das partículas de sílica. Nota-se novamente a diminuição dos aglomerados na amostra submetida ao processo mistura por moinho de bolas.

Os resultados exibidos até este momento apresentam-se com características que já sugerem uma tendência cinética. Conforme os fundamentos teóricos, duas características dos precursores e das misturas afetam e até determinam a reatividade entre sólidos: a DTP e o número de pontos de contato por unidade de volume. Assim conforme analisado, a amostra  $\text{SiO}_2$  1 misturada pela técnica de moinho de bolas, apresentará a maior velocidade de reação. Porém fatores térmicos serão avaliados na seqüência para a comprovação ou não da hipótese sugerida.

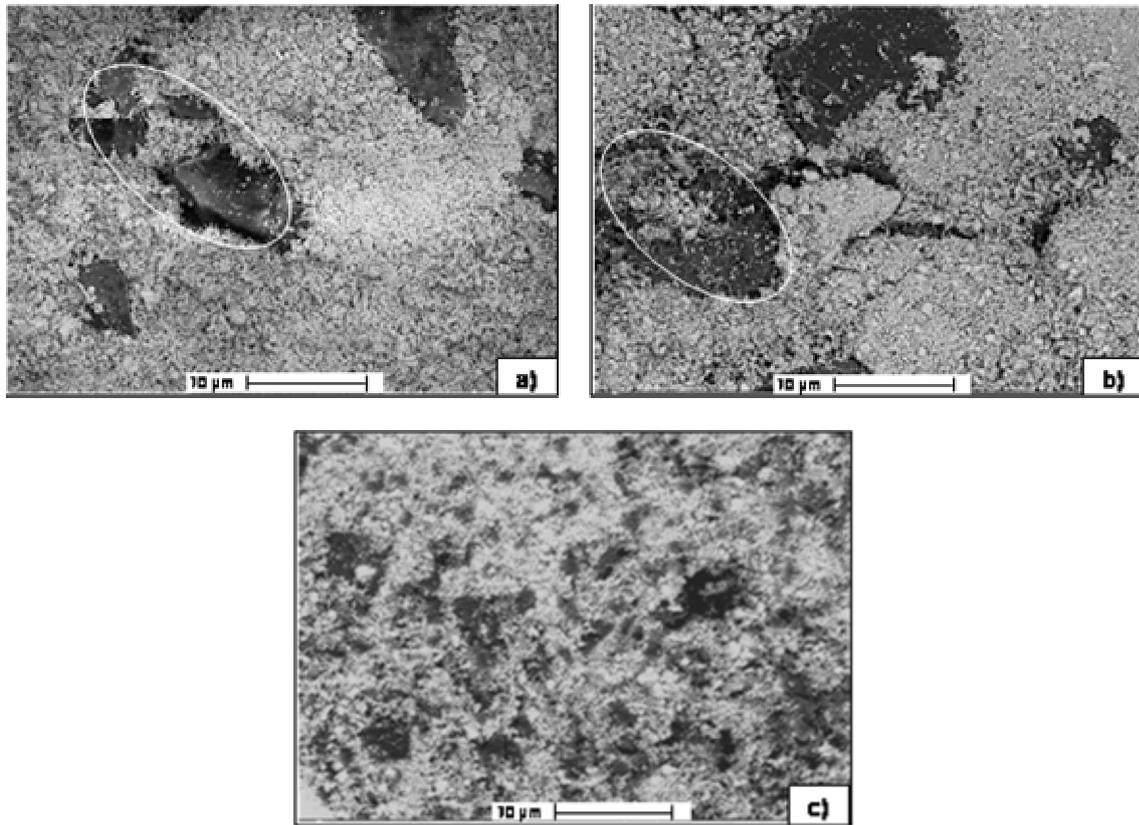


Figura 3.11 Micrografias em BSE com aumento de 1000X da amostra  $\text{SiO}_2$  4, misturadas pelos métodos a)MM1X, b)MM5X e c)MB<sub>a seco</sub>

### 3.2.3 Caracterização da Influência da DTP da sílica na cinética de reação de formação da zirconita através de DRX

A etapa de otimização da DTP mais reativa cineticamente deu-se através da análise por difratometria de raios X de todas amostras calcinadas em quatro temperaturas, conforme procedimento experimental: 1200, 1300, 1400 e 1500°C por 3 horas de patamar. Os resultados foram trabalhados buscando-se isolar as variáveis, deixando-se neste tópico a única variável solta, a DTP da sílica. Com auxílio do programa de análise de difratogramas EVA, mediram-se as áreas dos picos relativos ao silicato de zircônio, a fim de estudar a sua evolução com o aumento da temperatura. Vale ressaltar que os resultados são relativos e comparativos entre as amostras analisadas.

Serão exibidos apenas alguns resultados que evidenciam o objetivo desta etapa, sendo os demais resultados expostos no apêndice A no final da dissertação.

Na Figura 3.12 têm-se os difratogramas da amostra MM1X calcinada a 1400°C por 3 horas, mostrando a evolução dos picos dos produtos e reagentes, com a variação da DTP da sílica utilizada. Apresenta-se ao lado direito a correspondente variação do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) também com a variação da DTP da sílica.

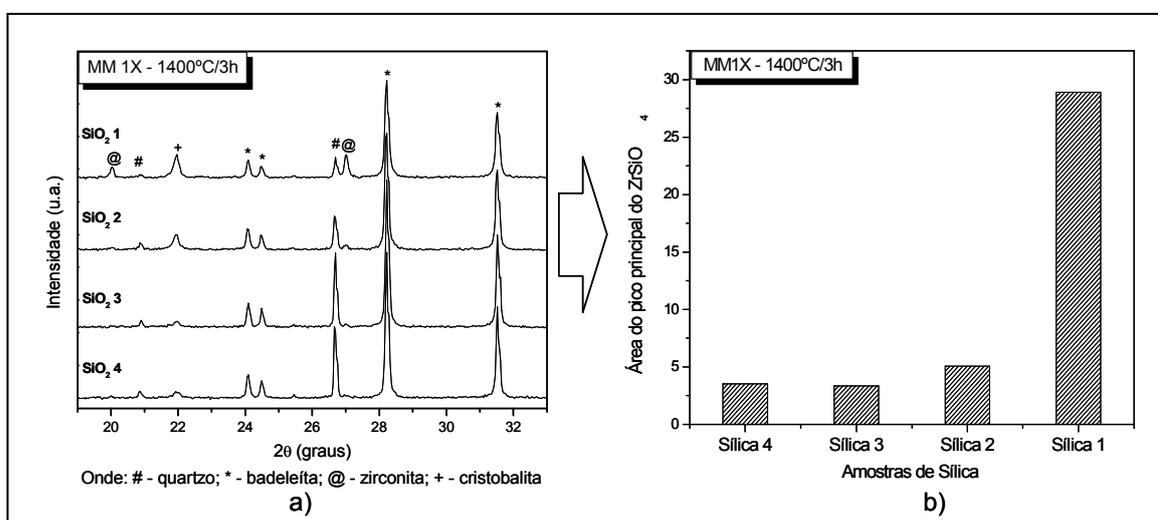


Figura 3.12 Resultados de DRX para diferentes DTP de sílica (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra MM1X calcinada a 1400°C por 3 horas.

Analisando-se a figura acima, percebe-se a importância do tamanho de partícula para uma reação em estado sólido. A diminuição do tamanho de partícula da sílica implica um correspondente aumento do produto de interesse, a zirconita ( $ZrSiO_4$ ). Esse fato fica evidente no gráfico b: para as amostras SiO<sub>2</sub> 3 e 4, não se observa nenhum produto formado, o que já era esperado, se pensarmos que a reação ocorre de forma superficial, no contato partícula-partícula, assim, partículas maiores são menos reativas tendo um número de pontos de contato por unidade de volume pequeno. A amostra SiO<sub>2</sub> 2, que tem uma DTP intermediária, já desenvolve reações e apresenta uma pequena

fração de produto formado. Porém a amostra mais fina,  $\text{SiO}_2$  1, supera as demais apresentando uma elevada formação do silicato de zircônio, o que se deve ao menor tamanho das partículas da sílica, fato que aumenta a sua reatividade a partir do aumento do número de pontos de contato com as partículas de óxido de zircônio, possibilitando o aumento do produto final formado.

Percebe-se também a formação de cristobalita, um polimorfo do quartzo, que em elevadas temperaturas pode-se formar, o que leva ao não consumo do  $\text{ZrO}_2$  na reação. A formação da cristobalita auxilia no estudo da influência do DTP de sílica na cinética de reação, pois todas as considerações feitas acima para a zirconita servem de maneira semelhante, ou seja, quanto mais fino o precursor de sílica utilizado nesta etapa, maior a formação da cristobalita.

Nas Figuras 3.13 e 3.14 têm-se as amostras MM5X e MB calcinados a  $1400^\circ\text{C}$  por 3 horas, evidenciando a influência da DTP de sílica na cinética de reação de formação da zirconita.

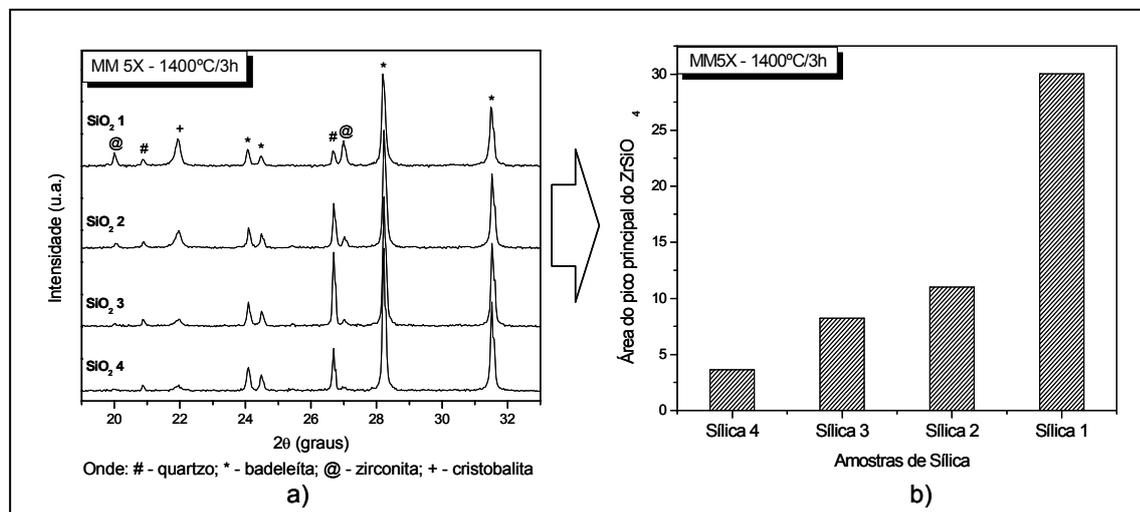


Figura 3.13 Resultados de DRX para diferentes DTP de sílica (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra MM5X calcinada a  $1400^\circ\text{C}$  por 3 horas.

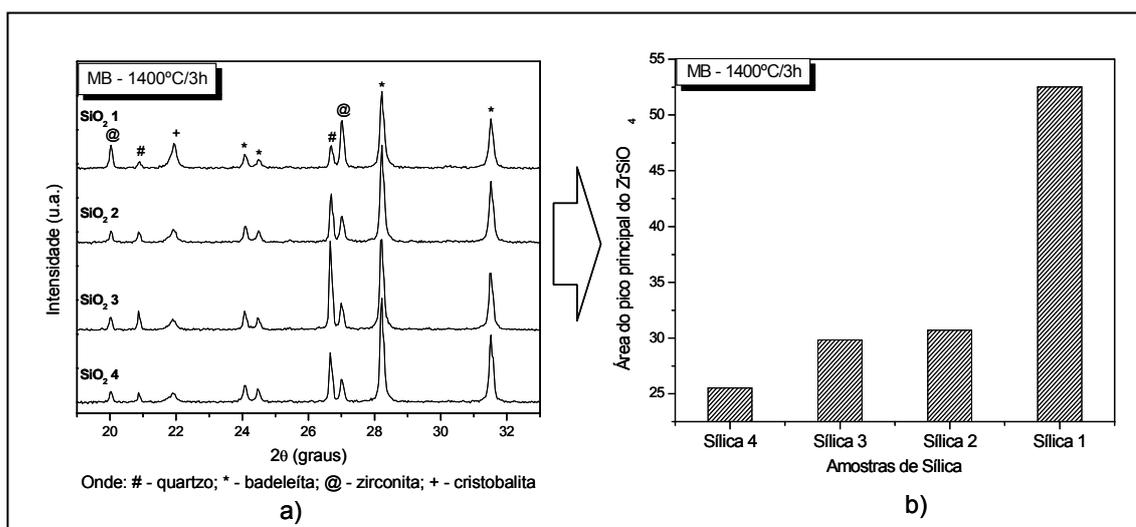


Figura 3.14 Resultados de DRX para diferentes DTP de sílica (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra MB calcinada a  $1400^\circ\text{C}$  por 3 horas.

Observando-se as Figuras 3.13 e 3.14, nota-se que o comportamento anteriormente descrito se mantém além de ficar mais facilmente determinado, pelo aumento da porcentagem de fase formada. Assim, pode-se perceber que não tinha sido um fato isolado, o de ter um melhor resultado com a sílica mais fina, e sim uma característica deste tipo de reação em estado sólido, que prova que quanto maior o número de pontos de contato por unidade de volume, maior será a velocidade de reação.

No apêndice A têm-se os demais resultados obtidos, incluindo-se as amostras calcinadas a  $1200$ ,  $1300$  e  $1500^\circ\text{C}$  por 3 horas nos três métodos de misturas utilizados (MM1X, MM5X e MB), organizados da mesma forma. Nestes resultados percebe-se o mesmo comportamento discutido nas Figuras 3.12, 3.13 e 3.14.

### 3.2.4 Caracterização da Influência da Temperatura na cinética de reação de formação da zirconita

A temperatura é a fonte de energia desenvolvida em um processo de síntese por estado sólido. Nesta etapa procurou-se trabalhar os resultados obtidos para deixar mais facilmente evidente a importância desta variável no trabalho desenvolvido. Da mesma forma que anteriormente, serão exibidos e

discutidos apenas alguns resultados e os demais serão colocados no final do trabalho, no apêndice B.

Na Figura 3.15 têm-se os difratogramas variando-se a temperatura em 1200, 1300, 1400 e 1500°C por 3 horas de patamar para amostra com SiO<sub>2</sub> 1 misturados por Moinho de Bolas (MB). No lado direito tem-se o gráfico da conseqüente evolução da área do pico principal da zirconita com aumento da temperatura.

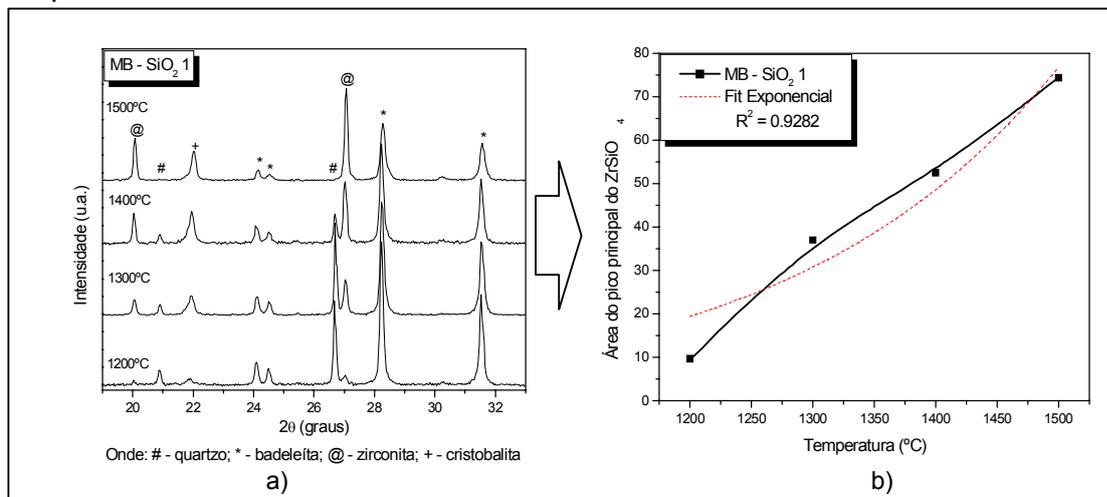


Figura 3.15 Resultados de DRX para diferentes temperaturas (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com SiO<sub>2</sub> 1 misturados por Moinho de Bolas (MB).

Analisando-se o resultado exposto acima pode-se perceber a forte influência que a temperatura tem no processo de reações em estado sólido. Nos difratogramas tem-se, com o aumento da temperatura, o aparecimento discreto de picos relativos ao silicato de zircônio a partir de 1200°C que vai se intensificando em 1300 e 1400 °C, até ser consumida ou amorfizada toda sílica inserida na composição inicial. Percebe-se também o aparecimento de um pico de cristobalita, um polimorfo do quartzo. Por esse fato, na mistura a 1500°C, ainda têm-se precursores de zircônio que não foram consumidos na reação.

Concomitantemente ao aumento dos picos dos reagentes, tem-se um decréscimo dos picos dos produtos, que sofrem reações e formam a fase zirconita, de interesse.

A influência da temperatura tem o comportamento evidenciando analisando-se a variação da área do pico principal do silicato de zircônio, no gráfico à direita. Ocorre uma variação quase linear na área com o aumento da temperatura.

Esses resultados eram previstos por causa das teorias cinéticas existentes. A temperatura se correlaciona com a constante de uma reação através da equação ARRHENIUS exibida no capítulo 2, na equação 2.2.

Ao verificarmos esta equação pode-se ver que a velocidade de reação se relaciona com a temperatura de forma exponencial, sendo  $\ln k_c$  inversamente proporcional a  $T$ . Isso significa que, fazendo trabalhos matemáticos, quanto maior a temperatura maior será a velocidade da reação e, portanto, indo diretamente ao encontro dos resultados experimentais obtidos.

Nas Figuras 3.16, 3.17 e 3.18 na seqüência, têm-se as amostras compostas pelos precursores  $\text{SiO}_2$  2, 3 e 4, misturados por moinho de bolas, mostrando-se a influência da temperatura no processo de síntese de mais 3 amostras, a fim de reforçar os resultados obtidos e discutidos na Figura 3.15.

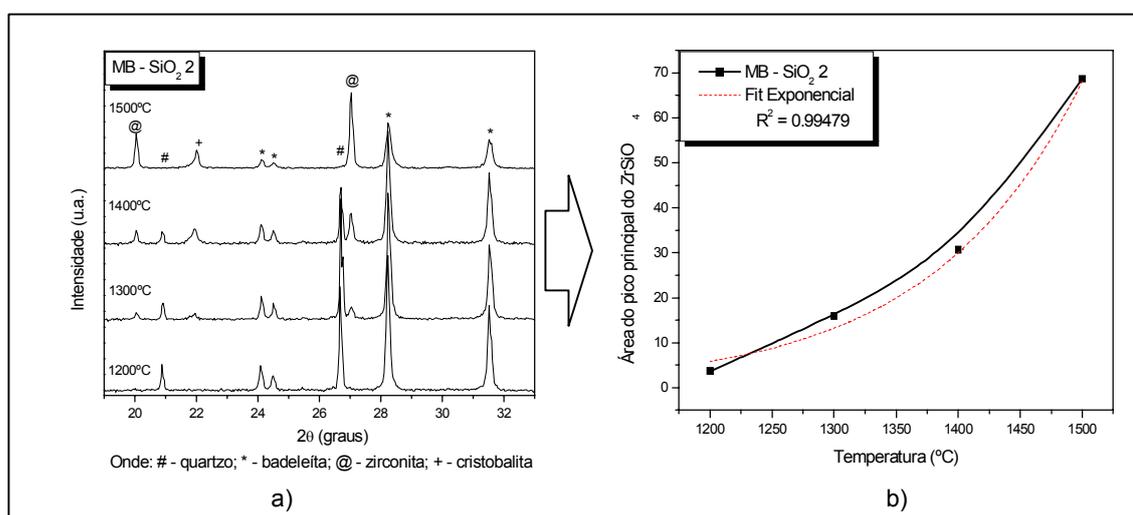


Figura 3.16 Resultados de DRX para diferentes temperaturas (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com  $\text{SiO}_2$  2 misturados por Moinho de Bolas (MB).

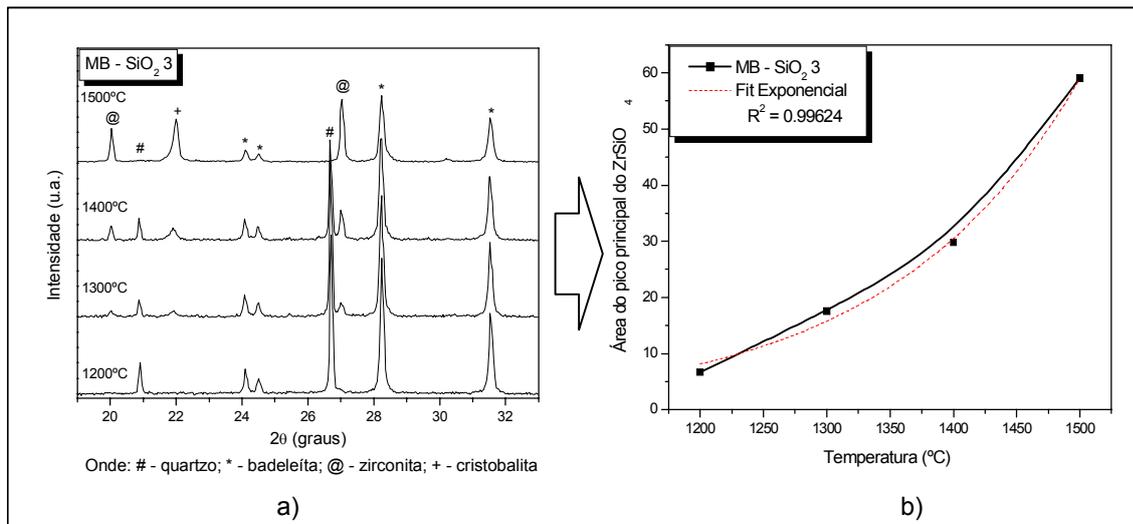


Figura 3.17 Resultados de DRX para diferentes temperaturas (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com SiO<sub>2</sub> 3 misturados por Moinho de Bolas (MB).

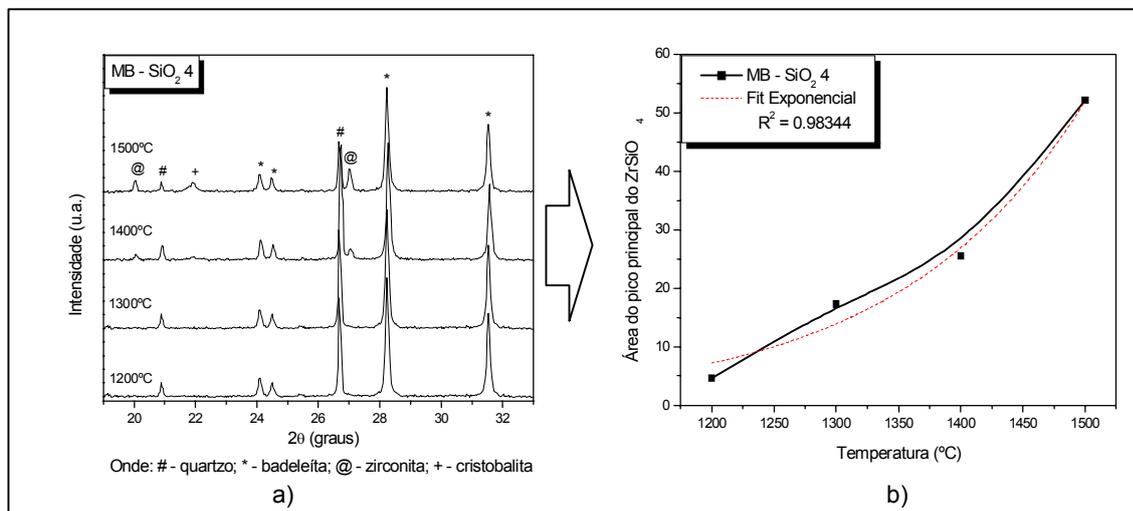


Figura 3.18 Resultados de DRX para diferentes temperaturas (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com SiO<sub>2</sub> 4 misturados por Moinho de Bolas (MB).

Pode-se perceber, analisando-se as figuras acima, que o comportamento apresentado por estas amostras reforçam o que foi anteriormente discutido em relação aos conceitos físico-químicos da influência da temperatura na reação de formação da zirconita. Ocorre uma diminuição dos picos dos precursores ( $ZrO_2$  e  $SiO_2$ -quartzo) e conseqüentemente um aumento dos picos dos produtos (zirconita e cristobalita) com aumento da temperatura. Nota-se apenas a diferença de que a fase zirconita só aparece em temperaturas acima de  $1300^\circ C$ , o que se apresenta como uma característica relacionada a outra variável analisada: aumento do tamanho de partícula do precursor de silício.

### **3.2.5 Caracterização da Influência do Método de Mistura na cinética de reação de formação da zirconita**

Como discutido no capítulo 2, a mistura das matérias-primas através de técnicas diversas, é uma maneira bastante eficaz de se aumentar o número de pontos de contato por unidade de volume dos precursores, tendo em vista que as reações em estado sólido ocorrem na interface partícula-partícula. Com isso os resultados expostos a seguir se tornam extremamente relevantes e importantes para o desenvolvimento deste projeto de pesquisa.

Os dados foram trabalhados de forma a deixar evidente a influência do método de mistura na cinética da reação. Da mesma forma que anteriormente, serão exibidos e discutidos apenas alguns resultados e os demais serão colocados no final do trabalho, no apêndice C.

Na Figura 3.19 têm-se os difratogramas variando-se o método de mistura para a amostra composta pela  $SiO_2$  1 e calcinada a  $1200^\circ C$  por 3 horas, e, à direita, a conseqüente evolução da área do pico principal do silicato de zircônio.

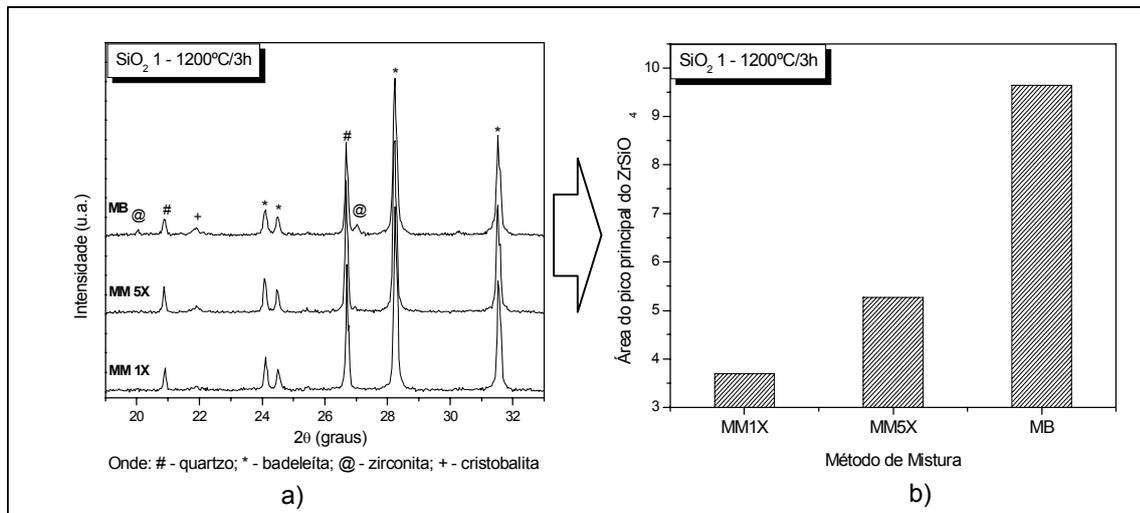


Figura 3.19 Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizados (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com SiO<sub>2</sub> 1 calcinado a 1200°C por 3 horas.

Analisando-se a figura acima, nota-se a importância da efetividade de uma mistura para a cinética da reação em estado sólido. Conforme aumenta-se a rigidez da mistura, tem-se o aparecimento dos picos relativos ao silicato de zircônio e à cristobalita, além da conseqüente diminuição dos picos dos precursores (ZrO<sub>2</sub> E SiO<sub>2</sub>-quartzo).

Esse fato vai ao encontro do resultado obtido e na hipótese levantada na etapa de caracterização da homogeneidade de mistura pelo MEV. Retomando os resultados expostos na etapa citada, as amostras que tinham sido submetidas ao método de mistura por moinho de bolas apresentavam uma menor aglomeração e, como discutido, era fator fundamental para aumentar a velocidade de reação em estado sólido. O mesmo comportamento foi comprovado, aumentando-se os pontos de contato entre as partículas, que se faz com a eficiência de mistura, maior é a cinética de reação, representada pela área do pico da fase de interesse, a zirconita.

Ilustrando melhor o conceito apresentado, o aumento da efetividade de mistura atua de forma a ter uma maior homogeneidade entre os precursores,

ou seja, cada partícula do reagente A estará em contato com o reagente B, causando um aumento do número de pontos de contato por unidade de volume, o que representa mais centros ativos para difusão atômica e conseqüentemente a formação dos produtos com maior velocidade, e menor gasto energético.

Este comportamento foi apresentado por Rossi [45], para o processo de formação do espinélio de sílica e alumina, observando-se uma total relação entre o aumento do número dos pontos de contatos, promovido pela efetividade de mistura, com a formação da fase de interesse.

Nas Figuras 3.20, 3.21 e 3.22 na seqüência, têm-se as amostras compostas pelos precursores  $\text{SiO}_2$  1 calcinados a 1300, 1400 e 1500 °C por 3 horas, mostrando-se a influência do método de mistura no processo de síntese de mais 3 amostras, a fim de reforçar os resultados obtidos e discutidos na Figura 3.19.

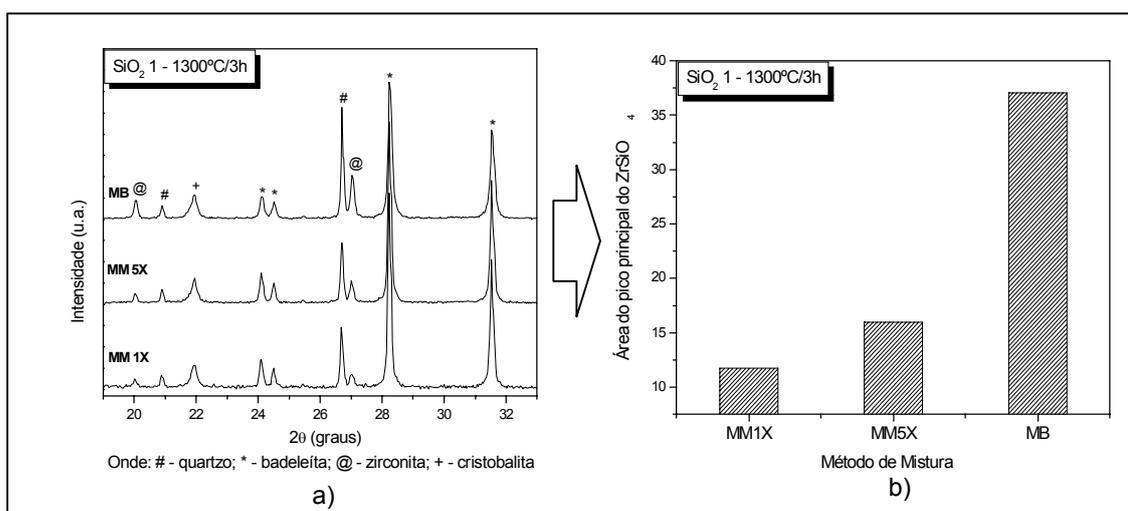


Figura 3.20 Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizados (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com  $\text{SiO}_2$  1 calcinado a 1300°C por 3 horas.

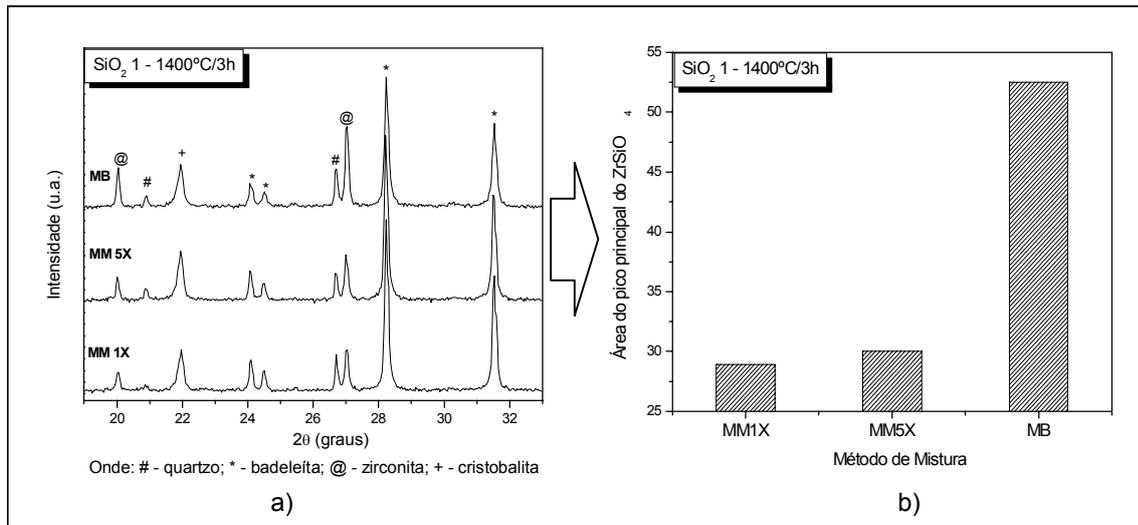


Figura 3.21 Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizados (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com SiO<sub>2</sub> 1 calcinado a 1400°C por 3 horas.

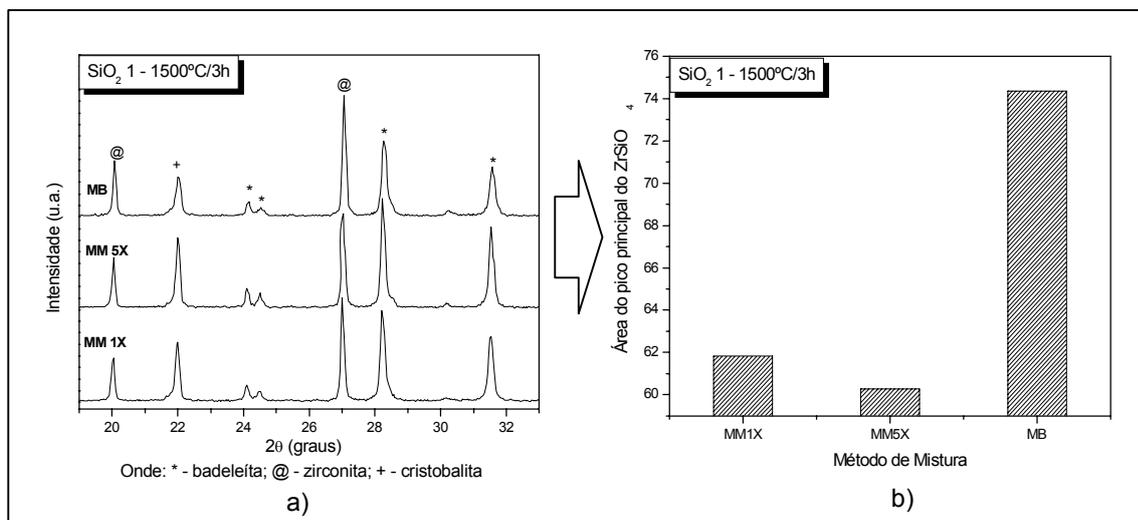


Figura 3.22 Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizados (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com SiO<sub>2</sub> 1 calcinado a 1500°C por 3 horas.

Analisando-se as figuras acima, nota-se que o comportamento apresentado por estas amostras reforçam o que foi anteriormente discutido em

relação a relação entre o aumento dos pontos de contato com uma maior cinética de reação de formação da zirconita. Ocorre uma diminuição dos picos dos precursores ( $ZrO_2$  e  $SiO_2$ -quartzo) e conseqüentemente um aumento dos picos dos produtos (zirconita e cristobalita), porém com maior intensidade, o que está relacionado à diferença de temperaturas entre as amostras.

### 3.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

O desenvolvimento experimental proposto neste capítulo fornece resultados consistentes para que as conclusões parciais tornem-se ponto de partida para a próxima etapa experimental. Estas conclusões são:

- A DTP da sílica influencia diretamente o processo de reação em estado sólido, no qual se encaixa o processo de síntese estudado. Assim, quanto menor o tamanho da partícula, maior a energia superficial, menor o raio da partícula e mais rapidamente esta será consumida ou reagida, tendo uma elevada cinética de reação. Com isso conclui-se que a DTP da sílica, ótima para a continuidade do trabalho, é a  $SiO_2$  1, que possui o menor tamanho médio de partícula;
- Como previa a teoria, através da equação de ARRHENIUS, a temperatura atua de forma direta na reatividade dos sólidos, aumentando a velocidade de reação com a maior energia térmica fornecida ao sistema. Porém estes resultados são preliminares e, para a próxima etapa estão previstas outras temperaturas de queimas; e
- O método de mistura também ocupa um papel de destaque nas reações em estado sólido, como mostram os resultados expostos. Ele atua de forma conjunta a DTP, pois não adiantaria ter uma sílica com partículas finas, porém agregadas, pela sua alta carga superficial. Assim o processo de mistura enérgico, quebra esses aglomerados auxiliando na velocidade de reação, através do aumento do número de pontos de contato por unidade de volume. O método de mistura que se mostrou mais eficaz é o por moinho de bolas, e será adotado como base para o prosseguimento do trabalho.



## **CAPÍTULO 4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE AGENTE CROMÓFORO E DAS CARACTERÍSTICAS DE QUEIMA NO DESENVOLVIMENTO DO PIGMENTO AZUL TURQUESA DE $ZrSiO_4$ DOPADO COM VANÁDIO**

Com base nos resultados obtidos e expostos no capítulo 3, no qual determinou-se que o método de mistura mais promissor é a mistura por moinho de bolas a seco e que quanto mais fina a DTP da sílica maior é a cinética da reação, esta segunda etapa experimental tem os seguintes objetivos propostos:

- i) identificar a influência do teor de agente cromóforo,  $V_2O_5$ , nas características cromáticas dos pigmentos, buscando otimizar as formulações mais promissoras;
- ii) estudar o papel desempenhado pelas variáveis tempo e temperatura de queima nas características pigmentantes dos compostos produzidos.

### **4.1 MATERIAIS E MÉTODOS**

Na Figura 4.1 tem-se o fluxograma esquemático desta parte II do projeto de pesquisa.

Inicialmente as matérias-primas foram pesadas em balança analítica com incerteza de  $\pm 0,001g$ , novamente na proporção de igualdade molar ( $ZrO_2 + SiO_2 \rightarrow ZrSiO_4$ ), o que representa em massa 32,8% de  $SiO_2$  e 67,2% de  $ZrO_2$ . A seguir, foram adicionados à composição um mineralizador utilizado industrialmente e três diferentes teores de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ), 4%, 7% e 10%, constituindo-se, portanto, três diferentes composições. Estas composições foram misturadas através da técnica de moinho de bolas a seco, que foi determinado o mais eficaz método de mistura na primeira etapa.

Depois de realizadas as misturas das composições por moinho de bolas a seco, estas foram submetidas a tratamentos térmicos em três temperaturas e dois tempos diferentes, em forno elétrico EDGCON 5P, no mesmo ciclo de queima anteriormente mostrado na Figura 3.1.2, variando-se

apenas a temperatura de patamar, nas condições abaixo, lembrando que todos os cadinhos foram tampados para diminuir a pressão de oxigênio no interior.

- 900°C/ 1 e 3 horas;
- 1000°C/ 1 e 3 horas;
- 1100°C/ 1 e 3 horas.

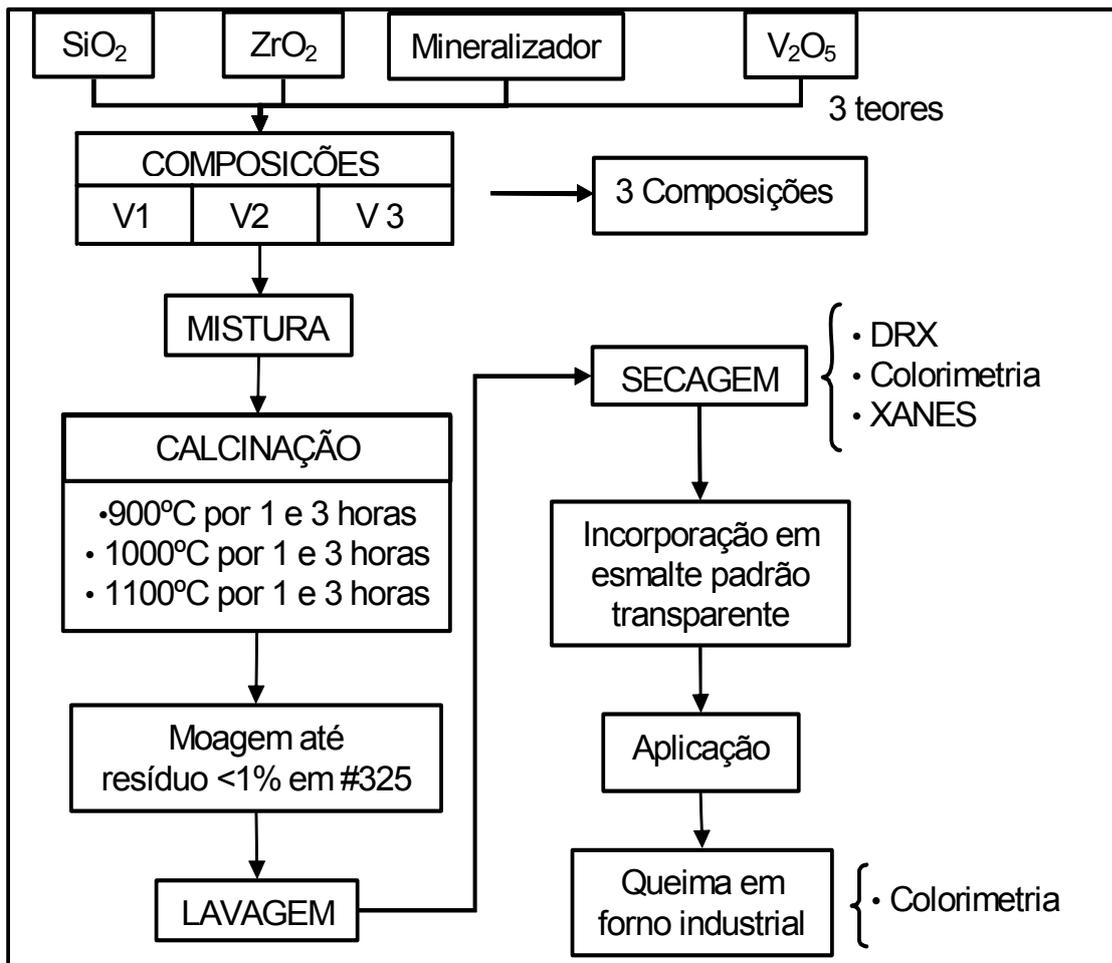


Figura 4.1 Fluxograma de desenvolvimento da parte II

Depois de calcinadas, as amostras foram desagregadas em almofariz, e uma fração de cada amostra foi separada e submetida às seguintes caracterizações:

- Análise mineralógica por DRX, utilizando radiação CuK $\alpha$ , intervalo de varredura ( $2\theta$ ) de 18° a 40°, passo de 0,025° e 3 segundos por passo (equipamento Siemens D5005). Esta análise visou à identificação das fases cristalinas presentes e formadas nos diversos estágios da reação;

- Análises colorimétricas diretas no pó, (equipamento Minolta 2500d com iluminante D65 A 10°), a fim de caracterizar as amostras quanto a sua composição cromática;
- Análise da camada K do vanádio por Espectroscopia de Absorção de Raios X (XANES) utilizando radiação Síncrotron (LNLS-Campinas) com um detector de fluorescência, em amostras depositadas em membranas poliméricas. Esta análise visa obter informações estruturais do íon cromóforo.

Outra fração das amostras (~15g) foi lixiviada através de uma moagem básica utilizando-se um moinho de bolas, com 50% de sólidos e 8% de NaOH, até um resíduo menor que 1% em peneira #325. Após a lavagem, estas amostras foram lavadas por 3 vezes com 1 litro de água, buscando eliminar qualquer tipo de sal solúvel que pudessem interferir nas aplicações em esmaltes, com posterior secagem em estufa.

Depois de secos, os pigmentos foram incorporados numa proporção de 5% a um esmalte padrão transparente e aplicados em pisos B11b engobados industriais, com auxílio de um binil (camada de 0,5 mm de espessura), sempre em comparação com um padrão aplicado ao lado. Vale ressaltar que o pigmento utilizado como padrão é de nível industrial de ótima procedência, assim, qualquer futura comparação com os testes é de absoluta representatividade. As peças foram queimadas em forno industrial com ciclo de 30 minutos e temperatura de patamar de 1140°C e submetidas a ensaios de colorimetria (equipamento Minolta 2500d com iluminante D65 A 10°).

## **4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.2.1 Caracterização dos pigmentos**

O primeiro passo analisado após os sucessivos tratamentos térmicos, foi caracterizar a amostra desenvolvida, quanto ao desenvolvimento da fase de interesse (zirconita -  $ZrSiO_4$ ). Esta caracterização foi realizada nas amostras antes do processo de lixiviação, pois qualquer tipo de material que possa ser eliminado durante este processo é de interesse para posteriores conclusões.

Na Tabela 4.1 tem-se um resumo das fases obtidas por DRX em todos os pigmentos desenvolvidos e na Figura D.1, no apêndice D, encontram-se todos os difratogramas comprovando os resultados expostos a seguir.

Tabela 4.1 Resultados mineralógicos

Amostra	Fases mineralógicas		
	Zirconita (ZrSiO <sub>4</sub> )	Badeleíta (ZrO <sub>2</sub> )	Quartzo (SiO <sub>2</sub> )
4% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 900°C/1h	N.O.	F.M.	F.M.
4% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1000°C/1h	N.O.	F.M.	F.M.
4% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1100°C/1h	F.M.	Tr.	N.O.
4% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 900°C/3h	N.O.	F.M.	F.M.
4% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1000°C/3h	F.M.	Tr.	N.O.
4% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1100°C/3h	F.M.	Tr.	N.O.
7% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 900°C/1h	F.M.	Tr.	N.O.
7% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1000°C/1h	F.M.	Tr.	N.O.
7% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1100°C/1h	F.M.	Tr.	N.O.
7% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 900°C/3h	F.M.	Tr.	N.O.
7% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1000°C/3h	F.M.	Tr.	N.O.
7% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1100°C/3h	F.M.	Tr.	N.O.
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 900°C/1h	F.M.	Tr.	N.O.
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1000°C/1h	F.M.	Tr.	N.O.
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1100°C/1h	F.M.	Tr.	N.O.
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 900°C/3h	F.M.	Tr.	N.O.
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1000°C/3h	F.M.	Tr.	N.O.
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1100°C/3h	F.M.	Tr.	N.O.

Legenda: FM - representa que a fase indicada é majoritária  
Tr - representa que a fase indicada apresenta apenas traços  
NO - representa que não foi observada a fase indicada

Os resultados de difratometria de raios X indicam amostras que reagiram totalmente e outras que não reagiram. Pode-se observar na tabela

acima que as amostras compostas por 4% de  $V_2O_5$  calcinadas a  $900^\circ\text{C}$  por 1 e 3 horas e a  $1000^\circ\text{C}$  por 1 hora, apresentaram como fases majoritárias os conseqüentes precursores utilizados (quartzo e badeleíta). Isso se deve ao fato de que as reações em estado sólido necessitam de alguns fatores para que se processem, dentre eles das condições de queima: tempo e temperatura.

Na Figura 4.2 os resultados foram trabalhados para se obter a influência da temperatura de queima na formação do silicato de zircônio. Para isso foram selecionadas as amostras que possibilitavam verificar este fator.

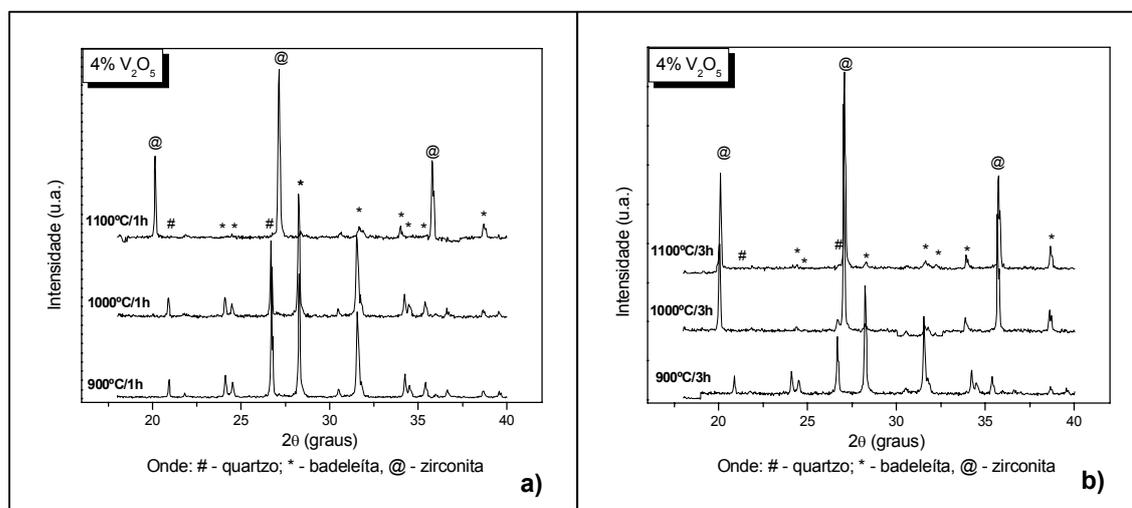


Figura 4.2 Resultados de DRX variando-se a temperatura para amostras com 4% de  $V_2O_5$  para duas temperaturas de patamar: a) 1 hora e b) 3 horas.

Analisando-se as figuras isoladamente, verifica-se que o aumento da temperatura facilita a formação do silicato de zircônio, para os dois tempos de patamar. Esse comportamento já foi muito bem discutido no capítulo anterior, na qual tem-se que a temperatura, pela Equação de ARRHENIUS, atua de forma diretamente na cinética de formação em estado sólido. Além disso, na etapa anterior tinha-se uma temperatura de queima elevada e que gerava fase secundária (cristobalita), chegando-se até  $1500^\circ\text{C}/3\text{h}$ . Como descrito no procedimento experimental na Figura 4.1, foi utilizado um agente mineralizador que contribuiu para a difusão através da formação de fase líquida e/ou pela criação de defeitos estruturais, o que possibilita a diminuição da temperatura de queima.

Ao analisarmos separadamente os gráficos percebe-se a influência do tempo de queima na reação de formação da zirconita. Para melhor visualização plotou-se esses resultados na Figura 4.3 a seguir.

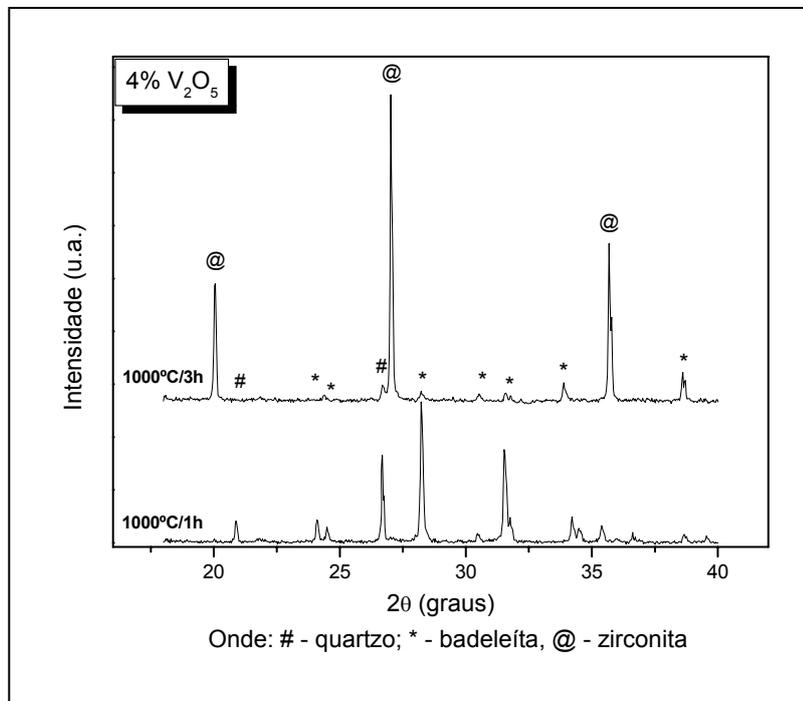


Figura 4.3 Resultados de DRX variando-se o tempo de patamar para amostra com 4% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinada a 1000°C.

Verifica-se na Figura 4.3 a direta relação entre tempo e cinética, pois calcinando a amostra na mesma temperatura, porém com 1 e 3 horas de patamar, tem-se a formação da fase de interesse.

As demais amostras apresentaram a zirconita como fase majoritária, não observando-se nenhum tipo de fase formada composta por vanádio. O pigmento azul turquesa de silicato de zircônio dopado com vanádio, como mostrado na revisão da literatura [20], é composto por uma solução sólida, de origem substitucional em que o vanádio entra na estrutura no sítio dodecaedro do ZrO<sub>8</sub>. O íon de vanádio, com estado de oxidação 4+ apresenta um raio iônico (0,86Å) muito próximo do Zr<sup>4+</sup>(0,98Å). Com isso a substituição na rede cristalina não provoca distorções cristalográficas ou de deslocamento interplanar ( $d_{hkl}$ ), o que implica o resultado obtido estar de acordo com a teoria existente.

Outra consideração importante observada analisando-se os resultados mineralógicos está relacionada à outra variável que influencia na cinética de uma reação em estado sólido: a presença de fase líquida de agentes catalisadores (aqui chamados de mineralizadores). Isso pode ser observado na Figura 4.4, em que os dados de DRX foram tratados a fim de correlacionar a influência do teor de óxido de vanádio na cinética de reação de formação das fases.

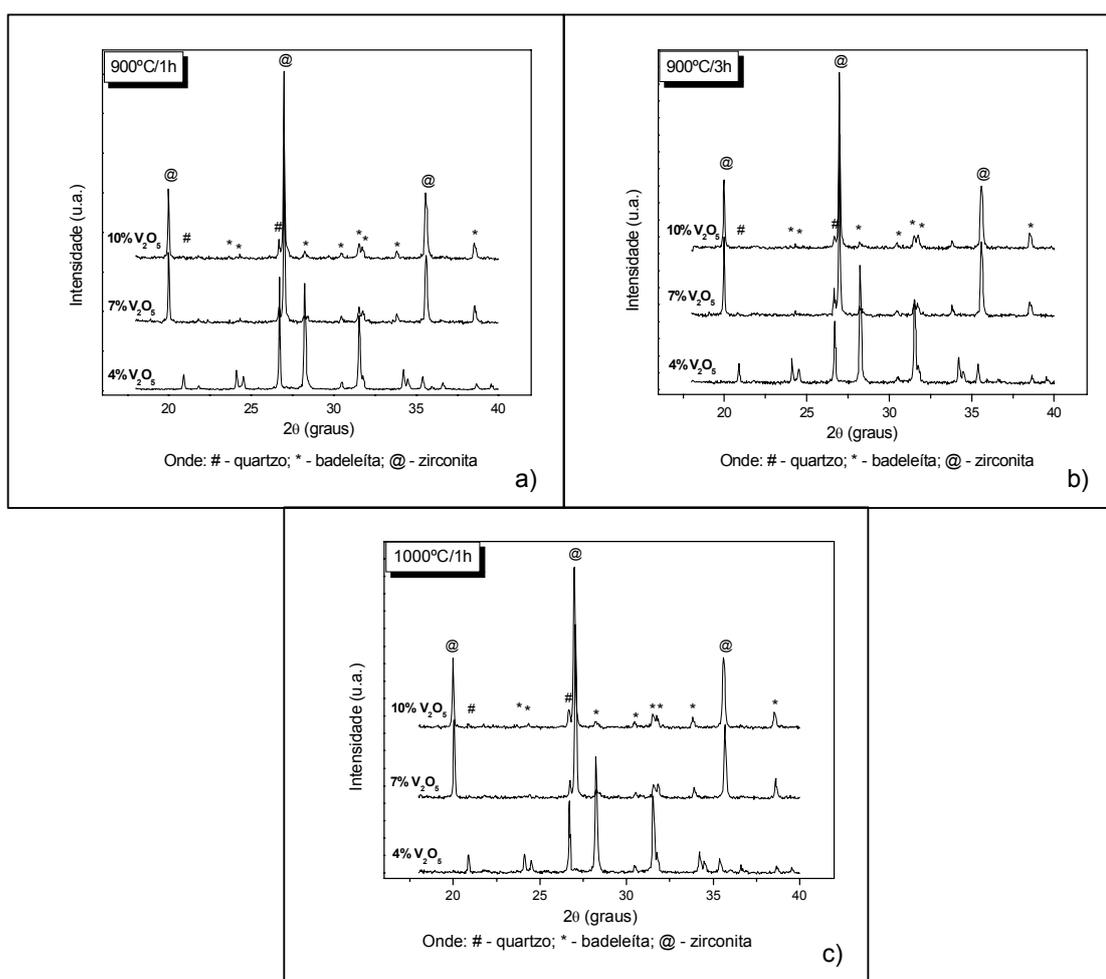


Figura 4.4 Resultados de DRX variando-se o teor de dopante para três condições reacionais: a) 900°C/1h, b) 900°C/3h e c) 1000°C/1h.

Os difratogramas trabalhados acima nos permitem analisar a influência do íon cromóforo na cinética. Verifica-se, para as três condições representadas acima, que amostra com menor teor de agente dopante não possuiu condições cinéticas para a formação do produto. Isso mostra que o agente dopante possui

papel duplo, sendo, como previa Llusar [24], ao mesmo tempo o responsável pela cor azul observada e também um agente mineralizador, fundindo-se a baixa temperatura e formando fase líquida que promove a diminuição da energia de ativação. Outros mecanismos são sugeridos para que o  $V_2O_5$  atue diminuindo a energia de formação do silicato de zircônio. Matkovitch e Cobert [26] sugerem que o vanádio atua formando o pirovanadato de zircônio ( $ZrV_2O_7$ ), como um intermediário reativo na ausência de mineralizadores, por volta de  $690^\circ\text{C}$  e que se decompõe por volta de  $760^\circ\text{C}$  para a formação da zirconita.

Esta observação de que o vanádio atua com agente cromóforo em fase líquida sustenta-se através de algumas medidas de Espectroscopia de Absorção de Raios X na borda K (XANES) do vanádio, obtidos no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS-Campinas), exposto na Figura 4.5. Lembrando que esta técnica se diferencia da reflexão de raios X pelo fato de ela ser seletiva por elemento, e não é necessária a amostra ser cristalina para que seja detectado o metal.

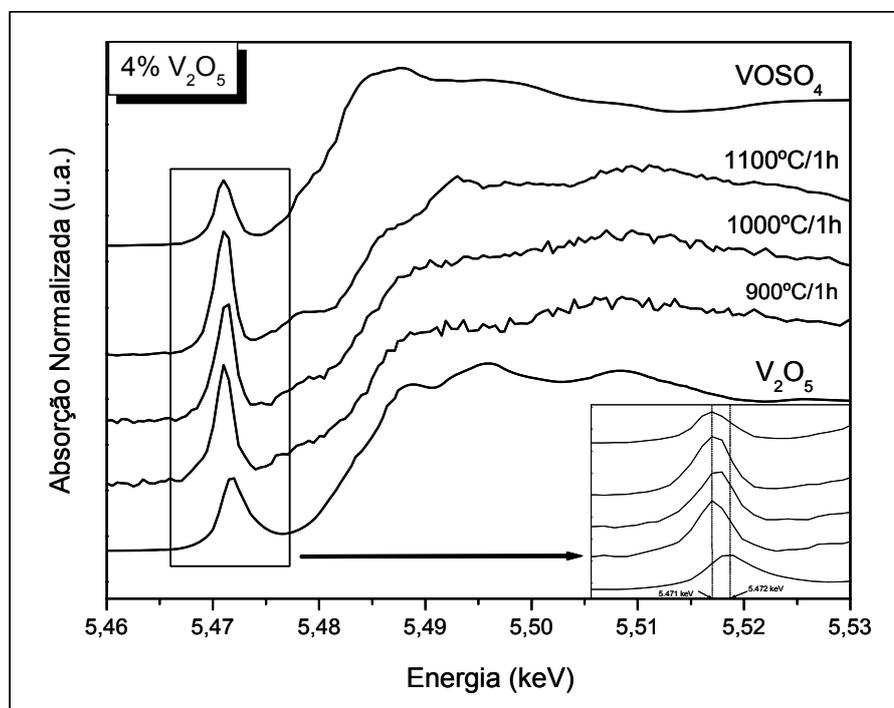


Figura 4.5 Resultados de XANES variando-se a temperatura de queima: a)  $900^\circ\text{C}/1\text{h}$ , b)  $900^\circ\text{C}/3\text{h}$  e c)  $1000^\circ\text{C}/1\text{h}$ . Em detalhe aumento da região do pico principal

A Figura 4.5 mostra os espectros de XANES para as amostras com 4% de dopante ( $V_2O_5$ ), calcinadas a 900, 1000 e 1100°C/1hora em comparação com dois padrões com estados de oxidação de vanádio diferentes:  $V_2O_5$  (5+) e  $VOSO_4$  (4+) e em detalhe um aumento da região do pico principal.

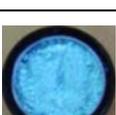
Pode-se observar um pico bem definido em 5,47 keV que se desloca ligeiramente, de energias correspondentes ao  $V_2O_5$  ( $V^{5+}$ ) para energias correspondentes ao  $VOSO_4$  ( $V^{4+}$ ), o que indica uma mudança no estado de oxidação do íon cromóforo, o que confere com dados padrões da literatura [46, 47]. Este resultado reforça os dados da literatura que conferem ao íon  $V^{4+}$  a cor azul do pigmento estudado.

Analisando a região de maiores energias (entre 5,48 e 5,53 keV) tem-se uma região pouco definida (chamada de região de desordem estrutural) para as amostras calcinadas a 900 e 1000°C por 1 hora, o que não se observa para a amostra calcinada a 1100°C por 1 hora. Essa desordem pode ser originária da amorfização do pentóxido de vanádio durante a queima por efeito de sua fusão. Neste estágio o dopante encontra-se ainda fora do cristal hospedeiro, porém surge a hipótese de ele já possuir o estado de oxidação 4+, caracterizado pelo deslocamento do pico da região de 5,47 keV.

Como discutido no capítulo 2, a cor do pigmento gerado está diretamente correlacionada às transições eletrônicas ou de transferência de carga. No caso específico do pigmento azul de  $V-ZrSiO_4$  a cor azul é gerada pelas transições d-d, e é consequência do estado de oxidação do metal dopante: o vanádio. Na Tabela 4.2 abaixo, encontram-se as fotografias digitais dos pigmentos desenvolvidos e os prováveis estados de oxidação com base na cor visual observada, antes e depois do processo de lixiviação básica, comparando-se com resultados da literatura [48].

Tabela 4.2 Fotografias digitais e prováveis Nox do íon cromóforo.

Amostras	Não lixiviada		Lixiviada	
	Fotografia	NOx provável [48]	Fotografia	NOx provável [48]
4% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 900°C/1h		-		-
4% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1000°C/1h		-		-
4% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1100°C/1h		4+		4+
7% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 900°C/1h		4+, 5+		4+
7% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1000°C/1h		4+, 5+		4+
7% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1100°C/1h		4+, 5+		4+
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 900°C/1h		4+, 5+		4+
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1000°C/1h		4+, 5+		4+
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1100°C/1h		4+, 5+		4+
4% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 900°C/3h		-		-

4% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1000°C/3h		4+		4+
4% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1100°C/3h		5+, 4+		4+
7% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 900°C/3h		5+, 4+		4+
7% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1000°C/3h		5+, 4+		4+
7% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1100°C/3h		5+, 4+		4+
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 900°C/3h		5+		4+
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1000°C/3h		5+, 4+		4+
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1100°C/3h		5+, 4+		4+
Padrão industrial		-		4+

Analisando-se em geral a Tabela acima, nota-se que as amostras antes do processo de lixiviação apresentam tons mais verdes, e que depois passam para tons azuis, com exceção das amostras que não formaram o silicato de zircônio, e apresentaram tons amarelados, decorrente da cor da mistura das matérias-primas.

Sabe-se que a cor observada é característica do estado de oxidação do metal dopante, assim comparando-se os resultados visuais apresentados,

azul e verde, com os estados de oxidações dos respectivos cátions  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$ , em vidros, observa-se que a cor verde é característica de uma mistura dos estados 4 e 5+ e a cor azul somente do estado 4+, conforme resultados exposto por VARSHNEYA [48].

Isso vai ao encontro do observado por MONROS em dois artigos publicados [31,49], que ele relata a formação do pigmento verde para a solução sólida de  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ -ZrSiO<sub>4</sub> e o pigmento azul para somente o estado 4+ do vanádio.

#### 4.2.2 Caracterização colorimétrica no pó

Após o processo de moagem e lixiviação, os pigmentos estavam prontos para serem caracterizados quanto ao desenvolvimento da cor. Inicialmente têm-se os resultados obtidos na caracterização direta do pó. Esta etapa será importante para posteriores discussões quanto à inércia química do pigmento. Na seqüência serão exibidos os resultados referentes às influências da temperatura e do tempo de queima e do teor de dopante utilizado, do parâmetro  $b^*$  (eixo que varia de  $-b^*$ : azul e  $+b^*$ : verde). Na Figura 4.5 tem-se a representação do espaço colorimétrico CIELab, para melhor entendimento dos resultados que serão discutidos na seqüência, em que:

- L varia de L=0: preto a L=100: branco
- $a^*$  varia de  $+a^*$ : vermelho e  $-a^*$ : verde
- $b^*$  varia de  $+b^*$ : amarelo e  $-b^*$ : azul

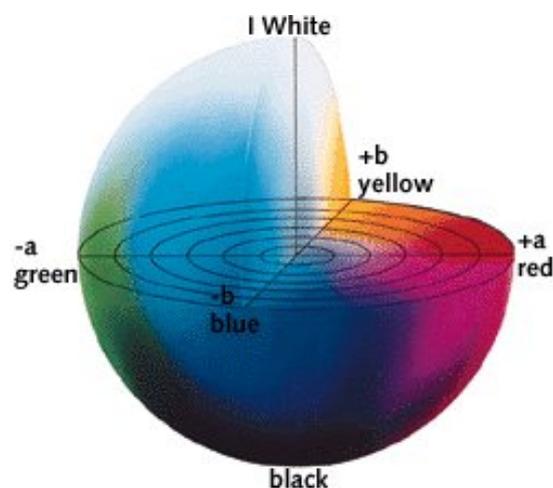


Figura 4.6 Espaço colorimétrico CIELab

Na Figura 4.7 têm-se os resultados colorimétricos do parâmetro  $b^*$  obtidos e trabalhados de forma a isolar a variável temperatura de queima.

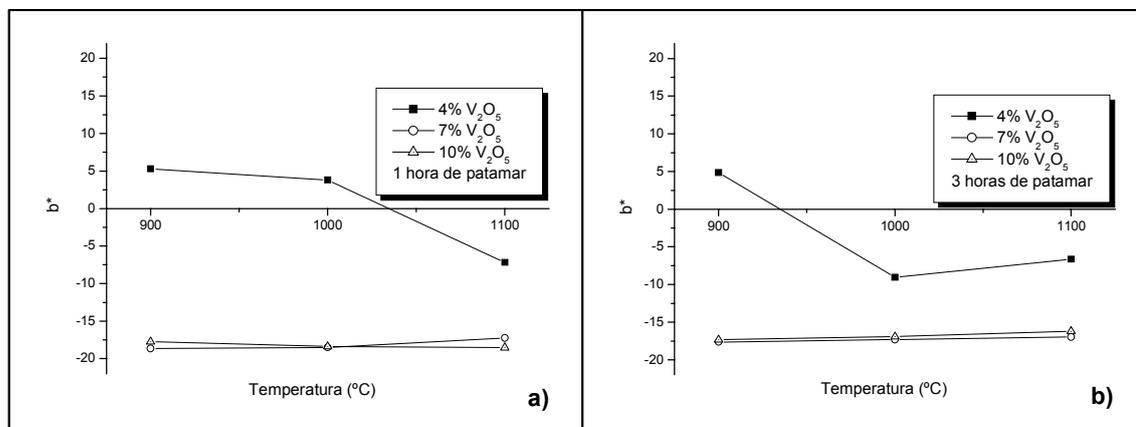


Figura 4.7 Resultados colorimétricos do parâmetro  $b^*$  medindo-se diretamente no pó, variando-se a temperatura de queima para as amostras com 4, 7 e 10% de  $V_2O_5$  em dois patamares de queima: a) 1 hora e b) 3 horas.

Observa-se, na figura acima, para duas condições de queima diferentes, 1 e 3 horas, que a variação de temperatura em geral eleva o valor de  $b$ , ou seja, diminui ligeiramente o grau de azul presente na amostra, pois quanto mais negativo o valor de  $b$ , mais azul é a amostra. Com exceção para as amostras com 4 % de dopante a 900 e 1000°C por 1 hora e a 900°C por 3 horas, que não observou a fase referente ao pigmento formado (zirconita), por isso não pode-se utilizá-las como parâmetro de comparação.

Analisando com maior critério essas amostras, o fator prejudicial da temperatura de queima tem um bom reflexo na amostras com 4% calcinada por 3 horas (Figura 4.7 b). A 900°C o parâmetro  $b$  é positivo, o que indica que a cor observada tem componentes verdes, mas isso não se pode comparar, pois esta amostra não formou a fase de interesse. Porém as amostras com 1000 e 1100°C, que apresentaram a fase zirconita, têm um aumento do parâmetro  $b$  com a elevação da temperatura, que representa o decréscimo da componente azul, prejudicando assim a cor de interesse azul observada.

As demais amostras com 7 e 10% apresentam-se com valor de  $b$ , ligeiramente variante, sempre na direção da diminuição da componente azul.

O comportamento descrito, de que a temperatura prejudica ligeiramente a cor azul do pigmento desenvolvido, pode estar relacionado com o fato de que a temperatura, energia de ativação para a reação, pode ser responsável pela formação de agregados, os quais favorecem, através deste alto fluxo de calor, o crescimento de agregados. Tal fato prejudicará a coloração quando incorporado o pigmento ao esmalte, pois diminui o poder pigmentante, com a diminuição da área superficial das partículas.

A Figura 4.8 na seqüência apresenta os resultados colorimétricos dos pós, variando-se o tempo de patamar de calcinação.

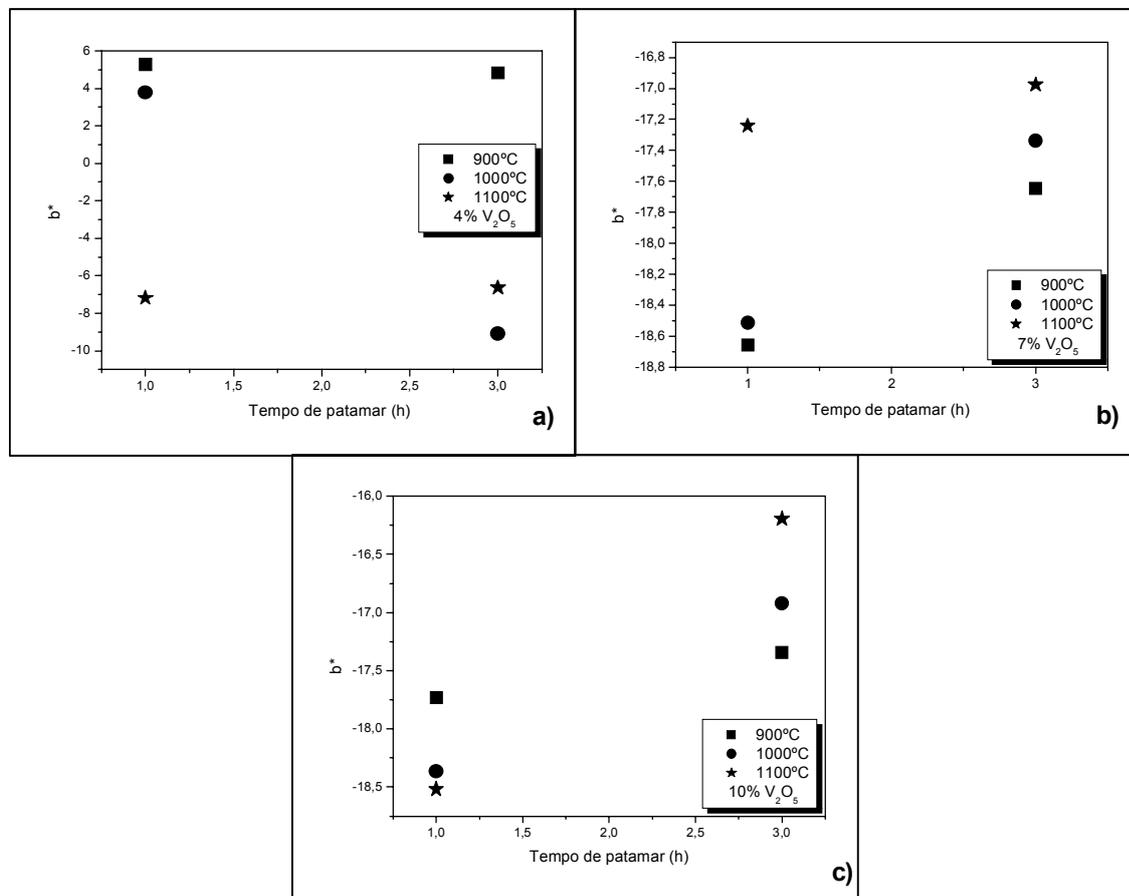


Figura 4.8 Resultados colorimétricos do parâmetro  $b^*$  medida diretamente no pó, variando-se o tempo de patamar de queima para as amostras a 900, 1000 e 1100°C em três teores de dopante: a) 4, b) 7 e c) 10%.

Os resultados acima, em geral mostram que o tempo de patamar prejudica, também de forma pouco relevante, como a temperatura, a cor azul

dos pigmentos desenvolvidos. Analisando-se cada gráfico acima, na Figura 4.8 a, a única amostra que pode-se comparar é a calcinada a 1100° por 1 e 3, horas, pelo fatos destas serem as únicas que desenvolveram a fase zirconita. Assim, tem-se um ligeiro aumento no parâmetro b com o aumento do tempo de patamar de queima. Para as amostras com 7 e 10 % (Figuras 4.8 b e c, respectivamente) todas as amostras são comparáveis, pois têm a zirconita com fase formada. Todas as amostras apresentam o mesmo comportamento descrito para a Figura 4.8a, o fator prejudicial do tempo de patamar de queima, diminuindo ligeiramente o valor de b.

O tempo de queima pode estar favorecendo, assim como a temperatura, a formação de agregados, o que diminui o poder de recobrimento e bloqueio da luz, depois de disperso em uma matriz vítrea.

A influência do teor de dopante nas características colorimétricas dos pigmentos desenvolvidos, está descrito na Figura 4.9 abaixo, em que novamente os dados foram trabalhando para isolar essa variável para análise.

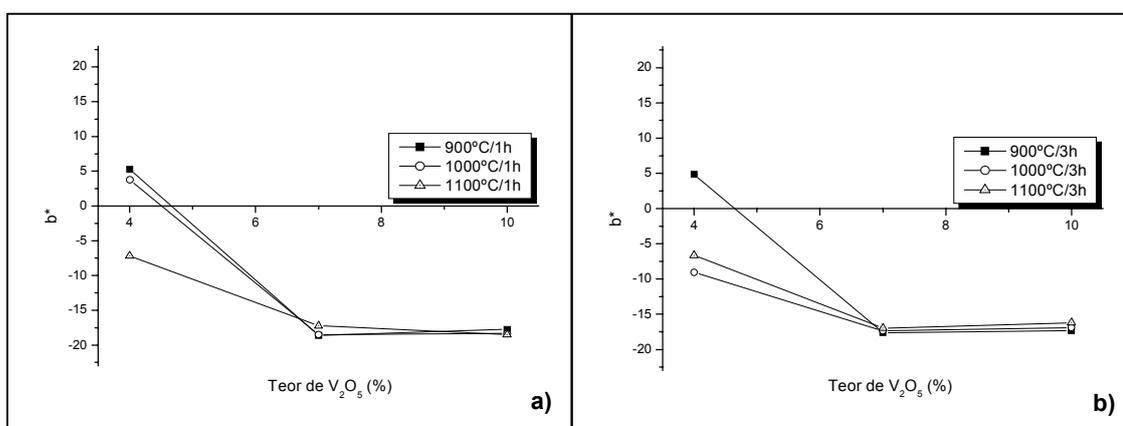


Figura 4.9 Resultados colorimétricos do parâmetro  $b^*$  medidos diretamente no pó, variando-se o teor de dopante para as amostras com 900, 1000 e 1100°C em dois patamares de queima: a)1 hora e b) 3 horas.

Os resultados acima mostram a influência do teor de  $V_2O_5$  no parâmetro b. Nota-se para as duas condições representadas, 1 e 3 horas de patamar, um comportamento equivalente. Tem-se um decréscimo brusco quando aumenta-se de 4 para 7 %, e fica razoavelmente constante quando chega a 10%. Isso representa, nos valores utilizados neste projeto de pesquisa,

que com 7% ocorre a saturação de vanádio no cristal hospedeiro de silicato de zircônio. Assim, qualquer porcentagem de  $V_2O_5$  adicionado não efetivamente é convertida em íons dentro da matriz, sendo removidos e retirados no processo de lixiviação básica. Vale lembrar que, segundo J.D. LEE [13] o  $V_2O_5$  é bastante solúvel em hidróxido de sódio concentrado.

Resultados da literatura [33] indicam os seguintes valores de  $b^*$ : -21,0 obtidos pelo método tradicional de mistura de óxidos com NaF como mineralizador e -22,9 obtidos através de método sol-gel. O melhor resultado obtido foi de -18,7 para amostra com 7% de  $V_2O_5$  calcinada a 900°C por 3h. A análise comparativa aponta resultados satisfatórios, se considerarmos dois fatores:

1. O resultado obtido por VICENT [33] pelo método tradicional utilizou Fluoreto de Sódio, como mineralizador, o que modifica o mecanismo da reação, predominando o transporte em estado vapor [4,28,50], o que torna a reação mais efetiva. Porém a utilização de NaF acarreta graves danos ao meio ambiente como relata LLUSAR [24]. Assim para este projeto, o mineralizador utilizado é uma mistura de cloreto de sódio e sulfato de potássio, que implica em um processo de difusão com auxílio de fase líquida, menos efetiva que em estado vapor, o que justifica o resultado obtido ser considerado satisfatório.
2. O segundo método aplicado é por via química, o sol-gel, que facilita incorporação de maiores quantidades de íons cromóforos na rede cristalina hospedeira, o que aumenta o poder de pigmentação, porém este método não é aplicado industrialmente por causa dos elevados custos de matéria-prima e da planta fabril, o que mais uma vez considerará o resultado obtido satisfatório.

#### **4.2.3 Caracterização colorimétrica em meio vítreo**

Os pigmentos caracterizados acima foram inseridos em esmalte transparente padrão, de qualidade industrial, conforme metodologia descrita no item 4.1, tendo os resultados colorimétricos obtidos apresentados a seguir.

Na Figura 4.10, têm-se os resultados da variação do parâmetro  $b^*$ , analisando-se a influência da temperatura de queima na cor.

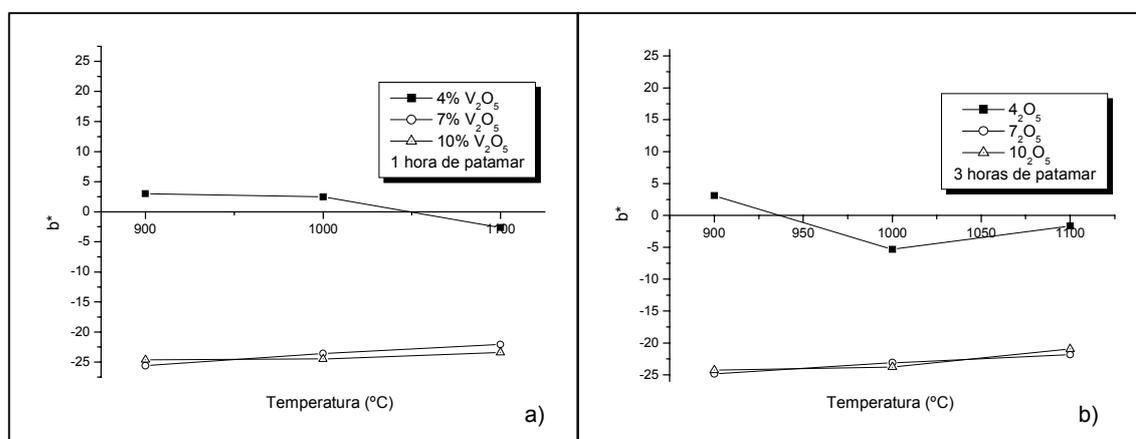


Figura 4.10 Resultados colorimétricos do parâmetro  $b^*$  medido quando inserido em meio vítreo, variando-se a temperatura de queima para as amostras com 4, 7 e 10% de  $V_2O_5$  em dois patamares de queima: a) 1 hora e b) 3 horas.

Analisando-se a figura acima, observa-se que a temperatura de calcinação prejudica a cor azul observada. Lembrando que quanto menor o valor de  $b^*$  (mais negativo) maior a influência da cor azul no pigmento analisado. Com exceção, novamente das amostras com 4% de  $V_2O_5$  calcinada a 900 e 1000° por 1 hora e calcinada a 900°C por 3 horas, que pela análise de DRX não desenvolveram a fase de interesse (zirconita), as demais amostras podem ser comparadas, e a partir disso chega-se à observação de que o aumento da temperatura eleva ligeiramente o valor da coordenada cromática.

Este comportamento já havia sido relatado na colorimetria direta do pó. Com isso, pode-se considerar que o pigmento desenvolvido apresenta-se estável quimicamente, pois mantém o comportamento colorimétrico, antes e depois de inserido em matriz vítrea.

Por se tratar de um pigmento industrial conhecido, aprovado e patentado desde 1948 [22] com grande consumo na indústria cerâmica, a estabilidade por ele apresentada não é nenhum fator novo, porém é de suma importância comprovar esta inércia química.

A Figura 4.11 apresenta os resultados colorimétricos do parâmetro  $b^*$ , tendo como variável o tempo de patamar de calcinação, obtidos em pigmentos inseridos em matriz vítrea.

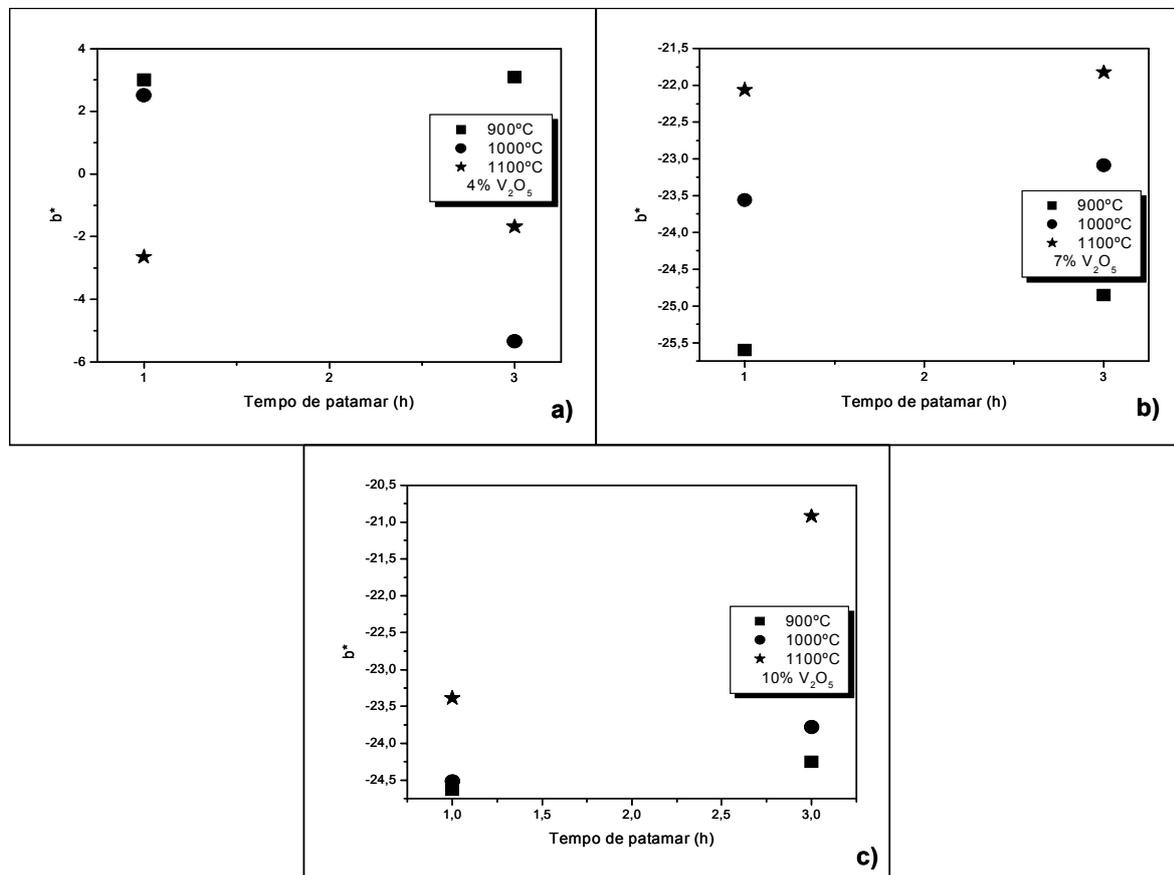


Figura 4.11 Resultados colorimétricos do parâmetro  $b^*$  medido quando inserido em meio vítreo, variando-se o tempo de patamar de queima para as amostras a 900, 1000 e 1100°C em três teores de dopante: a) 4, b) 7 e c) 10%.

A influência do tempo de patamar de queima quando o pigmento desenvolvido foi inserido em matriz vítrea, exposto na figura acima, indica o mesmo comportamento observado para a caracterização direta no pó. Tem-se, com exceção novamente das amostras que não formaram a zirconita (fase de interesse), um aumento do fator  $b^*$ , para patamares menos negativos, o que corresponde ao decréscimo da tonalidade azul, conforme se aumenta o tempo de queima de 1 para 3 horas de patamar.

Essa inércia de comportamento reflete e reforça a estabilidade apresentada pelos pigmentos desenvolvidos, quando em ambientes inóspitos, como é o vidro fundido.

Abaixo, na Figura 4.12, têm-se os resultados colorimétricos analisando-se a variável: teor de dopante ( $V_2O_5$ ), para amostras inseridas em matriz vítrea.

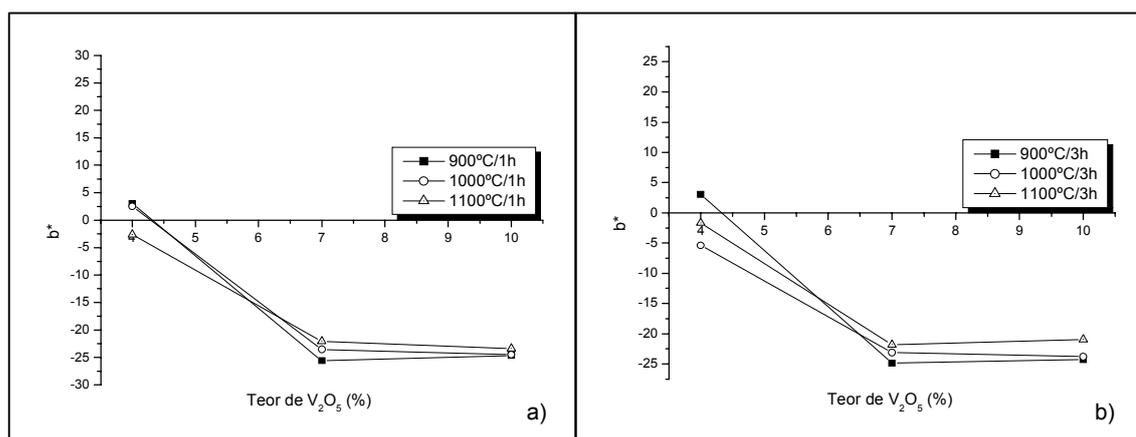


Figura 4.12 Resultados colorimétricos do parâmetro  $b^*$  medido quando inserido em meio vítreo, variando-se o teor de dopante para as amostras a 900, 1000 e 1100°C em dois patamares de queima: a) 1 hora e b) 3 horas.

Novamente observa-se um comportamento sinônimo ao exibido nas amostras analisadas diretamente no pó, com uma saturação do cristal hospedeiro a partir de 7% de dopante representada pela estabilização do valor de  $b^*$  até o teor até 10%. Isto não é uma observação isolada, mais sim a união de diversas condições de tempo e temperatura de queima que apresentam a mesma relação, tornando o resultado muito mais consistente.

Mais uma vez, tem-se uma relação de inércia química dos resultados apresentados medidos diretamente no pó e aplicados em esmalte transparente.

Uma outra forma de se analisar os resultados obtidos é comparando-os com um padrão. Para correlacioná-los, utilizam-se os resultados trabalhados de forma a apresentar a variação colorimétrica total ( $\Delta E$ ) entre a amostra desenvolvida em laboratório e um padrão industrial pré-estabelecido. Desta forma leva-se em consideração a contribuição de todas as cores básicas, conforme exibido na Figura 4.5.

Relembrando, o valor de  $\Delta E$  é calculado através da equação 4.1 abaixo:

$$\Delta E = \sqrt{(L^*_{ensaio} - L^*_{padr\tilde{a}o})^2 + (a^*_{ensaio} - a^*_{padr\tilde{a}o})^2 + (b^*_{ensaio} - b^*_{padr\tilde{a}o})^2} \quad (4.1)$$

Os resultados de variação colorimétrica estão expostos na Figura 4.13 abaixo.

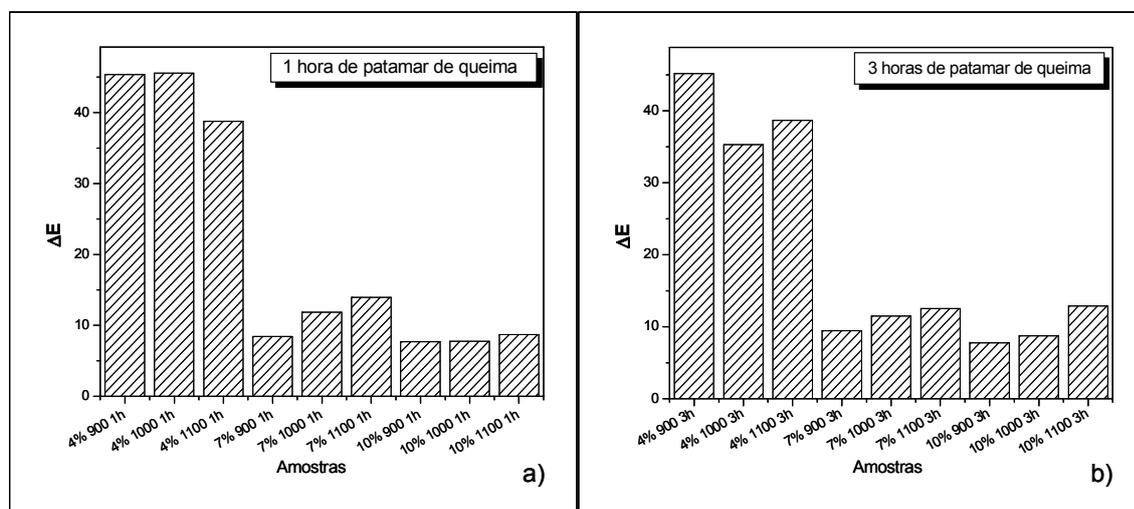


Figura 4.13 Resultados colorimétricos de  $\Delta E$  para os pigmentos desenvolvidos calcinados em a) 1 horas b) 3 horas de patamar

Pode-se perceber inicialmente que os resultados possuem valores de  $\Delta E$  elevados, desviando-se do ideal que seria tender a zero (limite de variação). Segundo Tozzi, N. [51], valores de variação colorimétrica maior que 1,0 no sistema CIELab podem ser percebidos pelo olho humano. Assim os pigmentos desenvolvidos possuem diferenças facilmente detectáveis visivelmente. Este resultado já era esperado, pois vale ressaltar que o pigmento utilizado é de origem industrial de ótima procedência e micronizado (partículas finas e distribuição estreita), assim tomou-se o padrão apenas como um “zero” para que fosse possível comparar os pigmentos desenvolvidos entre si.

Ao analisar o comportamento apresentado na Figura 4.13 pode-se comprovar que todos apresentam-se correlacionáveis com os resultados exibidos apenas utilizando-se o parâmetro  $b^*$ , indicando que ele tem um comprometimento direto com o valor de  $\Delta E$ , sendo a variação de tonalidade geral governada pela variação do tom azul dos pigmentos, neste caso em específico.

### 4.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Após a análise e discussão dos resultados exibidos acima pôde-se chegar às seguintes conclusões:

- Através da comparação entre os resultados de DRX e as cores apresentadas, que a cor azul está diretamente relacionada à formação da fase zirconita, a qual servirá de cristal hospedeiro para o íon cromóforo;
- Correlacionando as cores exibidas com estados de oxidação, verifica-se que o estado 4+ do vanádio é responsável pela cor azul do cristal;
- O tempo e a temperatura de queima atuam de forma prejudicial no processo de síntese do pigmento azul turquesa de vanádio, tendo a temperatura de 900°C por 1 hora de patamar o melhor resultado;
- O efeito duplo do pentóxido de vanádio na reação de formação do pigmento, tendo papel já discutido de dopante, mas também atuando como agente mineralizador em fase líquida, auxiliando o processo de difusão; e
- Nas condições analisadas, tem-se a partir de 7% de  $V_2O_5$ , o limite de saturação de dopante no cristal, porém tem-se que mapear melhor este limite de solubilidade a fim de determinar o ponto exato de máxima formação de solução sólida.



## **CAPÍTULO 5 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA VARIAÇÃO DE TONALIDADE DO PIGMENTO AZUL TURQUESA DE V-ZrSiO<sub>4</sub>, UTILIZANDO-SE PLANEJAMENTO FATORIAL n<sup>k</sup>**

Com base nos resultados experimentais obtidos e analisados nos capítulos 3 e 4, a terceira etapa experimental consistiu em utilizar técnicas de planejamento fatorial n<sup>k</sup> para estudar a influência das variáveis de processo, tais como: método de mistura, DTP do quartzo, temperatura e tempo de patamar de queima, na variação de tonalidade do pigmento azul turquesa, e com isso verificar a viabilidade de aplicação destes métodos de planejamento estatístico neste tipo de produto.

### **5.1 MATERIAIS E MÉTODOS**

Na Figura 5.1 tem-se um fluxograma resumido desta parte experimental e na seqüência a descrição mais detalhada de cada etapa.

Inicialmente esta etapa consistiu em levantar diversas variáveis de processo que poderiam influenciar a qualidade final de um pigmento cerâmico. Dentre estas variáveis pode-se citar:

1. DTP do quartzo;
2. Impurezas das matérias primas;
3. Método de mistura;
4. Temperatura de queima;
5. Tempo de queima;
6. Atmosfera do forno;
7. Processo de lixiviação; e
8. Cominuição do produto final.

Dentre estas variáveis, algumas foram descartadas pelos resultados obtidos nas etapas experimentais anteriores, por contato com fabricantes e pela condição de controle no laboratório.

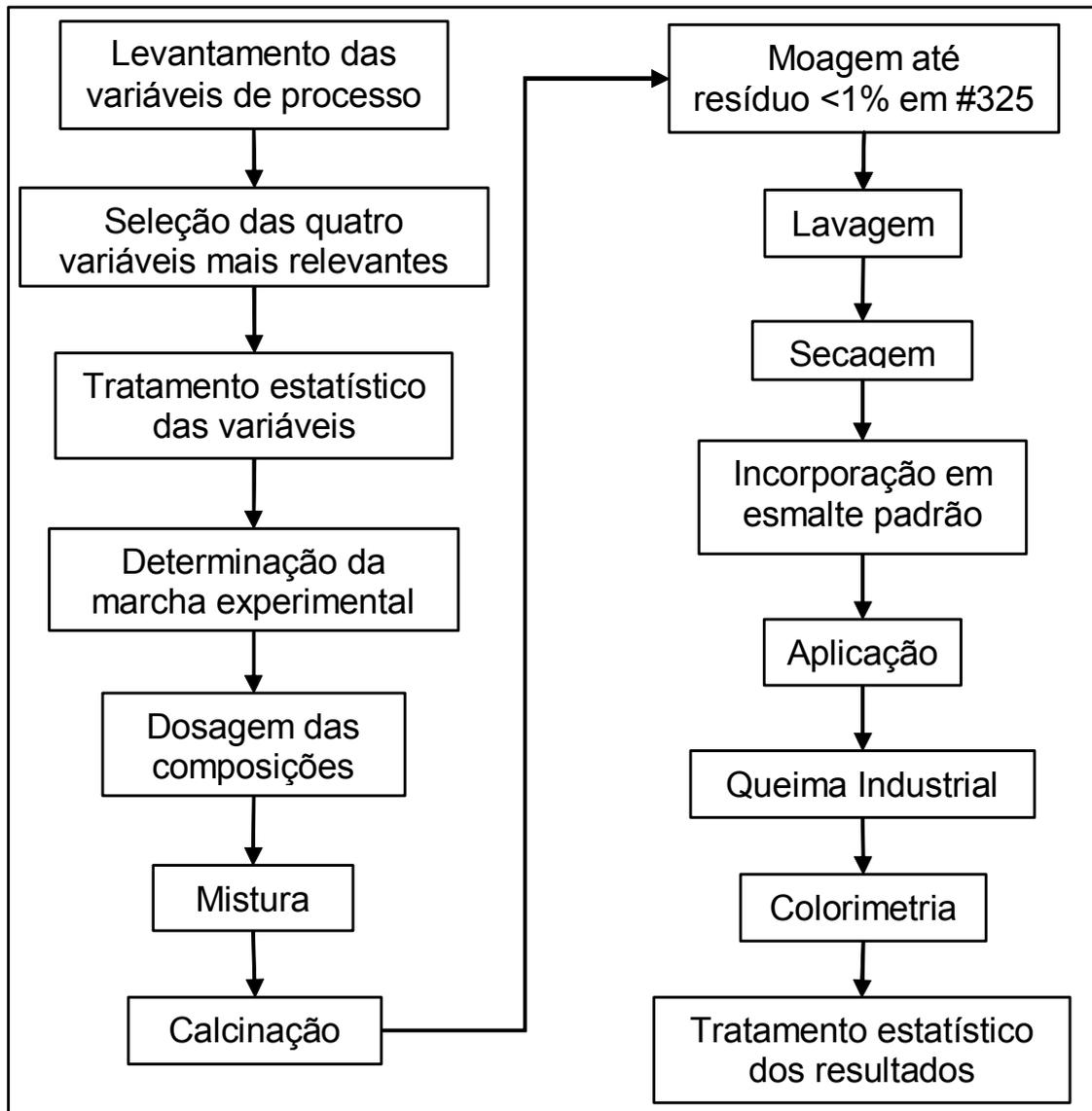


Figura 5.1 Fluxograma de desenvolvimento da parte III

Assim, no decorrer desta etapa experimental, testou-se a técnica de planejamento fatorial no processo de produção do pigmento cerâmico tendo-se os seguintes fatores de interesse testados:

- Método de Mistura (**M**) – 1º: passada uma vez no moinho de martelos (MM1X) e 2º: passada uma vez no moinho de martelos mais 15 minutos em moinho de bolas de laboratório a seco (MM1X + MB<sub>a seco</sub>),
- DTP do quartzo (**Q**) – #200 e #400;

- Temperatura de patamar de queima (**T**) – 900 e 1100°C; e
- Tempo de patamar na temperatura máxima (**P**) – 2 e 5 horas.

O planejamento fatorial utilizado foi o  $2^4$ , nas quais foram definidas quatro variáveis (M, Q, T, P) em dois níveis. Na Figura 5.2, tem-se a representação gráfica do mecanismo em que se baseia esta metodologia estatística. Nele encontram-se dois cubos que representam cada um três variáveis, e o segundo cubo é a interação com a quarta variável. A metodologia detalhada bem como o cálculo dos efeitos de cada variável (M, Q, T e P) e de suas interações (PQ, TP, TQ, TPQ, MP, MPQ, MQ, MTP, MT, MTQ, MTPQ) é descrita por MONTGOMERY [41].

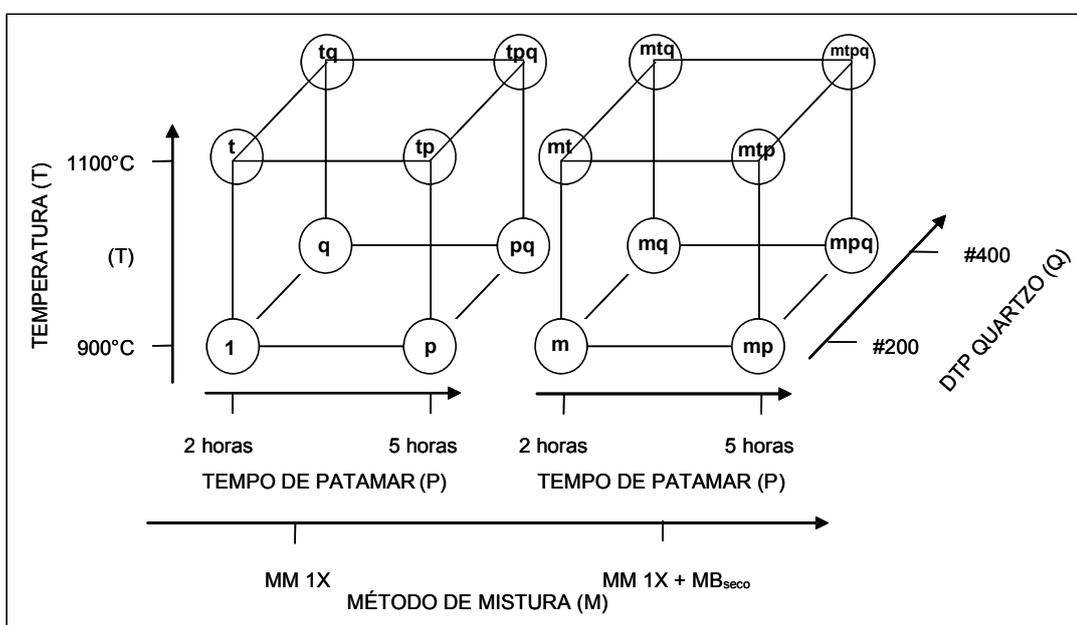


Figura 5.2 Representação gráfica dos experimentos realizados com metodologia  $2^4$

Depois de definida a área de atuação, utilizou-se o *software* estatístico (*Minitab 13.30*, da *Minitab Incorporation*) que, fornecidas as variáveis e suas condições, indica os experimentos necessários bem como uma ordem aleatória para a execução destes (Tabela 5.1). Vale ressaltar que esta tabela apresenta uma ordem de padrão de forma crescente das variáveis (*Standard Order*) e uma ordem de corrida (*Run Order*) que significa a seqüência aleatória a ser seguida.

Tabela 5.1 Experimentos realizados com as misturas dos precursores

<b>Código (Fatores)</b>	<b>Ordem Padrão</b>	<b>Ordem de corrida</b>	<b>Mistura</b>	<b>Quartzo - SiO<sub>2</sub> (mesh)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>
q	3	1	MM1X	#400	900	2
mtpq	16	2	MM1X +MB	#400	1100	5
mtq	8	3	MM1X +MB	#400	1100	2
mt	6	4	MM1X +MB	#200	1100	2
mpq	12	5	MM1X +MB	#400	900	5
tq	7	6	MM1X	#400	1100	2
mtp	14	7	MM1X +MB	#200	1100	5
1	1	8	MM1X	#200	900	2
t	5	9	MM1X	#200	1100	2
pq	11	10	MM1X	#400	900	5
tpq	15	11	MM1X	#400	1100	5
mp	10	12	MM1X +MB	#200	900	5
m	2	13	MM1X +MB	#200	900	2
mq	4	14	MM1X +MB	#400	900	2
p	9	15	MM1X	#200	900	5
tp	13	16	MM1X	#200	1100	5

Após esta etapa prévia, de seleção e tratamento estatístico das variáveis, as amostras foram pesadas seguindo a proporção de produção adotada industrialmente, no qual somente se variou o tamanho de partícula do quartzo. Em seguida submeteram-se as amostras a dois métodos de misturas distintos, 1º - Passada uma vez no moinho de martelos e 2º - Passada uma vez no moinho de martelos mais 15 minutos em moinho de bolas de laboratório. Posteriormente realizaram-se as calcinações, com aproximadamente 10 g das amostras em cadinhos de alumina fechados, variando-se em 2 tempos de patamar (2 e 5 horas) e duas temperaturas (900 e 1100°C). Após as calcinações, os pigmentos foram moídos com água em moinho de bolas de zircônio, com 50 de sólidos e 8% de NaOH durante exatos 10 minutos. Seguiu-se o procedimento através da lavagem com 3 porções de 1 litro de água com posterior secagem. Após a secagem completa, desaglomerou-se as amostras em almofariz, estando estas prontas para a aplicação.

A aplicação dos pigmentos se realizou com a incorporação de 5% do pigmento em esmalte transparente padrão e aplicado com auxílio de um binil (camada de 0,5mm) em peças de revestimento cerâmico Bllb engobado, lembrando que para cada aplicação de pigmento desenvolvido em laboratório, foi aplicado ao lado o pigmento padrão de nível industrial de ótima qualidade. Queimaram-se as peças em forno industrial, tomando-se o cuidado de colocar todas as peças uma atrás a outra para minimizar gradientes de temperatura. Realizaram-se então as análises de cor em espectrofotômetro MINOLTA 2500d com iluminante D65 a 10°.

Todos os resultados colorimétricos obtidos foram tratados novamente em programa estatístico, que calcula as interações entre as variáveis, sendo este o objetivo desta etapa.

## 5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados colorimétricos foram trabalhados em planilha de cálculo, a fim de determinar o valor da variação cromática ( $\Delta E$ ) de acordo com a Equação 5.1 abaixo:

$$\Delta E = \sqrt{(L^*_{ensaio} - L^*_{padrão})^2 + (a^*_{ensaio} - a^*_{padrão})^2 + (b^*_{ensaio} - b^*_{padrão})^2} \quad (5.1)$$

Estes resultados cromáticos estão expostos na Tabela 5.2.

Os resultados colorimétricos, expostos na Tabela 5.2, apresentam um alto valor de  $\Delta E$  o que significa que os pigmentos apresentam altas variações de tonalidade, comparando-se com um padrão. Porém como foi dito anteriormente, o pigmento usado como padrão é de alta qualidade, micronizado, o que aumenta seu poder pigmentante. Com isso essas variações são inteiramente normais e aceitáveis.

O padrão foi utilizado apenas como um zero de comparação entre as amostras desenvolvidas em laboratório, além do que o objetivo do trabalho é

identificar os efeitos de processo que influenciam na diminuição do  $\Delta E$ , sendo mais importante a comparação entre eles e não o valor absoluto.

Tabela 5.2 Resultados colorimétricos

<b>Amostras</b>	<b><math>\Delta L</math></b>	<b><math>\Delta a</math></b>	<b><math>\Delta b</math></b>	<b><math>\Delta E</math></b>
<b>1</b>	4,57	-1,07	-1,37	4,88
<b>2</b>	11,75	-0,69	4,38	12,56
<b>3</b>	11,70	-1,71	2,65	12,12
<b>4</b>	9,44	-1,68	0,20	9,59
<b>5</b>	5,45	-1,59	-1,62	5,90
<b>6</b>	14,02	-1,27	4,20	14,69
<b>7</b>	14,04	-1,90	2,97	14,48
<b>8</b>	8,61	-1,69	-0,27	8,78
<b>9</b>	6,42	-1,70	-1,56	6,82
<b>10</b>	20,62	1,05	10,14	23,01
<b>11</b>	14,21	-1,61	4,05	14,86
<b>12</b>	4,32	-1,09	-2,14	4,95
<b>13</b>	4,40	-0,88	-2,57	5,17
<b>14</b>	6,95	-2,01	-1,83	7,46
<b>15</b>	9,90	-2,23	-0,40	10,16
<b>16</b>	22,60	2,34	12,87	26,11

Esses resultados foram submetidos, como descrito na metodologia, ao tratamento em planilha estatística, a fim de determinar a influência das interações, aplicando a teoria citada em MONTGOMERY [41]. Estes resultados estão na Tabela 5.3.

A Tabela 5.3 mostra os efeitos de cada fator e interação, apresentando valores negativos e positivos. Os valores positivos correspondem, neste caso, ao distanciamento do objetivo, que é a diminuição da variação de tonalidade tendendo a zero, enquanto que os valores negativos, vão em direção ao objetivo. Assim, quanto mais positivo o valor, pior a resposta do fator ou interação analisada, e em contrapartida, quanto mais negativo, melhor é a

resposta. Vale lembrar que esta análise é singular ao tipo de resposta que se está medindo, no caso da variação de tonalidade, cujo objetivo é ser minimizado.

Tabela 5.3 Efeitos dos fatores e das interações

<b>Fatores e Interações</b>	<b>Efeitos</b>
M	-4,636
Q	1,180
T	5,116
P	5,314
M*Q	-0,213
M*T	1,200
M*P	-4,426
Q*T	-1,871
Q*P	-1,022
T*P	0,883
M*Q*T	1,213
M*Q*P	-0,426
M*T*P	0,895
Q*T*P	-4,873
M*Q*T*P	4,094

Explicando melhor, os resultados, tem-se que a melhora no método de mistura (M), representado pelo acréscimo da mistura por moinho de bola, apresenta um valor negativo pronunciado (-4.636), o que representa que o aumento na efetividade do processo de mistura causa uma contribuição no processo de diminuição da variação de tonalidade.

Em contrapartida, a diminuição do tamanho de partícula do quartzo de #200 para #400 *mesh*, apresenta um valor ligeiramente positivo (1,180), não tão pronunciado quanto o aumento da temperatura de queima de 900 para 1100°C (5,116), e do tempo de patamar de queima, de 2 para 5 horas (5,314). Isto causa um efeito danoso ao processo de variação de tonalidade.

Acima somente analisaram-se fatores isolados, porém efeitos conjuntos, as chamadas interações, podem contribuir da mesma forma, ou até melhor, para a diminuição do  $\Delta E$ . Exemplificando isto, tem-se o resultado da união entre os fatores: método de mistura (M) e o tempo de patamar (P), a interação M\*P (-4.426), agindo em conjunto e gerando efeitos similares à melhora no método de mistura. Da mesma forma atua a interação (Q\*T\*P) entre a DTP do quartzo (Q), a temperatura de queima (T) e o tempo de patamar (P) com valor de -4.873.

A importância disto no processo produtivo é muito grande e diretamente aplicável, tendo em vista que é mais fácil, industrialmente, mexer em apenas uma variável buscando uma melhoria do que em duas ou mais. Assim, utilizando-se estes resultados numa planta fabril, seria mais fácil trabalhar apenas melhorando o método de mistura, além de ser economicamente muito mais vantajoso, do que mexer em mais de uma variável em conjunto.

Comparando-se os resultados obtidos com os obtidos nos capítulos 3 e 4, nota-se a direta correlação entre as metodologias aplicadas.

No capítulo 3, verificou-se que a eficiência de uma mistura é fundamental para a cinética de reação de formação do silicato de zircônio. Tendo em vista que este é o cristal hospedeiro do íon cromóforo  $V^{4+}$ , que desenvolve a cor azul turquesa, é viável extrapolar para o que foi observado através de técnicas estatísticas.

No capítulo 4 observa-se que o tempo e a temperatura de queima prejudicam a tonalidade do pigmento, por meio da alteração no parâmetro  $b^*$  para valores mais menos negativos. Por ferramentas estatísticas, tem-se o mesmo comportamento, na qual o tempo e a temperatura contribuem para o aumento da variação de tonalidade, conseqüentemente prejudicando a cor azul desenvolvida.

### 6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Após a execução destes experimentos pôde-se chegar as seguintes conclusões:

- A melhora do método de mistura (M) causa um efeito benéfico na variação de tonalidade, diminuindo-a;
- Os fatores tempo e temperatura de queima atuam de forma danosa, na variação de tonalidade, aumentando-a; e
- Observa-se uma total correlação entre os resultados obtidos, pelo método de análise tradicional de variáveis (fixando uma e variando outra) (capítulos 3 e 4) com os resultados obtidos por planejamento estatístico de experimentos  $2^4$  (capítulo 5), verificando sua eficácia na metodologia de pesquisa científica.



## CAPÍTULO 6 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE MISTURA NA VARIAÇÃO DE TONALIDADE DO PIGMENTO AZUL TURQUESA DE $V\text{-ZrSiO}_4$ , UTILIZANDO-SE PLANEJAMENTO COM MISTURAS

Os resultados experimentais obtidos e analisados no capítulo 5, serviram como base para o prosseguimento da quarta e última etapa experimental deste projeto de pesquisa. Esta etapa objetiva-se em, utilizando planejamento de experimento com misturas, estudar o papel desempenhado pelas variáveis químicas como os teores de: dopante ( $V_2O_5$ ),  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  e mineralizador, na variação cromática do pigmento azul turquesa.

### 6.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 6.1 tem-se um fluxograma resumido desta parte experimental e na seqüência a descrição mais detalhada de cada etapa.

Esta etapa experimental iniciou-se com o levantamento das características químicas de produção deste tipo de pigmento. Este levantamento se deu através de bibliografia [4,25,26,28,50], contato com produtores, análises prévias de pigmentos industriais, além dos resultados obtidos nos capítulos 3 e 4. Com isso definiram-se os intervalos de trabalho, que estão expostos na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 Intervalo amostral dos precursores

<b>Precursor</b>	<b>Limite inferior (% g)</b>	<b>Limite superior (% g)</b>
$ZrO_2$	43,2	53,3
$SiO_2$	21,6	26,65
$V_2O_5$	1,8	8,2
Mineralizador	18	28

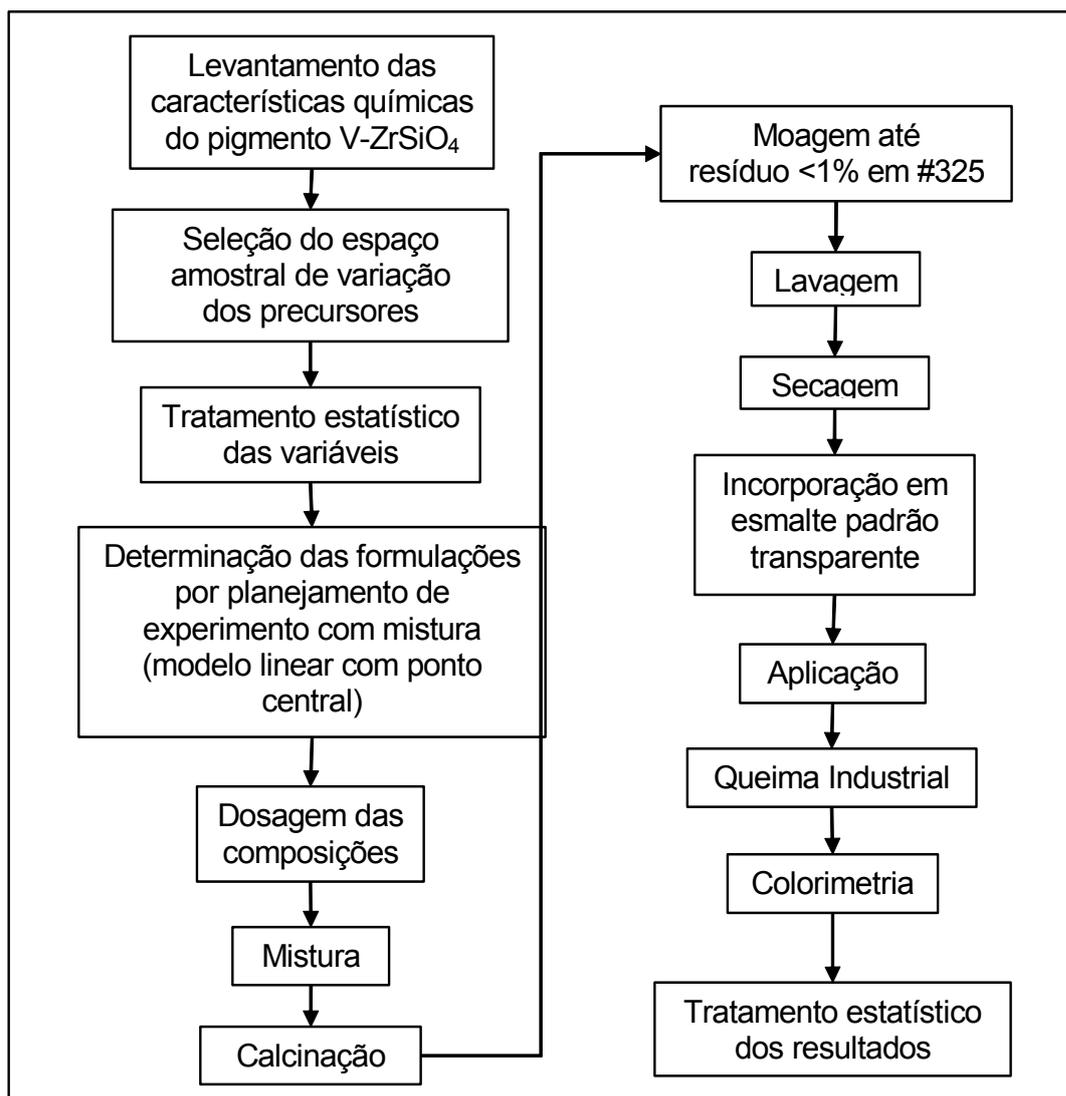


Figura 6.1 Fluxograma de desenvolvimento da parte IV

Após os espaços amostrais definidos, as formulações foram definidas por *software* estatístico (*Minitab 13.30*, da *Minitab Incorporation*), sendo a seqüência de processamento das formulações realizada de maneira aleatória. O sistema foi planejado para o ajuste de um polinômio de primeira ordem, com a presença de uma formulação no ponto central

Avaliaram-se quatro variáveis, e isso corresponde a uma quarta dimensão do espaço, tendo a forma de um tetraedro regular: imagina-se que as três variáveis % de ZrO<sub>2</sub>, % SiO<sub>2</sub> e % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> estejam formando um triângulo regular no plano inferior e o quarto eixo seria a % de mineralizador. Para melhor visualização foi feito um corte no plano inferior e no plano superior do

espaço amostral assim descrito, que representa 18 e 28% de mineralizador, que estão mostradas nas Figuras 6.2 e 6.3.

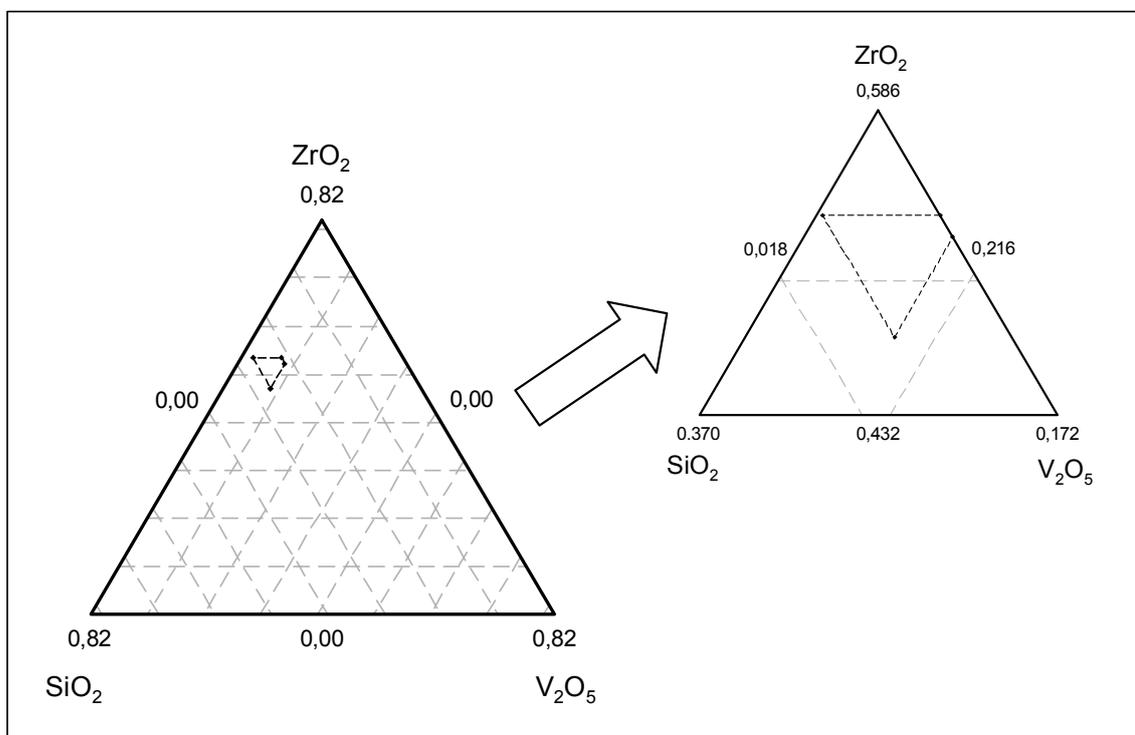


Figura 6.2 Espaço amostral do sistema com 18% de mineralizador

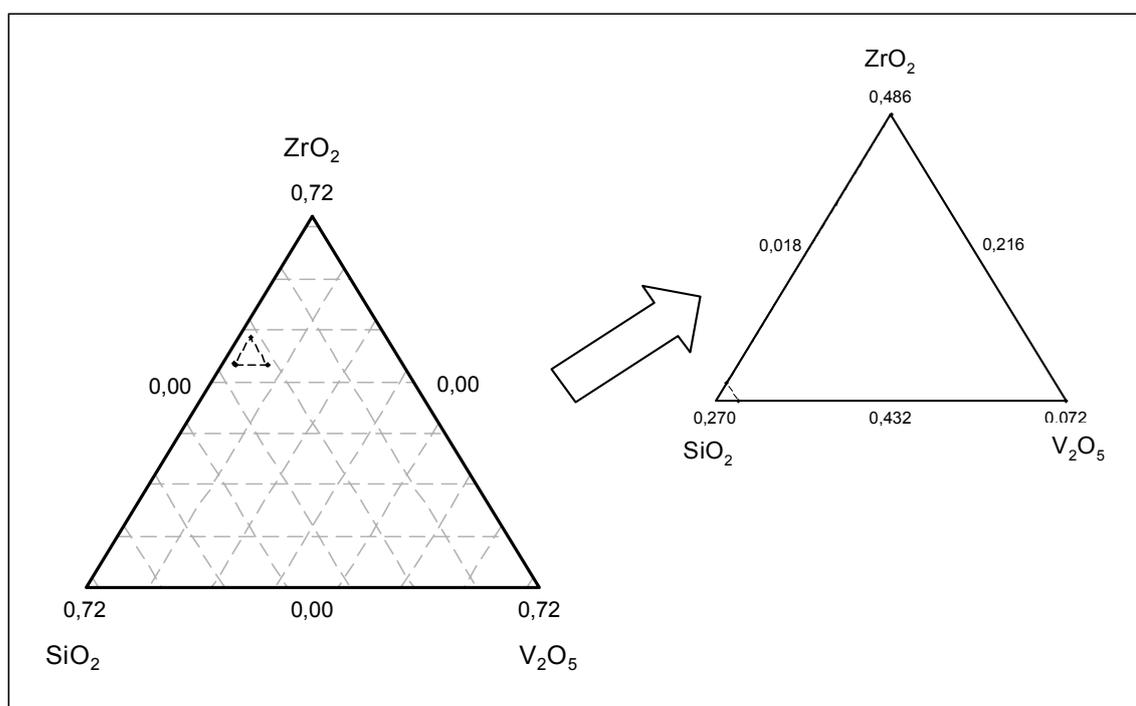


Figura 6.3 Espaço amostral do sistema com 28% de mineralizador

Depois de definido o espaço amostral, o programa estatístico gera as formulações necessárias para cobrir o espaço pré-determinado. Estas formulações estão expostas na Tabela 6.2. Novamente, vale ressaltar que esta tabela apresenta uma ordem de padrão de forma crescente das variáveis (*Standard Order*) e uma ordem de corrida (*Run Order*) que significa a seqüência aleatória a ser seguida.

Tabela 6.2 Composições ensaiadas

<b>Ordem Padrão</b>	<b>Ordem de Corrida</b>	<b>ZrO<sub>2</sub> (% g)</b>	<b>SiO<sub>2</sub> (% g)</b>	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (% g)</b>	<b>Mineralizador (% g)</b>
3	1	43,2	21,6	8,2	27,0
13	2	48,1	24,1	4,9	22,9
7	3	43,6	26,7	1,8	28,0
5	4	48,6	21,6	1,8	28,0
10	5	53,3	21,6	7,1	18,0
6	6	43,2	21,6	7,2	28,0
11	7	47,2	26,7	8,2	18,0
1	8	53,3	21,6	1,8	23,3
4	9	43,2	26,7	8,2	22,0
9	10	52,2	21,6	8,2	18,0
12	11	53,3	26,7	2,1	18,0
8	12	43,2	26,7	2,2	28,0
2	13	53,3	26,7	1,8	18,3

Após determinar as composições a serem utilizadas, seguiram-se os procedimentos de síntese dos pigmentos. As formulações foram pesadas em balança analítica com incerteza de  $\pm 0,001\text{g}$ , misturadas com auxílio de moinho de bolas (técnica mais eficaz) e calcinadas a  $900^\circ\text{C}/2\text{h}$  (resultado mais promissor exposto no capítulo 5). A fim de remover os sais solúveis e possíveis precursores não reagidos, procedeu-se a uma lixiviação básica da mesma etapa que no capítulo 4. Os pigmentos foram lavados com 3 litros de água, secos em estufa, desagregados e submetidos à etapa de aplicação.

Misturaram-se os pigmentos com esmalte padrão transparente (5% em base seca), foram aplicados, com auxílio de um binil (camada de 0,5 mm), em revestimento cerâmicos BIIb engobado, sempre junto com um padrão ao lado. Queimaram-se os pisos em forno industrial com ciclo de 30 minutos e temperatura máxima de 1140°C.

Após esta etapa as amostras foram caracterizadas quanto às coordenadas cromáticas, em comparação com um padrão, utilizando-se equipamento Minolta 2600d com iluminante D65 a 10°.

## 6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Depois de aplicados todos os pigmentos desenvolvidos em laboratório e caracterizados quanto às coordenadas cromáticas, utilizando uma planilha de cálculo e a Equação 5.1 para o cálculo de  $\Delta E$ , chegou-se aos resultados expostos na Tabela 6.3 abaixo.

Tabela 6.3 Resultados colorimétricos

Formulação	ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (% g)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (% g)	Mineralizador (% g)	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
1	2,00	8	27	-2,1	0,4	-1,5	<b>2,61</b>
2	1,99	5	23	-2,2	-0,1	-0,5	<b>2,29</b>
3	1,63	2	28	-26,7	-17,9	-27,0	<b>41,99</b>
4	2,25	2	28	-28,0	-18,2	-28,2	<b>43,69</b>
5	2,47	7	18	-19,3	-7,9	-16,3	<b>26,46</b>
6	2,00	7	28	-5,9	-1,2	-1,8	<b>6,31</b>
7	1,77	8	18	-7,5	-1,2	-3,6	<b>8,38</b>
8	2,47	2	23	-27,5	-18,2	-27,9	<b>43,18</b>
9	1,62	8	22	-4,2	0,4	-1,2	<b>4,41</b>
10	2,42	8	18	-1,9	0,8	-0,5	<b>2,15</b>
11	2,00	2	18	-27,9	-18,0	-28,2	<b>43,55</b>
12	1,62	2	28	-26,9	-18,0	-27,4	<b>42,44</b>
13	2,00	2	18	-26,2	-18,1	-27,1	<b>41,8</b>

Analisando-se os resultados, pode-se verificar que alguns pigmentos apresentaram-se promissores, com valor de  $\Delta E$  relativamente baixo. As formulações 1, 2 e 10 tiveram as melhores performances. Da mesma forma que foi comentado no capítulo 5, o pigmento utilizado como padrão é de excelente procedência, e passou por um processo de cominuição chamado micronização, que produz partículas pequenas e uma distribuição estreita. Esse fator não tem como ser reproduzido no laboratório, e isso foi incorporado como um desvio de trabalho experimental. Assim os resultados apresentados são considerados satisfatórios e promissores, porém somente uma aplicação semi-industrial poderá isolar os fatores externos que não se pode controlar em laboratório.

A formulação 2 apresentou uma relação altamente visada pela indústria, que é o custo. Observa-se que ela é composta por 5% de dopante, em vez de 8% apresentada pelas formulações 1 e 10. A diminuição de 3% desta matéria-prima causa um impacto muito grande no preço final do produto, tendo em vista que o pentóxido de vanádio é a matéria-prima mais dispendiosa.

Esses resultados foram submetidos aos processos estatísticos de análise a fim de ajustar o melhor polinômio que representasse os pontos experimentais obtidos. Testaram-se diversos métodos de regressão, desde modelos lineares diretos, lineares com termos inversos e quadráticos. Na seqüência serão apresentados os resultados estatísticos obtidos através dos tratamentos estatísticos dos dados.

Inicialmente testou-se o modelamento com função linear simples conforme Equação 6.1, sendo que os resultados principais estão expostos na Tabela 6.4.

$$\Delta E = \alpha * \%ZrO_2 + \beta * \%SiO_2 + \mu * \%V_2O_5 + \eta * \%Miner \quad (6.1)$$

Tabela 6.4 Resultados estatísticos para função linear simples

Parâmetro estatístico	Resultado
$R^2_{aj}$	78,58%
Regressão (p)	0,001
Linear (p)	0,001

Os resultados da Tabela 6.4 indicam que o modelo linear apresenta adequada significância estatística, visto que os valores de p são menores que 0,01. Entretanto, o ajuste do modelo aos resultados pode ser considerado inadequado para modelos de engenharia, que buscam valores de  $R^2$  superior a 90%.

Realizou-se então uma série de tentativas de buscar o melhor ajuste, inserindo termos inversos de algum fator analisado, conforme Equação geral 6.2, estando os resultados obtidos expostos na Tabela 6.5.

$$\Delta E = \alpha * \%ZrO_2 + \beta * \%SiO_2 + \mu * \%V_2O_5 + \eta * \%Miner + \frac{\delta}{\%Fator_{inverso}} \quad (6.2)$$

Tabela 6.5 Resultados estatísticos para função linear com variados termos inversos testados

Parâmetro estatístico	Resultados para os conseqüentes termos inversos			
	1/ %ZrO <sub>2</sub>	1/ %SiO <sub>2</sub>	1/% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1/ %Miner
$R^2_{aj}$	80,28%	92,71%	81,90%	82,35%
Regressão (p)	0,001	0,000	0,001	0,001
Linear (p)	0,001	0,000	0,868	0,001
Termo Inverso (p)	0,219	0,003	0,142	0,126

Buscando-se o melhor modelamento para os pontos experimentais obtidos, observa-se que os resultados obtidos utilizando a %SiO<sub>2</sub> como termo inverso, se mostram satisfatórios, tendo  $R^2_{aj}$  de 92,71% e todos os parâmetros p menores que 0,01. As demais tentativas de se modelar um polinômio utilizando termos inversos não foram adequadas, com valores de p abaixo dos satisfatórios.

Apesar de considerar o modelamento utilizando a %SiO<sub>2</sub> como satisfatória, buscaram-se outras tentativas de melhorar os resultados. Partiu-se para um modelamento quadrático simples, e os resultados obtidos estão expostos na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 Resultados estatísticos para função quadrática simples

<b>Parâmetro estatístico</b>	<b>Resultado</b>
$R^2_{aj}$	93,44%
Regressão (p)	0,005
Linear (p)	0,035
Quadrática (p)	0,070

O modelamento quadrático simples mostrado na tabela acima, mostrou resultados relativamente melhores que o com a %SiO<sub>2</sub> como termo inverso, com todos os valores de p menores que 0,1 e  $R^2_{aj}$  de 93,44%.

Este seria o polinômio que melhor descreveria os pontos experimentais obtidos, porém sua utilização prática é complicada, tendo em vista que a aplicabilidade na indústria é um fator relevante neste projeto de pesquisa, o modelamento quadrático foi descartado.

Assim preferiu-se escolher o modelamento linear com a %SiO<sub>2</sub> como termo inverso, estando os coeficientes da equação geral 6.2 descritos na Tabela 6.7 abaixo e, conseqüentemente, pôde-se montar a equação real 6.3 que representa o polinômio com todos os coeficientes.

Tabela 6.7 Coeficientes determinados para a regressão linear com a %SiO<sub>2</sub> como termo inverso.

<b>Termo</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Coefficiente</b>
%ZrO <sub>2</sub>	$\alpha$	-41,79
%SiO <sub>2</sub>	$\beta$	46,06
%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$\mu$	-47,90
%Mineralizador	$\eta$	-42,29
1/ %SiO <sub>2</sub>	$\delta$	50732

Com base nestes coeficientes determinou-se o polinômio exposto abaixo na Equação 6.3.

$$\Delta E = -41,79 * \%ZrO_2 + 46,06 * \%SiO_2 - 47,90 * \%V_2O_5 - 42,29 * \%Min + \frac{50732}{\%SiO_2} \quad (6.3)$$

A eficiência deste polinômio pode ser testada a partir da análise do resíduo, que representa o desvio do valor medido experimentalmente e o valor calculado a partir dos resultados teóricos. Na Tabela 6.8 têm-se os resultados comparativos.

Tabela 6.8 Resultados do resíduo gerado entre os resultados teóricos e experimentais

Formulação	$\Delta E$ experimental	$\Delta E$ teórico	Resíduo
1	2,61	3,91	-1,30
2	2,29	2,29	0,00
3	41,99	41,07	0,92
4	43,69	42,51	1,18
5	26,46	15,16	11,30
6	6,31	9,51	-3,20
7	8,38	7,00	1,38
8	43,18	44,87	-1,69
9	4,41	5,01	-0,60
10	2,15	8,44	-6,29
11	43,55	44,58	-1,03
12	42,44	38,93	3,51
13	41,80	45,98	-4,18

Analisando-se a tabela acima observa-se em geral resultados com baixo resíduo, o que representa que o polinômio ajustado para representar os pontos experimentais, mostra-se fiel. Com exceção da amostra 5, que apresentou um elevado resíduo, possivelmente por algum erro durante alguma

etapa de síntese do pigmento, todas as demais mostram-se com resultados promissores, sendo que a amostra 2 apresentou uma variação nula.

Assim, pode-se representar graficamente a região analisada, com bom ajuste, com as linhas de contorno desejadas para poder se trabalhar com as formulações, do mesmo modo que um diagrama de fases.

Como discutido na etapa 6.1, a figura representada por 4 variáveis é um tetraedro regular, que não tem como ser utilizado para análise, assim, realizaram-se cortes em três posições deste tetraedro que correspondem às regiões de 18, 23 e 28% de mineralizador.

Na Figura 6.4 tem-se o diagrama representando o plano inferior do espaço amostral, com 18% de mineralizador.

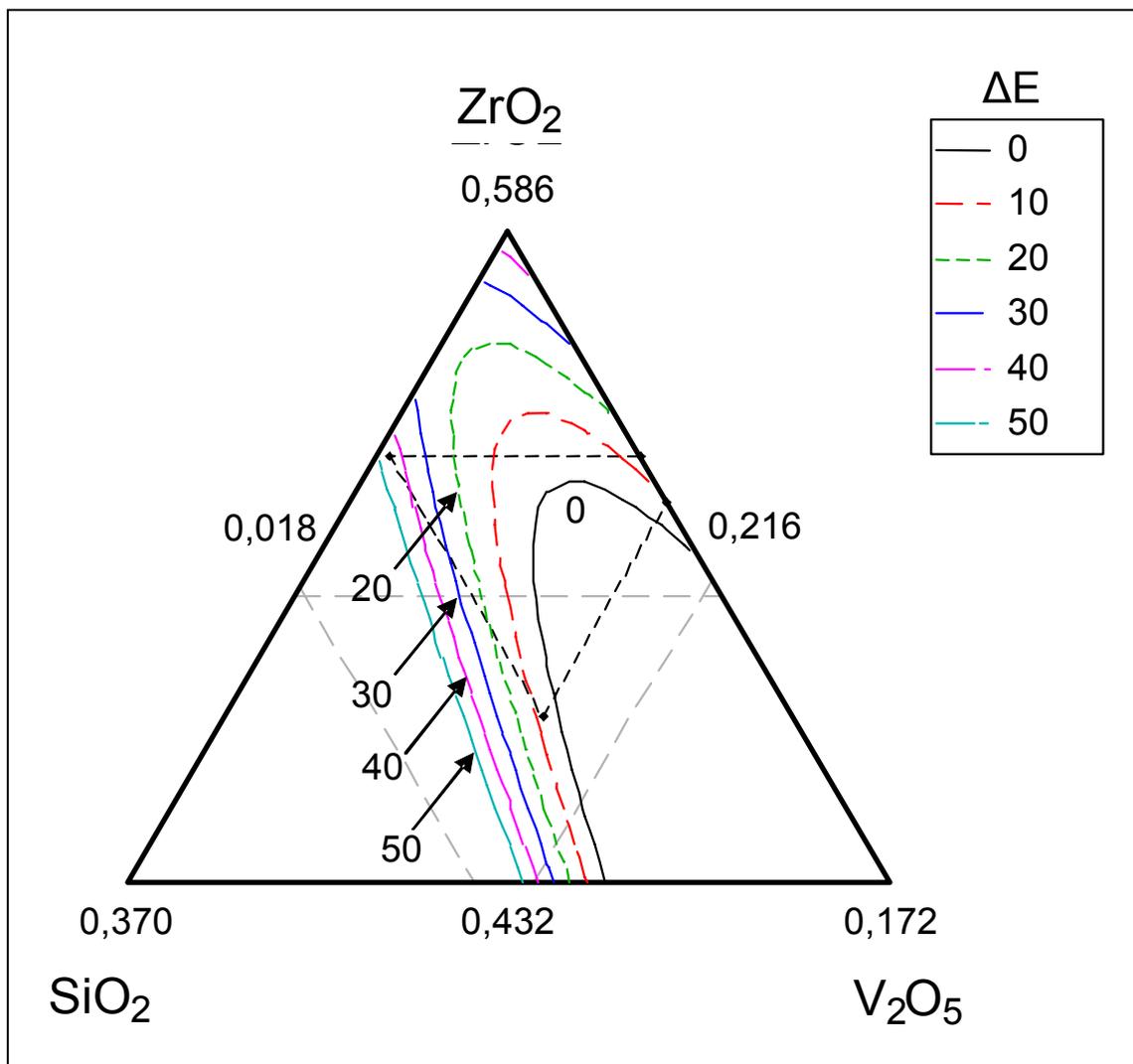


Figura 6.4 Linhas de contorno para composição com 18% de mineralizador

A Figura 6.4 é extremamente informativa. Ela mostra a região em que se obtém cada variação de tonalidade, bem como a proporção entre as matérias-primas dos reagentes, necessárias para se chegar ao resultado indicado na figura.

Quando se produz um pigmento cerâmico, deseja-se que ele apresente um  $\Delta E$  tendendo a zero, o que representa que está igual ao padrão. Nota-se que a linha de contorno com  $\Delta E$  zero apresenta-se bem definida e que caminha na direção do aumento do teor de dopante, o que mostra a importância deste na cor final do produto.

Como ferramenta de trabalho, a princípio, todas as composições desenvolvidas nos pontos triplos do diagrama ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) em cima da linha de  $\Delta E$  igual a zero, com 18% de mineralizador, processadas da mesma maneira que apresentada no item 6.1, deverão ter seus parâmetros colorimétricos próximos do padrão. Assim tem-se uma flexibilidade de composição, o que permite buscar as que mais apresentem maiores vantagens industriais.

Na Figura 6.5 tem-se o diagrama representando o plano intermediário do espaço amostral, com 23% de mineralizador.

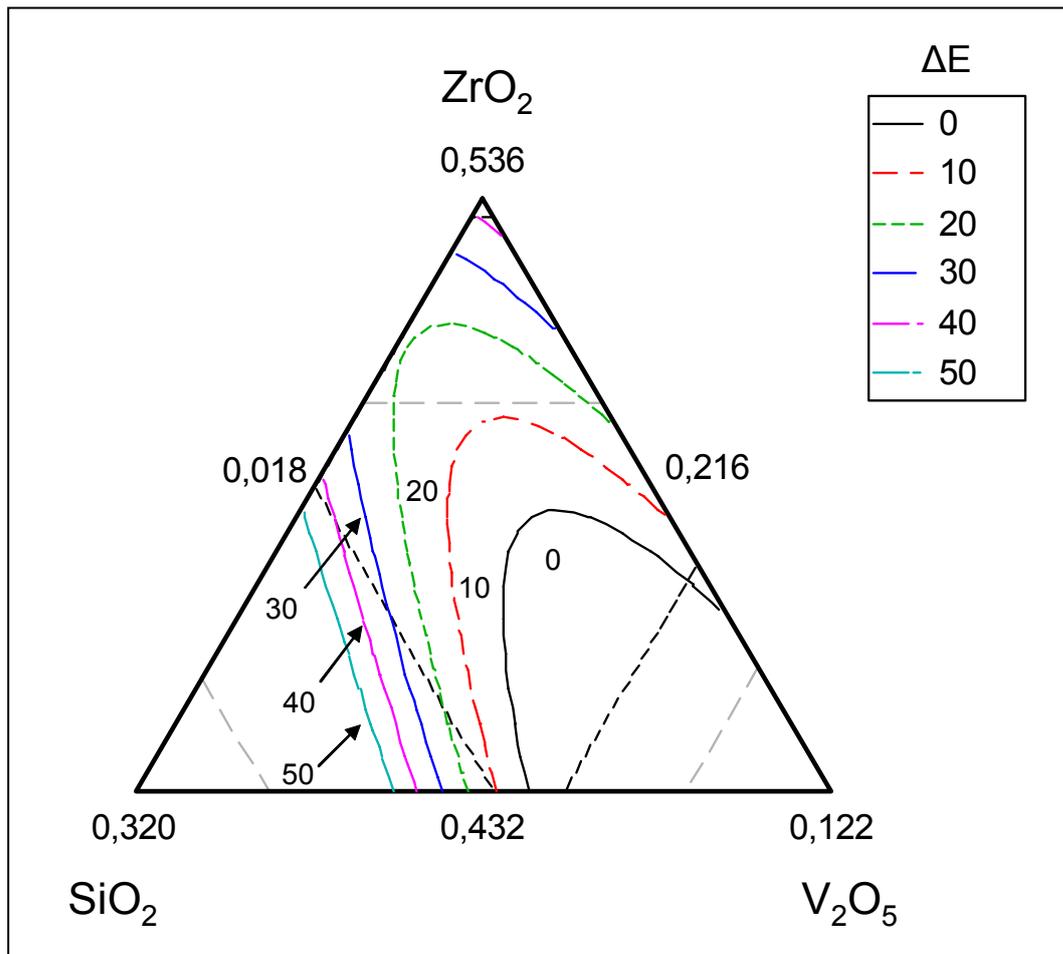


Figura 6.5 Linhas de contorno para composição com 23% de mineralizador

A Figura 6.5 apresenta uma linha de contorno com  $\Delta E$  tendendo a zero, mais bem desenvolvida que no caso anterior, o que mostra a importância do teor do mineralizador na fabricação do pigmento azul estudado. O aumento desta linha de contorno possibilita mais possibilidades de composições, o que fornece armas para os produtores, que podem desenvolver o pigmento com as proporções das matérias-primas mais flexíveis.

Na Figura 6.6 tem-se o diagrama representando o plano superior do espaço amostral, com 28% de mineralizador.

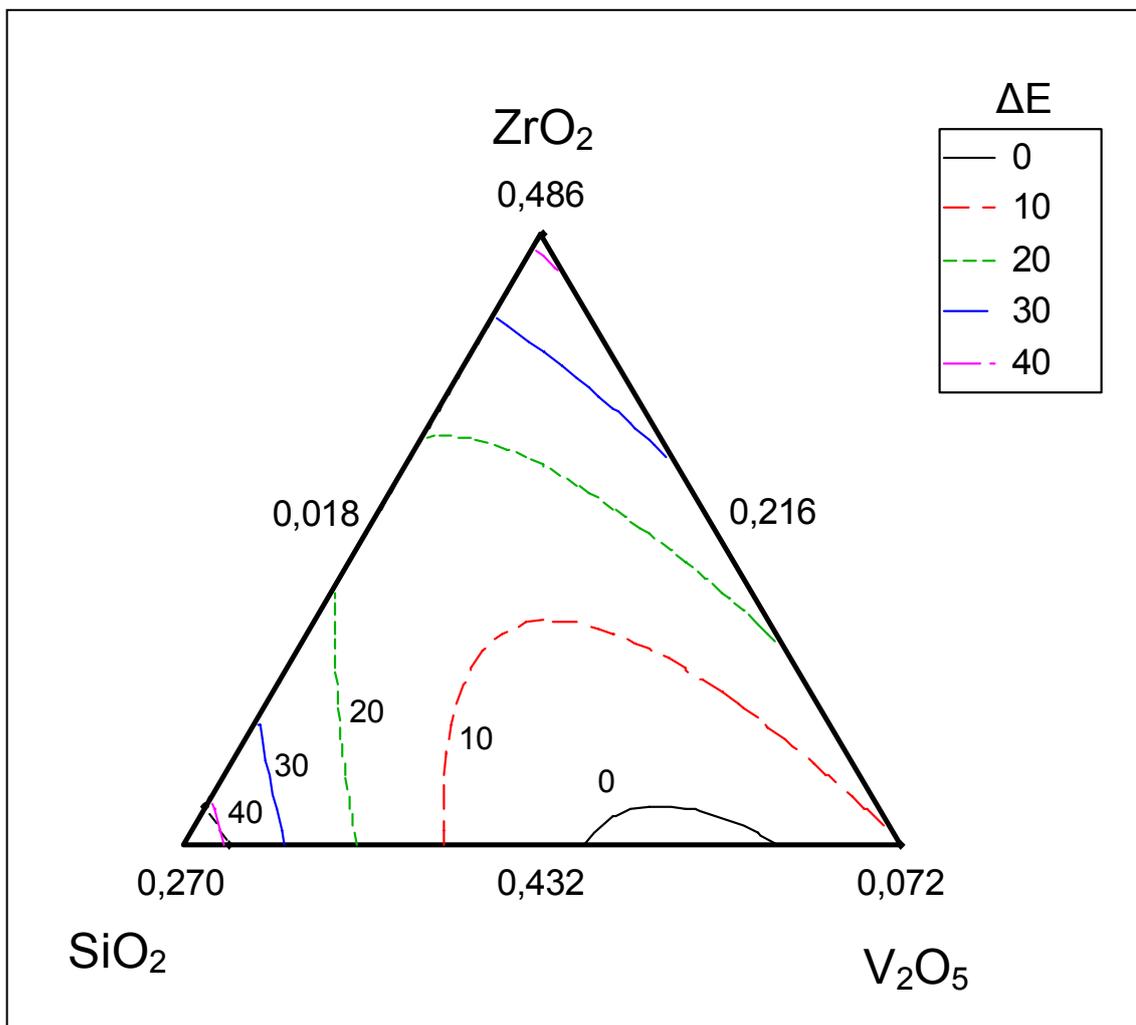


Figura 6.6 Linhas de contorno para composição com 28% de mineralizador

Nota-se que para 28% de mineralizador, a linha de contorno com  $\Delta E$  tendendo a zero diminui consideravelmente. Esse fato atua negativamente no desenvolvimento de novas formulações, ou de formulações mais viáveis, pois imobiliza a faixa de variação das composições que gerariam pigmentos com qualidades próximas do padrão.

### 6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Esta parte experimental gerou conclusões importantes que estão descritas a seguir:

- A técnica de planejamento de experimento com misturas, possibilitou analisar um espaço amostral com grande carga de informação com apenas 13 experimentos;
- Os pigmentos desenvolvidos utilizando esta técnica se mostraram promissores;
- Modelou-se uma Equação linear com grande ajuste e com grande significância estatística, correlacionando as proporções entre as matérias-primas e a propriedade desejada ( $\Delta E=0$ ); e
- Os diagramas triaxiais apresentam uma grande quantidade de informações, e se mostram como uma ferramenta extremamente útil para o estudo e desenvolvimento de novas formulações mais viáveis para o setor industrial.

## CAPÍTULO 7 CONCLUSÕES FINAIS

Após o término das atividades propostas neste projeto de dissertação, chegou-se a um conjunto de dados experimentais alicerçados por aspectos teóricos, bem consistentes e satisfatórios, que satisfazem os objetivos específicos de cada uma das quatro etapas práticas, e que, por conseguinte, convergem para o objetivo geral do projeto.

Através da metodologia tradicional de análise de variáveis, fixando uma e analisando outra, que compreende as etapas 1 e 2 experimentais, pode-se concluir resumidamente que:

1. Existe uma relação direta entre o tamanho das partículas, e a reatividade de reações em estado sólido;
2. Há comprovação de que a temperatura atua fornecendo energia para vencer a barreira reacional que diferencia reagentes de produtos;
3. Há direta correlação entre a melhor efetividade de uma mistura, para o aumento da cinética reacional, através do aumento do número de pontos de contato por unidade de volume das partículas dos precursores;
4. O fator prejudicial do tempo e temperatura de queima para a cor final do pigmento desenvolvido, através da formação de agregados fortes e densos, necessita ser controlado durante a etapa de moagem, lembrando que neste ponto tem-se um compromisso entre cinética reacional e cor final do produto;
5. A partir de 7 % de  $V_2O_5$  atinge-se o limite de saturação da solução sólida de íons vanádio no cristal hospedeiro de silicato de zircônio, mas vale ressaltar que foram analisados somente três teores, o que pode mudar este valor de saturação para menores teores.

Utilizando metodologia estatística de planejamento de experimentos pode-se concluir resumidamente que:

1. O método de mistura é o fator que mais contribui para a diminuição da variação de tonalidade do sistema azul de silicato de zircônio dopado com vanádio, devido ao fato de que a quantidade de dopante ser pequena, o que torna a mistura dos componentes um problema.
2. A metodologia de análise fatorial  $n^k$  mostrou-se comprometida com os resultados obtidos por método tradicional de estudo científico, o que possibilita e recomenda-se a sua aplicação para estudos futuros;
3. Podem-se obter pigmentos fora das proporções descritas na literatura com potencial para aplicação industrial, através de planejamento estatístico com misturas. E mais, possibilitou o ajuste de um polinômio com alta representatividade, que quantifica a influência de cada matéria-prima na variação de tonalidade;
4. A metodologia de planejamento de experimentos com mistura, mostrou-se também coerente com os valores obtidos por análise direta de variáveis, o que possibilita sua futura aplicação pra o estudo de espaços amostrais maiores de misturas.

## **CAPÍTULO 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

O processo de fabricação de pigmentos cerâmicos é de grande importância para o crescimento da indústria de revestimentos cerâmicos brasileira, como discutido e embasado no capítulo 1. Assim, o enfoque deste trabalho deve ser mais explorado.

Durante o desenvolvimento deste projeto de pesquisa, foram detectadas diversas frentes de trabalho carentes, que necessitam de estudo e são compensadoras. Estão citados abaixo alguns desses pontos de grande valia e viria a complementar o objetivo geral deste trabalho:

- Estender todo este estudo para os dois outros tipos de pigmentos com base no silicato de zircônio, o amarelo de praseodímio e o coral de ferro, buscando correlacionar com os resultados obtidos neste trabalho;
- Estudar a influência dos tipos e dos teores de mineralizadores no processo de síntese, tendo como enfoque o mecanismo de reação em estado sólido;
- Estudar a influência dos tipos e dos teores de mineralizadores no processo de síntese, tendo como enfoque a cor desenvolvida pelo pigmento;
- Aprofundar os estudos dos mecanismos físico-químicos de geração das cores, bem como a aplicabilidade de teorias de sólidos inorgânicos pra entender as cores;
- Estudar sistematicamente a incorporação do íon cromóforo na matriz se silicato de zircônio, visando determinar um ponto de saturação, para que não ocorra eliminação de agentes tóxicos na lixiviação, diminuindo o impacto ambiental que é grande nas indústrias de pigmentos cerâmicos;
- Aprofundar o estudo da aplicabilidade de DOE no processo produtivo, já que ele mostrou grande potencial; e

- Estender este tipo de metodologia estatística para outros sistemas de pigmentos cerâmicos.

## CAPÍTULO 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MORAES, A.C.N. Controle da Variação de Tonalidade na Decoração de Revestimento Cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v.4, n.1-6, 1999.
2. SEZZI, G. Produção e Consumo Mundial de Revestimentos Cerâmicos. **CERAMICA INDUSTRIAL**, v.7, n.5, p.20-28, 2002
3. ANFACER. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br/>>
4. EPPLER, R. A.; Solid State Reactions in the Preparation of Zircon Stains. In: HENCH, L. L.; DOVE, D. B.; DEKKER, M. (Ed.); **Physics of Electronic Materials - Part B**. New York, cap. 31, p.1021-1045, 1972
5. CALLISTER JUNIOR, W.D. **Materials Science and Engineering: an Introduction**. 5.ed. New York: John Wiley and Sons, 2000.
6. BURZACCHINI, B. (Cord). **Colori, pigmenti e colorazione in ceramica**. Modena: SALA, Societa Ceramica Italiana, 2003, 295p.
7. MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**. v.4, n.1-6, 1999.
8. LEE, J.D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 4.ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1991.
9. MESTRE BELTRÁN, S. **Compuestos del sistema Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, estudio cinético y colorimétrico**. 1997. 393f. Tese - Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales, Departamento de Ingeniería Química, Universitat Jaime I de Castelló, Castellón, España.
10. SCHABBACH, L. M. **Estudo da Espectrofotometria na Caracterização e Predição de Cores de Esmaltes Cerâmicos Monocromáticos Opacos**. 2004. 192 f. Tese (Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
11. MATEUCCI, F. **Indagine cristalografica dei meccanismi di colorazione dei pigment ceramici**. 2004. 208f. Tese - Facoltà di Scienze MM.FF.NN, Università degli Stuti di Ferrara, Ferrara, Itália.
12. COLOR TEC. Disponível em: <<http://www.color-tec.com/color/color.htm>>

13. MAAR, J.H. **Pequena História da Química, uma história da Ciência da Matéria - Primeira parte: dos primórdios a Lavoisier**. Florianópolis: Papa Livro, 1999.
14. EPPLER, R. A.; EPPLER, D. R. **Glazes and Glass Coatings**. Westerville, EUA, The American Ceramic Society, 2000.
15. LIDE, D.R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 72.ed. Boston: CRC, 1991-1992.
16. ESCRIBANO, L.; CASTELLÓ, J.B. CARDA, CORDONCILLO, E. **Esmaltes y Pigmentos Cerámicos**. Itália: Faenza Editrice Iberica s.l., 2001
17. LLUSAR M.; BADENES J.A.; CALBO J.; TENA, M.A.; MONRÓS, G. Environmental and colour optimisation of mineraliser addition in synthesis of iron zircon ceramic pigment. **British Ceramic Transaction**. v.99, n.1, p.14-22 2000.
18. MILLIKIN, B. L. Color Control in a Pigment Manufacturing Plant. **American Ceramic Society Bulletin**. v.62, n.12, p.1338-1340, 1983.
19. NORTON, F. H. Ceramic Colors. In: NORTON, F. H. (Ed.). **Fine Ceramics, technology and applications**. McGraw Hill, cap. 14, p. 203-235, 1970.
20. BONDIOLI, F.; CORRADI, A.B.; FERRARI, A.M.; MANFREDINI, T. Environmental Scanning electron Microscopy (ESEM) Investigation of the Reaction Mechanism in Praseodymium-Doped Zircon. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 83, n.6, p.1518-20, 2000.
21. STÉFANI, R. **Pigmentos Cerâmicos Rosa de Cromo-Estanho**. 1997. Tese. 325f - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.
22. SEABRIGTH, C. A., **Ceramic Pigments**. U.S. Patent n. 2.441447, Maio de 1948.
23. CORDONCILLO, E.; DEL RIO, F.; CARDA, J.; LLUSAR, M.; ESCRIBANO, P. Influence of some Mineralizers in the Synthesis of Sphene-Pink Pigments. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 18, p. 1115-1120, 1998.

24. LLUSAR, M.; VICENT, J.B.; BADENES, J.; TENA, M.A.; MONRÓS, G. Environmental optimisation of blue vanadium zircon ceramic pigment. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 15, p. 2647-2657, 1999.
25. DEMIRAY, T.; NATH, K.; HUMMEL, F. Zircon-Vanadium blue pigment. **Journal of the American Ceramic Society**. v.53, n.1, p.1-4, 1970.
26. MATKOVICH, V. I.; CORBETT, P. M. Formation of zircon from zirconium dioxide and silicon dioxide in the presence of vanadium pentoxide. **Journal of the American Ceramic Society**. v.44, n.3, p.128-130, 1961.
27. EPPLER, R. A.; Selecting Ceramic Pigments. **American Ceramic Society Bulletin**. v.66, n.11, p.1600-1604, 1987.
28. EPPLER, R. A. Mechanism of formation of zircon stains. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 53, n. 8, p. 457-&, 1970.
29. EPPLER R.A. Zirconia-based colors for ceramic glazes. **American Ceramic Society Bulletin**. v.56, n.2, p.213-&, 1977.
30. BELTRÁN, A.; FLORES-RIVEROS, A.; ANDRÉS, J.; LUAÑA, V.; MARTIN-PENDÁS, A. Local Relaxation Effects in the Crystal Structure of Vanadium-doped Zircon. An *ab Initio* Perturbed Ion Calculation. **The Journal of Physical Chemistry**. v.98, n.32, p.7741-7744, 1994.
31. MONROS, G.; CARDA, J.; TENA., M.A.; ESCRIBANO, P.; CANTAVELLA, V.; ALARCON, J. The Stoichiometry of Blue Vanadium Doped Zircon Obtained by Sol-Gel Methods. **Materials Research Bulletin**. v.27, p.753-760, 1992.
32. ROBINSON, K.; GIBBS, G.V.; RIBBE, P.H. The structure of zircon: a comparison with garnet. **American Mineralogist**. v. 56. p.782-89. 1971
33. VICENT J.B.; BADENES J.; LLUSAR M.; TENA M.A.; MONROS G. Differentiation between the green and Turkish Blue solid solutions of vanadium in a zircon lattice obtained by the sol-gel process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v.13, n.1-3, p.347-352, 1998.
34. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. New York: John Wiley & Sons, 1973.

35. GOPALAKRISHNA, J.; RAO, C. N. R. **Reactivity of solids: New Directions in Solid State Chemistry**. 2.ed. Índia: Indian Institute of Science Bangalore. cap. 8, p. 489-493, 1997.
36. ATKINS, P.W. **Physical Chemistry**. 6.ed. Oxford: Oxford University Press. 1998.
37. BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis and model building**. New York: John Wiley and Sons, 1978.
38. ZAUBERAS, R.T. **Desenvolvimento de uma Metodologia para a Formulação e o Processamento de Massas para Porcelanato**. 2005. 288f. Tese (Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
39. ZAUBERAS, R.T.; et al. Planejamento Estatístico de experimentos aplicado ao desenvolvimento de formulações para revestimentos cerâmicos. **Cerâmica**. v. 50, n.313, p.33-37, 2004.
40. ZAUBERAS, R.T.; BOSCHI, A.O. Avaliação de uma metodologia para a Formulação de Massas para Produtos Cerâmicos – Parte I. **Cerâmica Industrial**. v.9, n.5-6, p.25-28, 2004.
41. HILL, K.; LEHMAN, R. Effects of selected processing variables on color formation in praseodymium-doped zircon pigments. **Journal of the American Ceramic Society**. v.83, n.9, p.2177-2182, 2000.
42. MONTGOMERY, D.C. **Design and Analysis of Experiments**. 2.ed. New York: John Wiley and Sons, 1984.
43. CORNEL, J.A.; **Experiments with mixtures**. New York: John Wiley and Sons, 1981.
44. BUTTERMAN, W.C.; FOSTER, W.R. **American Mineralogist**. v.52, p.884, 1967.
45. ROSSI, R.C.; FULRATH, R.M.; FUERSTENAU, D.W. Quantitative Analysis of the Mixing of Fine Powders. **American Ceramic Society Bulletin**. v.49, n.3, p.289-293, 1970.

46. WONG, J.; LYTLE, F.W.; MESSMER, R.P.; MAYLOTTE, D.H. K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds. **The American Physical Society**. v.30, n.10, p.5596-5610, 1984.
47. TAKENAKA, S.; TANAKA, T.; YAMAZAKI, T.; FUNABIKI, T.; YOSHIDA, S. structure of Species in Alkali-Ion-Modified Silica-Supported Vanadium Oxide. **The Journal of Physical Chemistry B**. v.1001, p.9035-9040, 1997.
48. VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. Boston: Academic Press, 1993
49. MONROS, G.; MARTÍ, M.C.; CARDA, J.; TENA, M.A.; ESCRIBANO, P. **Journal of Materials Science**. v.28, p.5852, 1993.
50. TRAPPEN, K.M.; EPPLER, R.A. reaction of Zirconia with Silica at the Stoichiometry of Zircon. **Journal of the American Ceramic Society**. v.72, n.6, p.882-885, 1989.
51. TOZZI, N.; **Smalti Ceramici**. Itália: Grupo Editoriale Faenza Editrice, 1992.



## APENDICE A

Figuras mostrando a influência da DTP da sílica na cinética de reação de formação da zirconita. Tem-se os difratogramas e respectivas evoluções das áreas do pico principal do silicato de zircônio ( $2\theta = 26,9^\circ$ ).

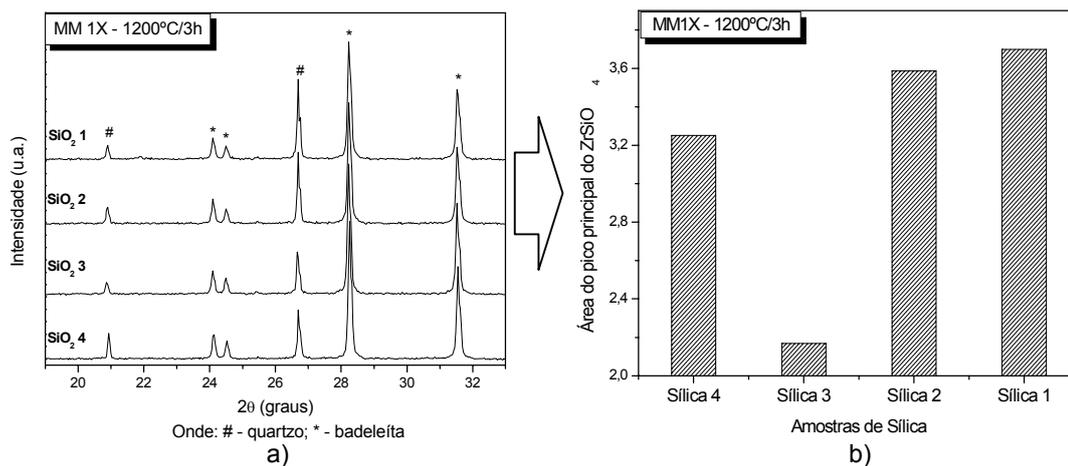


Figura A.1 Resultados de DRX para diferentes DTP de sílica (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra MM1X calcinada a 1200°C por 3 horas.

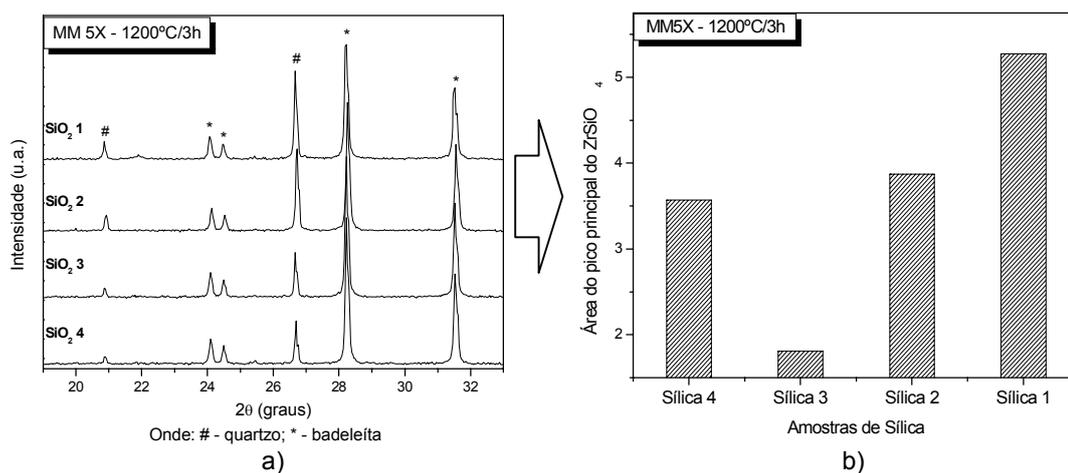


Figura A.2 Resultados de DRX para diferentes DTP de sílica (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra MM5X calcinada a 1200°C por 3 horas.

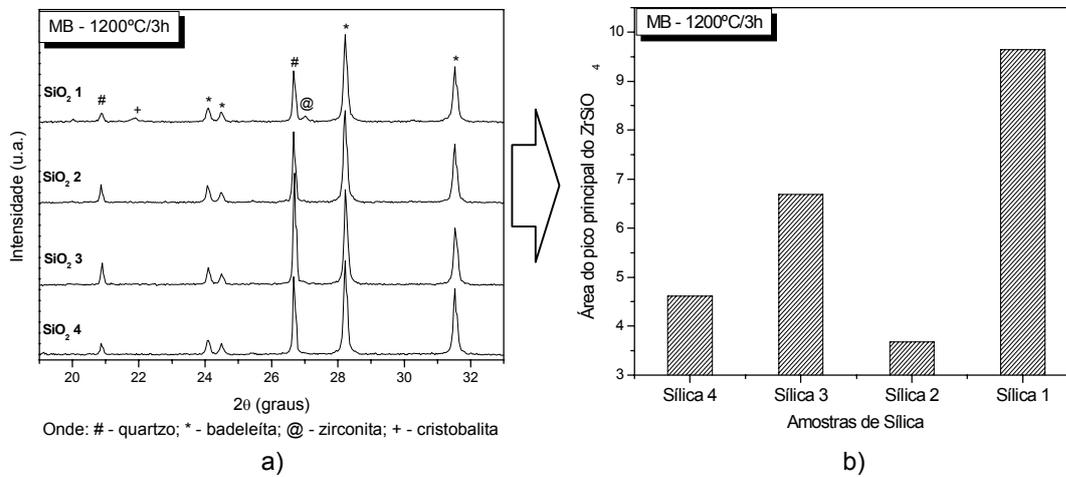


Figura A.3 Resultados de DRX para diferentes DTP de sílica (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra MB calcinada a 1200°C por 3 horas.

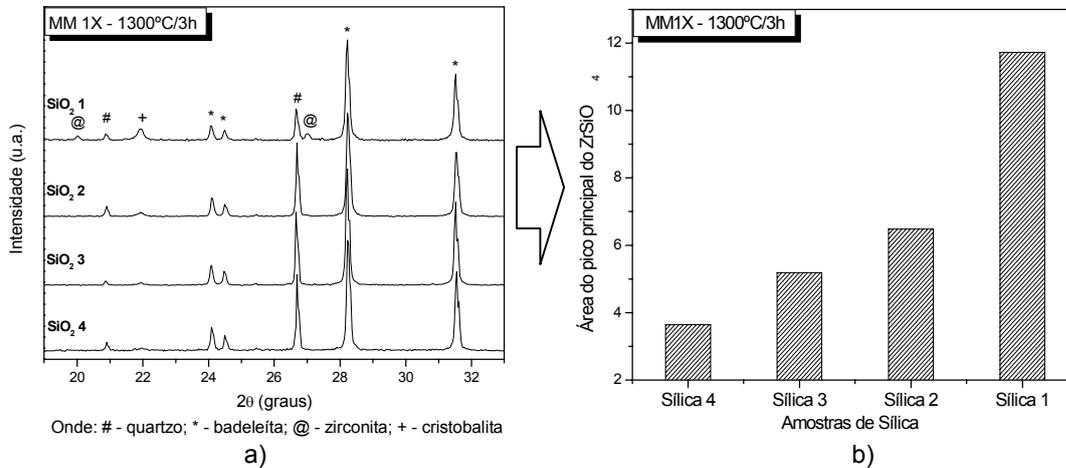


Figura A.4 Resultados de DRX para diferentes DTP de sílica (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra MM1X calcinada a 1300°C por 3 horas.

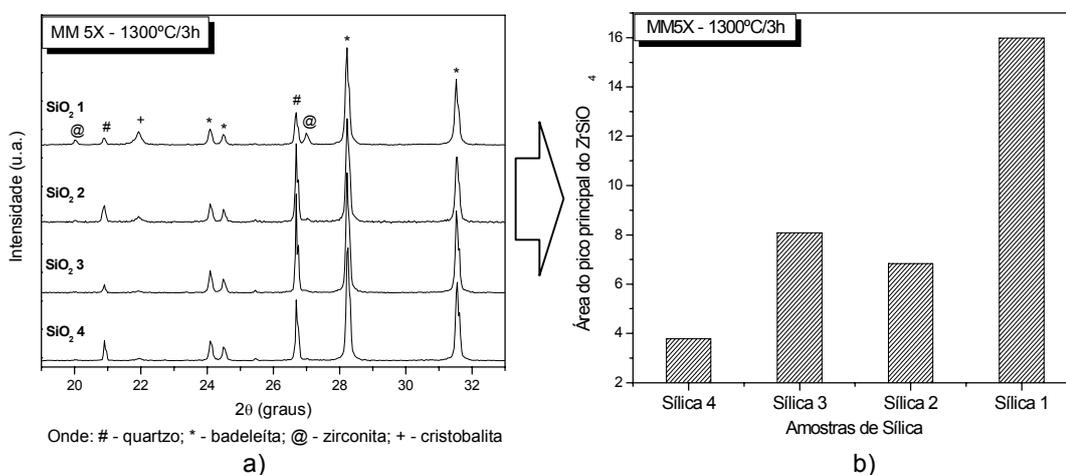


Figura A.5 Resultados de DRX para diferentes DTP de sílica (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra MM5X calcinada a  $1300^\circ\text{C}$  por 3 horas.

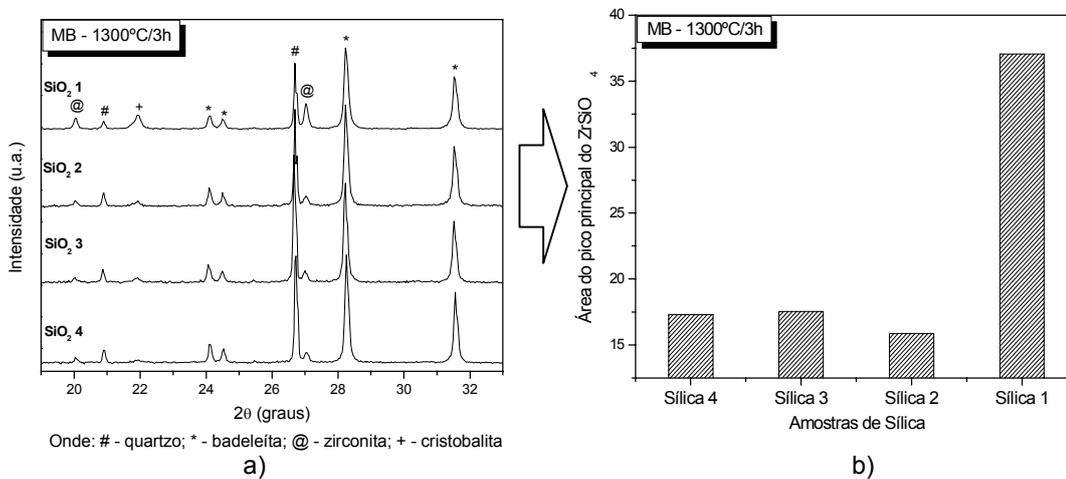


Figura A.6 Resultados de DRX para diferentes DTP de sílica (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra MB calcinada a  $1300^\circ\text{C}$  por 3 horas.

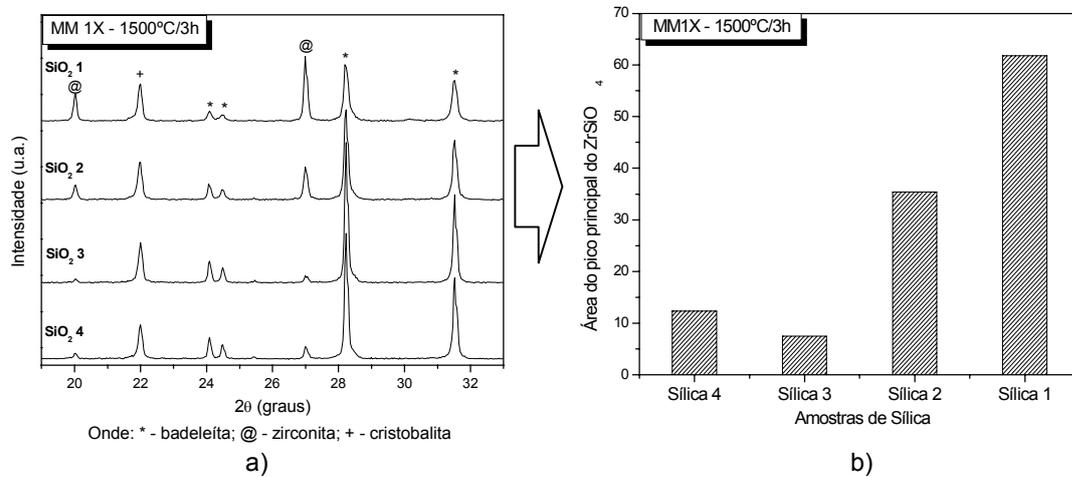


Figura A.7 Resultados de DRX para diferentes DTP de sílica (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra MM1X calcinada a 1500°C por 3 horas.

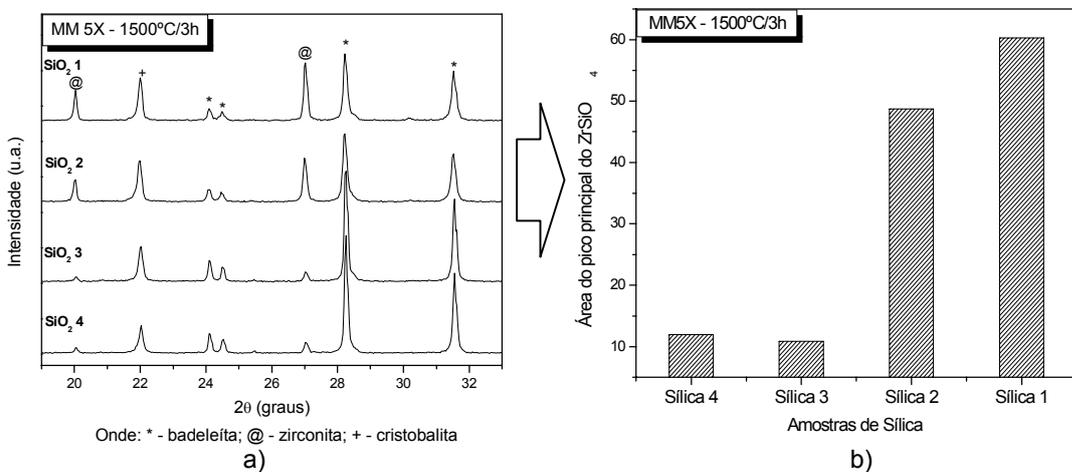


Figura A.8 Resultados de DRX para diferentes DTP de sílica (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra MM1X calcinada a 1500°C por 3 horas.

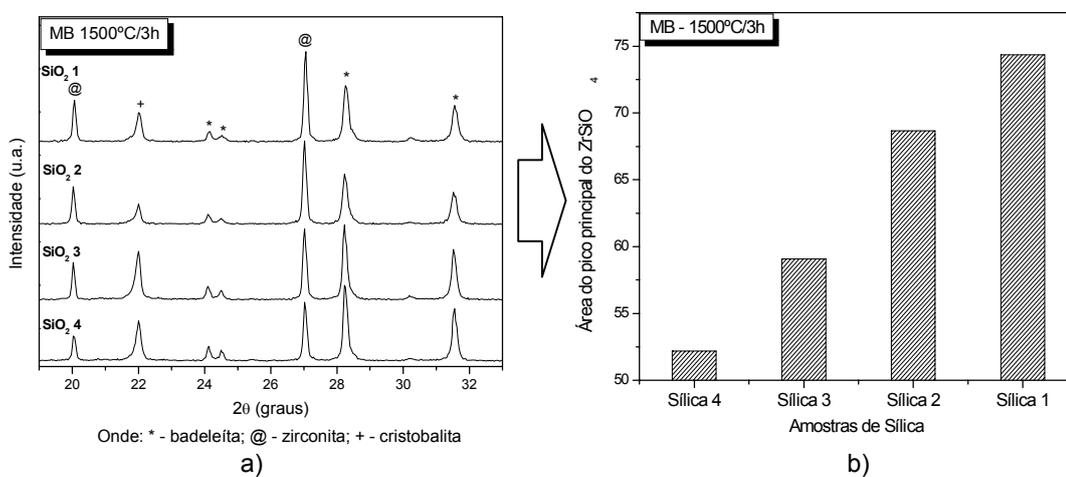


Figura A.7 Resultados de DRX para diferentes DTP de sílica (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra MB calcinada a 1500°C por 3 horas.



## APÊNDICE B

Figuras mostrando a influência da temperatura na cinética de reação de formação da zirconita. Tem-se os difratogramas e respectivas evoluções das áreas do pico principal do silicato de zircônio ( $2\theta = 26,9^\circ$ ).

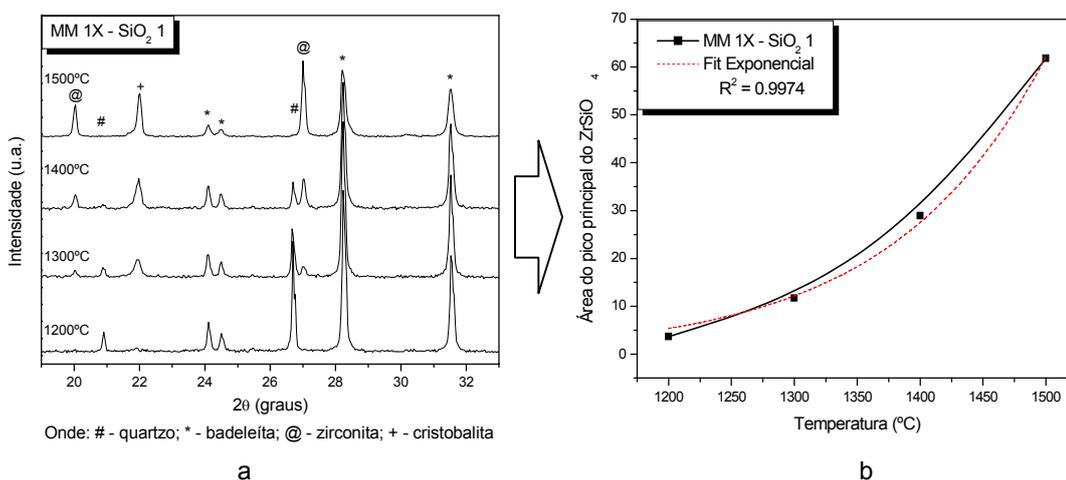


Figura B.1 Resultados de DRX para diferentes temperaturas (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com SiO<sub>2</sub> 1 misturados por Moinho de Martelos 1X (MM1X).

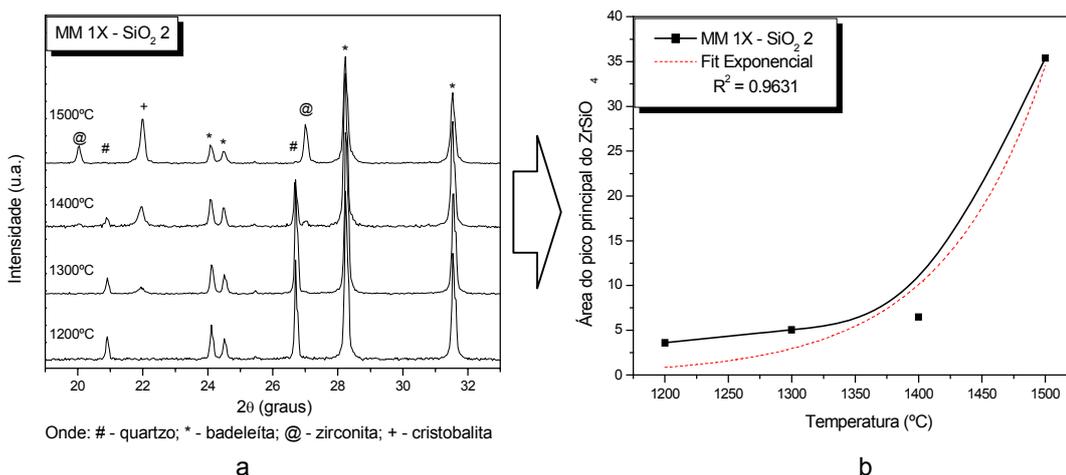


Figura B.2 Resultados de DRX para diferentes temperaturas (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com SiO<sub>2</sub> 2 misturados por Moinho de Martelos 1X (MM1X).

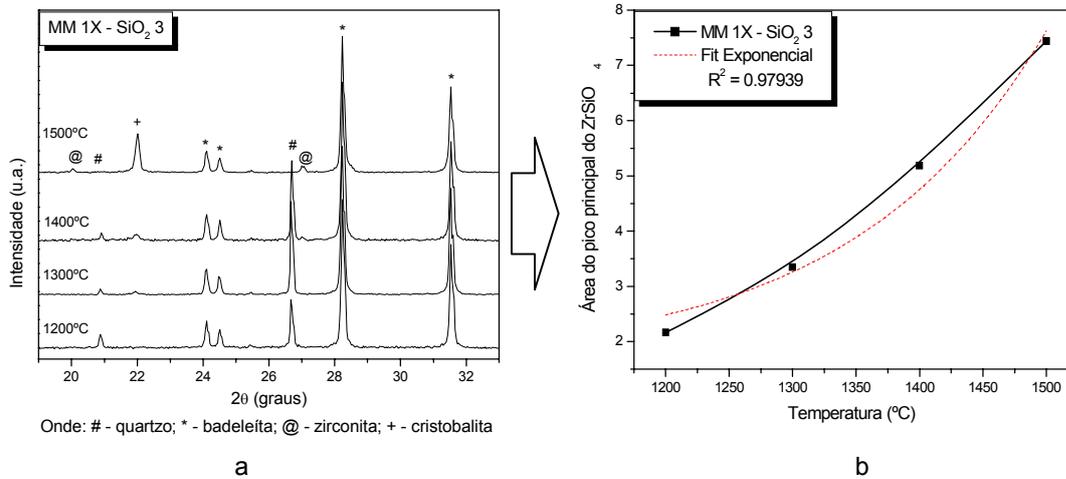


Figura B.3 Resultados de DRX para diferentes temperaturas (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com SiO<sub>2</sub> 3 misturados por Moinho de Martelos 1X (MM1X).

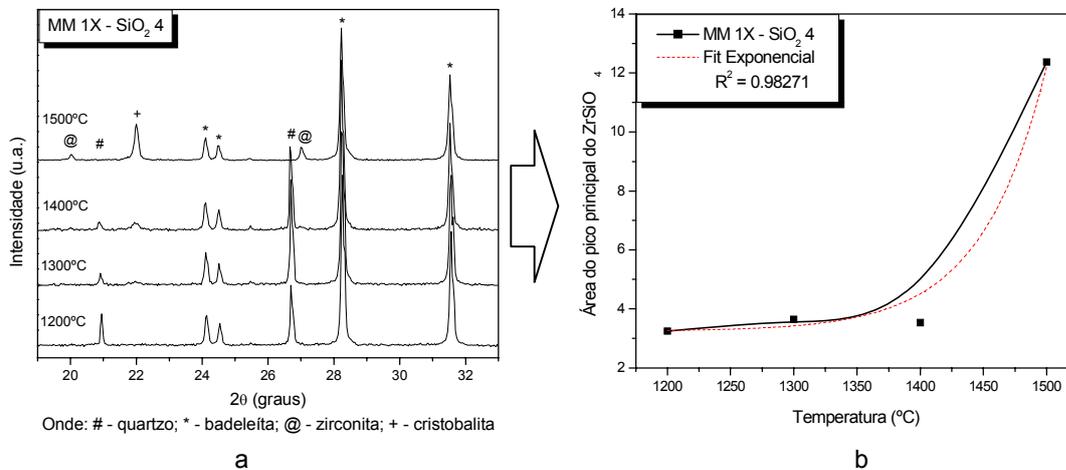


Figura B.4 Resultados de DRX para diferentes temperaturas (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com SiO<sub>2</sub> 4 misturados por Moinho de Martelos 1X (MM1X).

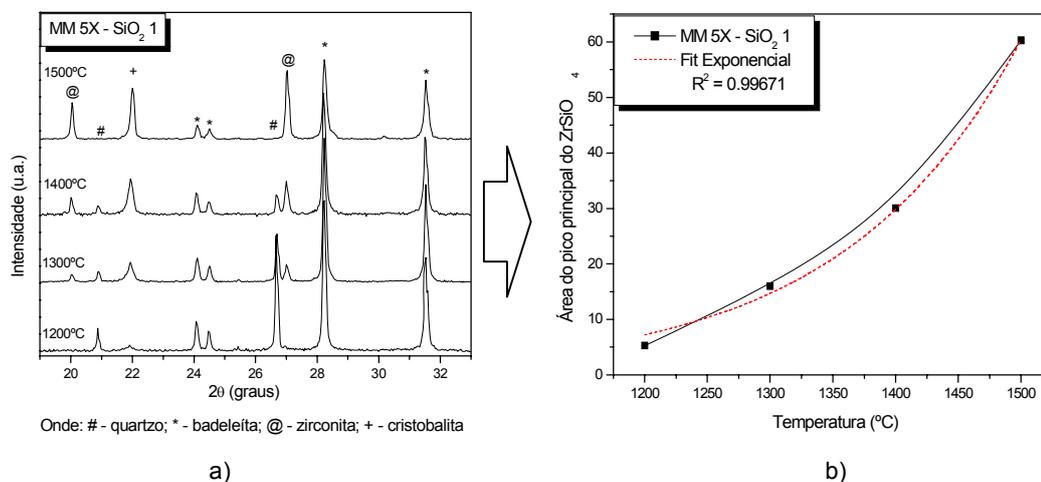


Figura B.5 Resultados de DRX para diferentes temperaturas (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com SiO<sub>2</sub> 1 misturados por Moinho de Martelos 5X (MM1X).

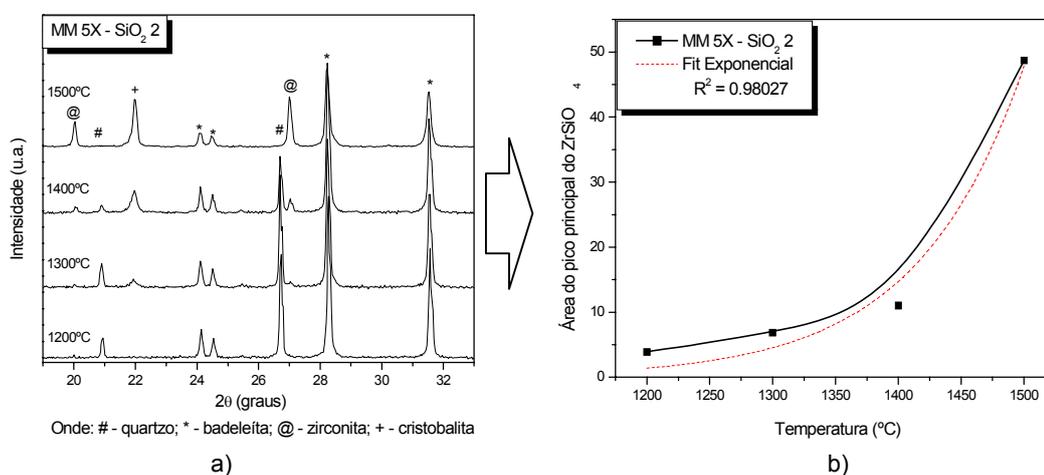


Figura B.6 Resultados de DRX para diferentes temperaturas (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com SiO<sub>2</sub> 2 misturados por Moinho de Martelos 5X (MM1X).

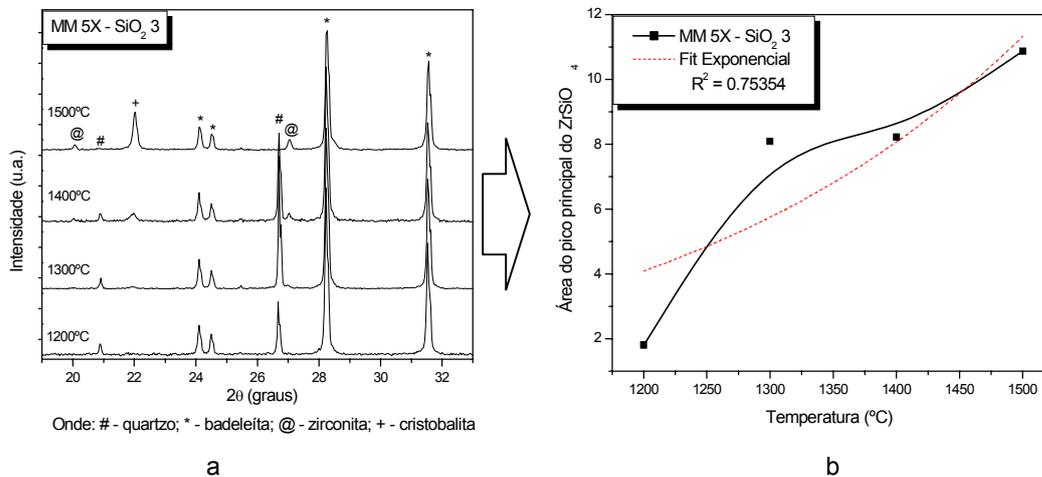


Figura B.7 Resultados de DRX para diferentes temperaturas (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com SiO<sub>2</sub> 3 misturados por Moinho de Martelos 5X (MM1X).

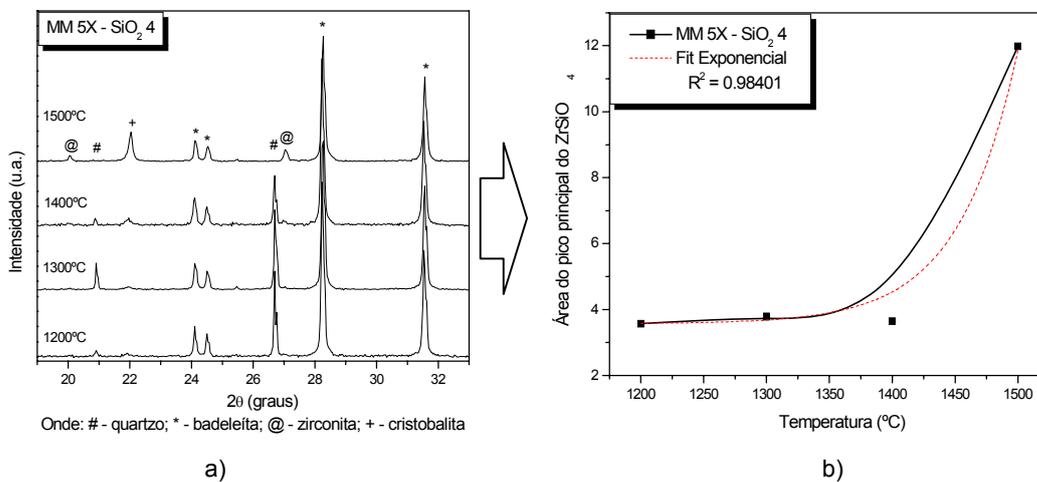


Figura B.8 Resultados de DRX para diferentes temperaturas (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com SiO<sub>2</sub> 4 misturados por Moinho de Martelos 5X (MM1X).

## APÊNDICE C

Figuras mostrando a influência do método de mistura na cinética de reação de formação da zirconita. Tem-se os difratogramas e as respectivas evoluções das áreas do pico principal do silicato de zircônio ( $2\theta = 26,9^\circ$ ).

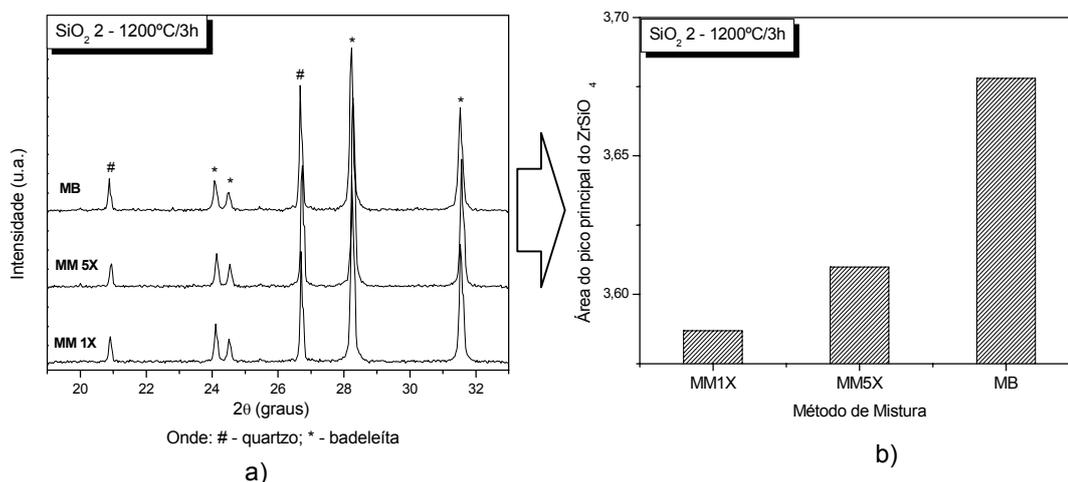


Figura C.1 Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizado (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com  $\text{SiO}_2 2$  calcinado a  $1200^\circ\text{C}$  por 3 horas.

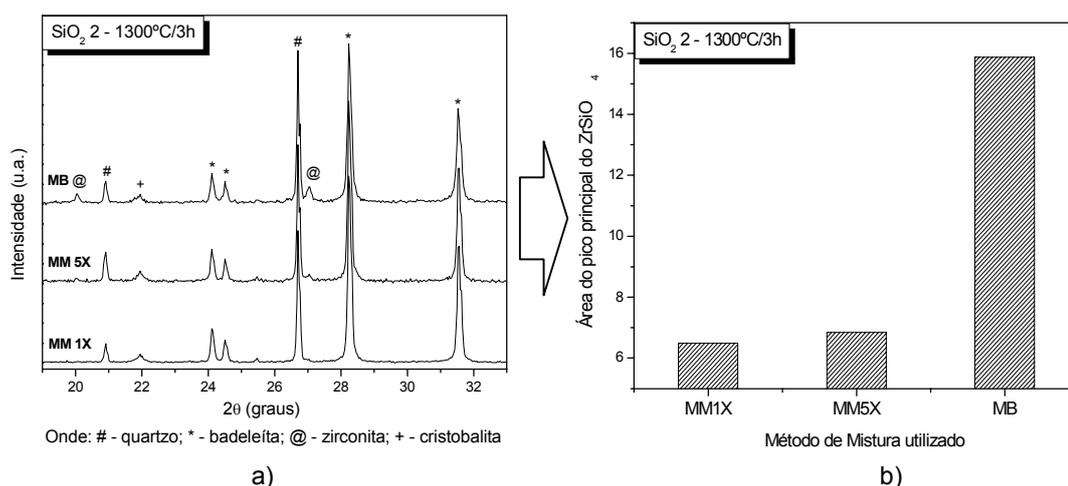


Figura C.2 Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizado (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com  $\text{SiO}_2 2$  calcinado a  $1300^\circ\text{C}$  por 3 horas.

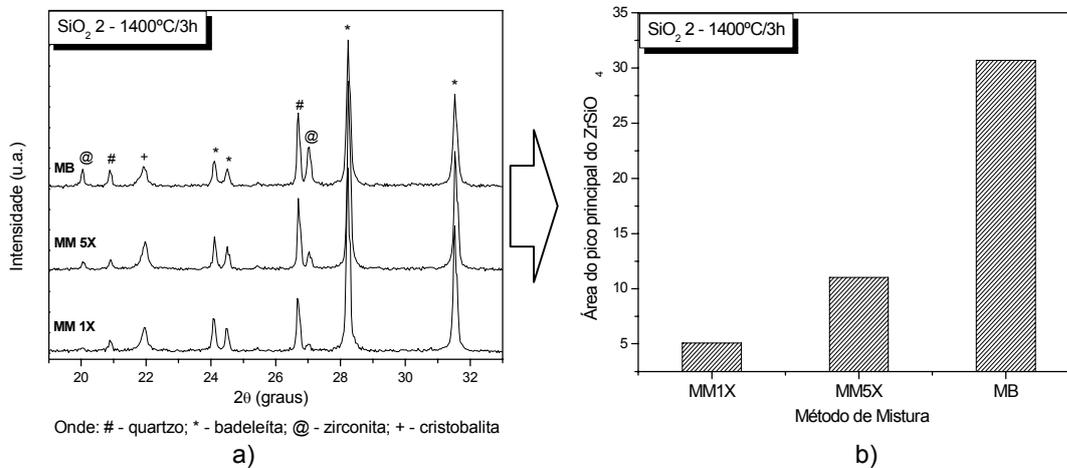


Figura C.3 Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizado (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com  $\text{SiO}_2 \cdot 2$  calcinado a  $1400^\circ\text{C}$  por 3 horas.

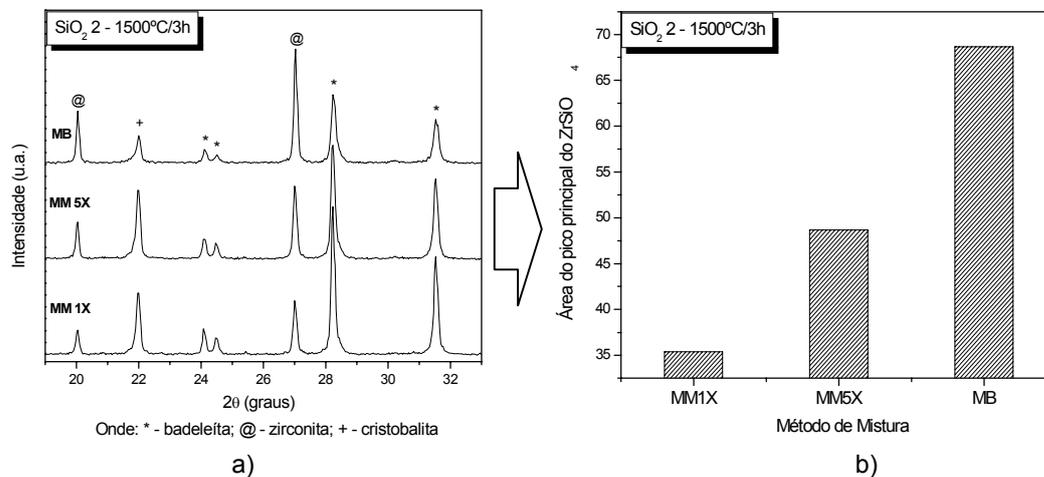


Figura C.4 Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizado (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com  $\text{SiO}_2 \cdot 2$  calcinado a  $1500^\circ\text{C}$  por 3 horas.

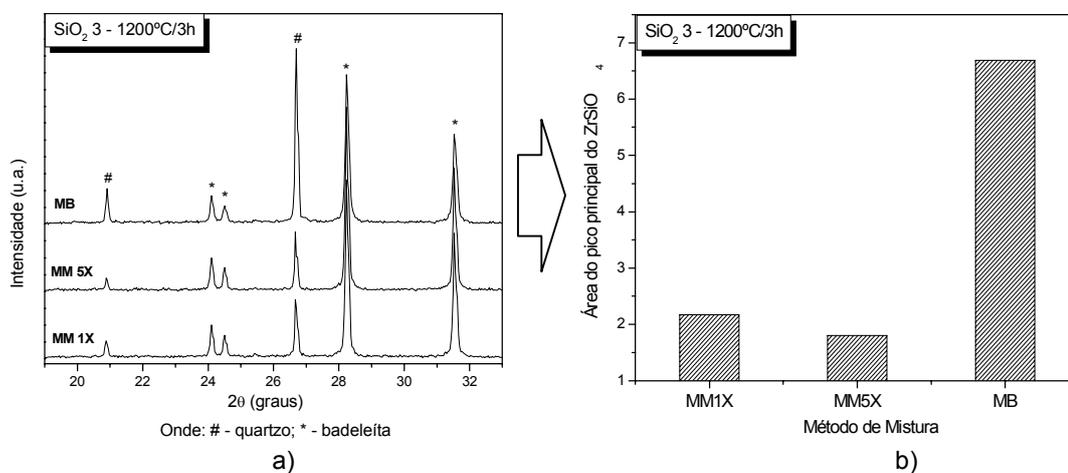


Figura C.5 Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizado (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com  $\text{SiO}_2$  3 calcinado a 1200°C por 3 horas.

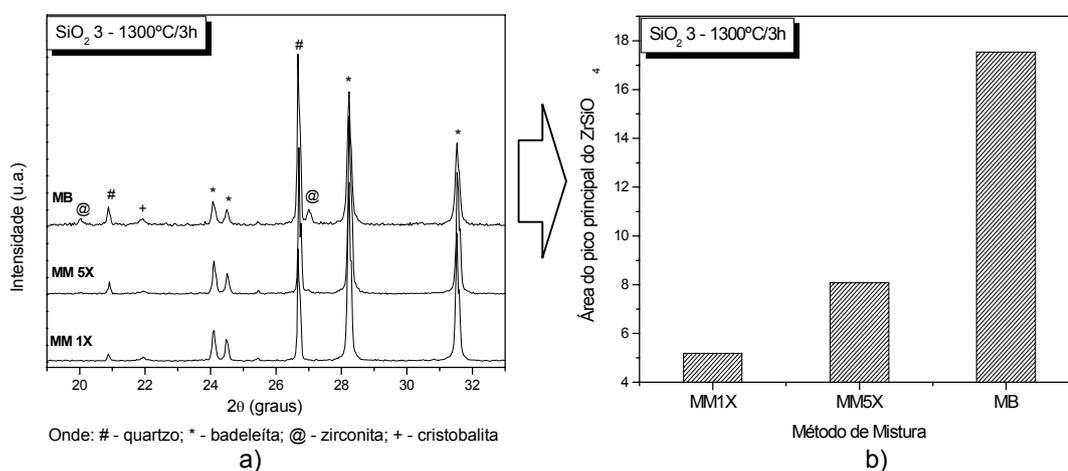


Figura C.6 Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizado (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com  $\text{SiO}_2$  3 calcinado a 1300°C por 3 horas.

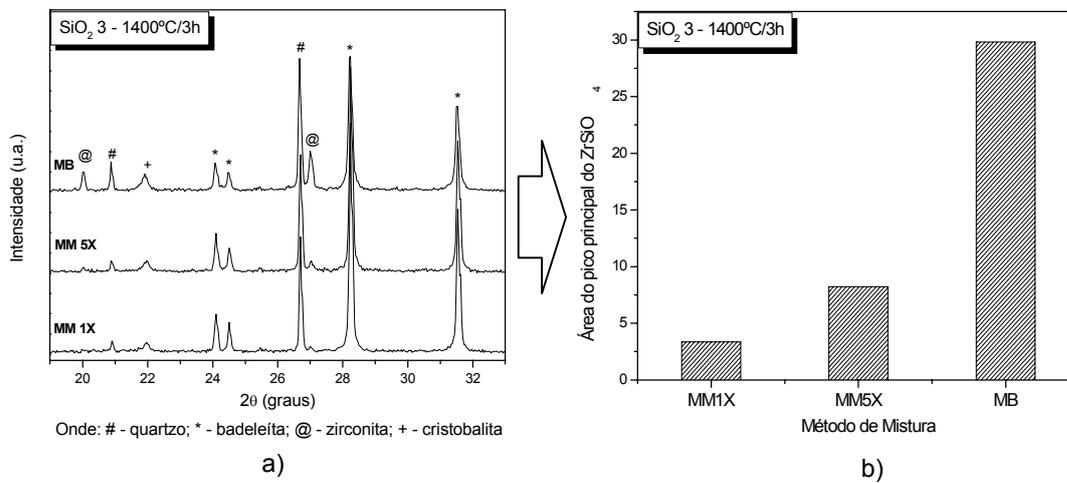


Figura C.7 Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizado (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com  $\text{SiO}_2$  3 calcinado a  $1400^\circ\text{C}$  por 3 horas.

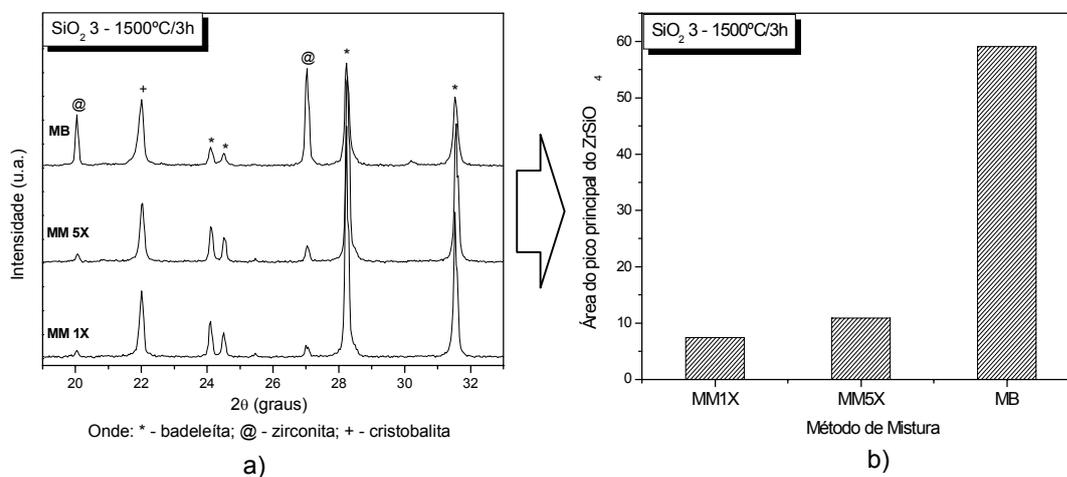


Figura C.8 Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizado (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com  $\text{SiO}_2$  3 calcinado a  $1500^\circ\text{C}$  por 3 horas.

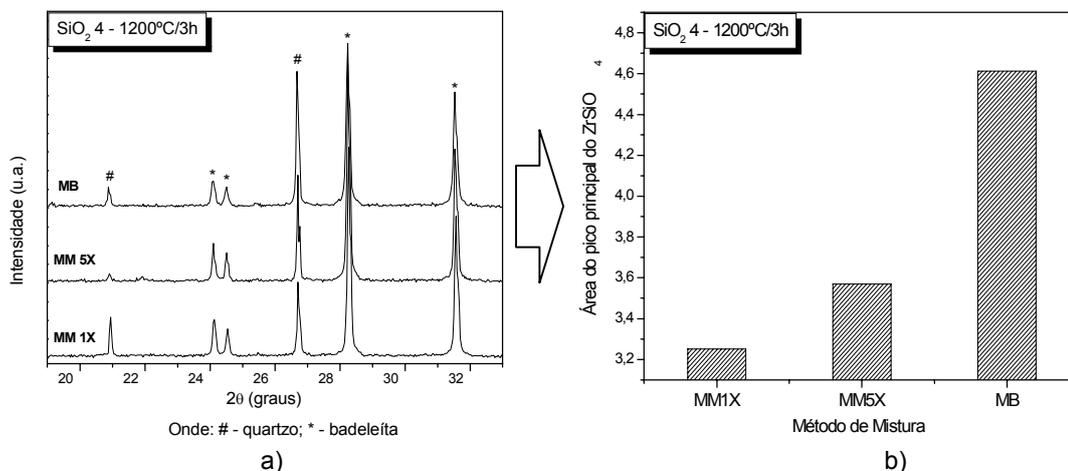


Figura C.9 Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizado (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com  $\text{SiO}_2$  4 calcinado a  $1200^\circ\text{C}$  por 3 horas.

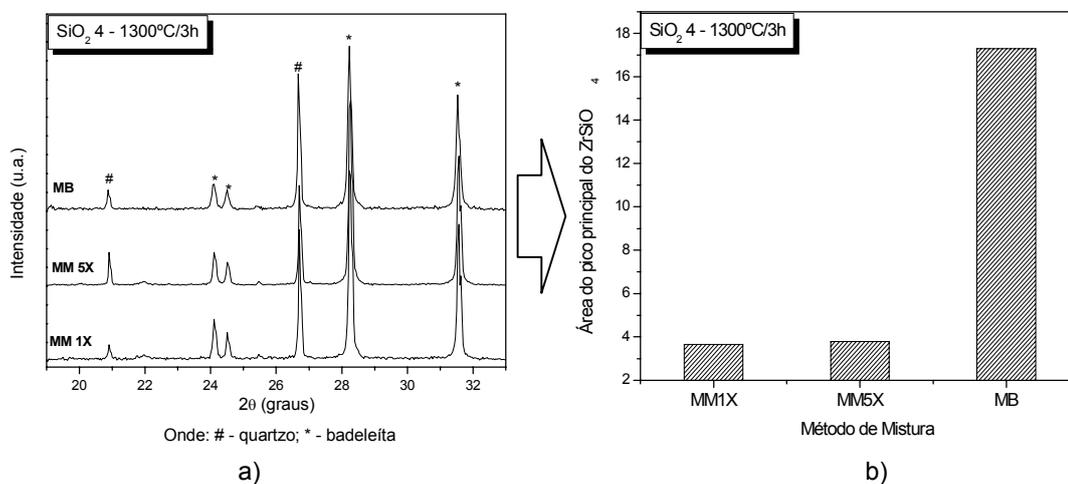


Figura C.10 Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizado (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com  $\text{SiO}_2$  4 calcinado a  $1300^\circ\text{C}$  por 3 horas.

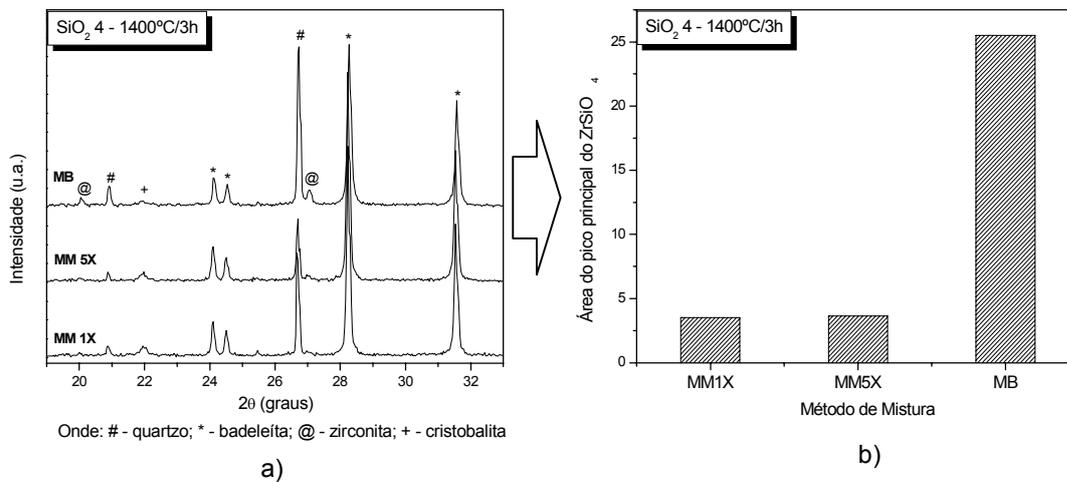


Figura C.11 Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizado (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com  $\text{SiO}_2$  4 calcinado a  $1400^\circ\text{C}$  por 3 horas.

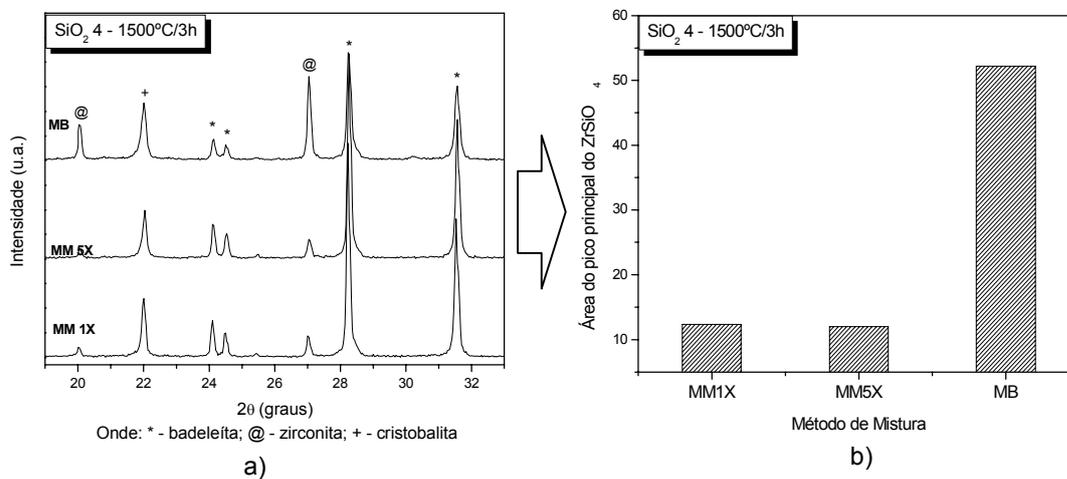


Figura C.12 Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizado (a) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ( $2\theta = 26,9^\circ$ ) (b) para a amostra com  $\text{SiO}_2$  4 calcinado a  $1500^\circ\text{C}$  por 3 horas.

## APÊNDICE D

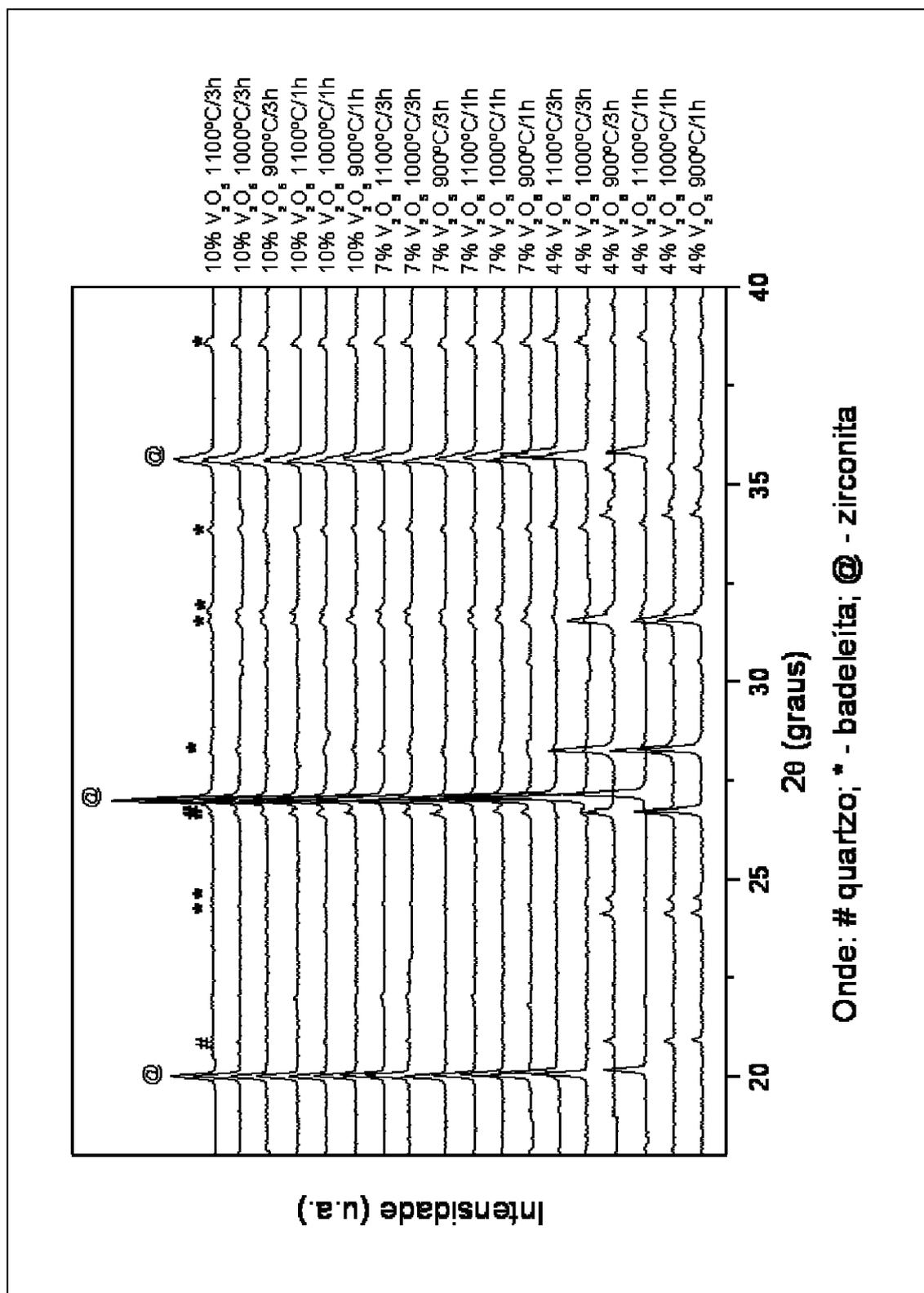


Figura D.1 Difratogramas das amostras Parte II