

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

**A COR DE QUEIMA DOS SUPORTES DE PORCELANATOS ESMALTADOS**

Lisandra Rafaela dos Santos Conserva

São Carlos  
2012



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

**A COR DE QUEIMA DOS SUPORTES DE PORCELANATOS ESMALTADOS**

Lisandra Rafaela dos Santos Conserva

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

Orientador: Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi

Agência financiadora: CNPq

São Carlos  
2012

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

C755cq      Conserva, Lisandra Rafaela dos Santos.  
A cor de queima dos suportes de porcelanatos  
esmaltados / Lisandra Rafaela dos Santos Conserva. -- São  
Carlos : UFSCar, 2013.  
82 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2012.

1. Revestimento cerâmico. 2. Porcelanato. 3. Teor de  
ferro. I. Título.

CDD: 620.142 (20ª)

## **DEDICATÓRIA**

Este trabalho é dedicado aos meus pais Luiz Carlos dos Santos e Maria Isabel Rodeguer dos Santos, os principais responsáveis pelas minhas conquistas. Ao meu marido, Antonio, pela paciência, carinho e apoio.

## **VITAE DA CANDIDATA**

Licenciada em química pela Universidade Federal de São Carlos (2008).



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

**LISANDRA RAFAELA DOS SANTOS CONSERVA**

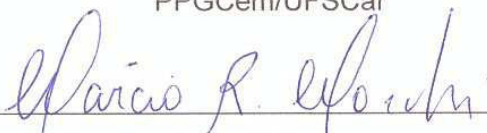
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 10 DE SETEMBRO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



---

PROF. DR. ANSELMO ORTEGA BOSCHI  
ORIENTADOR  
PPGCem/UFSCar



---

PROF. DR. MARCIO RAYMUNDO MORELLI  
PPGCem/UFSCar



---

PROF. DR. HELTON JOSÉ ALVES  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ /  
CAMPUS PALOTINA





## **AGRADECIMENTOS**

Obrigada ao Prof. Dr. Anselmo O. Boschi pela orientação, apoio e ajuda para a elaboração dessa dissertação.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao PPG-CEM e DEMa como um todo por toda estrutura e excelência do programa.

Aos amigos do LaRC: Suelen, Álvaro, Iruama, Fábio e Patrícia por toda colaboração para realização dessa pesquisa e pela amizade.

À minha sogra Suely Oliveira e meu marido Antonio Carlos A. Conserva Junior, por todo carinho e incentivo incondicionais.

Aos meus pais Luiz Carlos e Maria Isabel e irmãs Vivian e Fernanda, pelo apoio em todas as etapas de minha vida.



## RESUMO

O Brasil é um dos protagonistas no mercado de revestimentos cerâmicos. Nesta cadeia produtiva enquadram-se os porcelanatos com aceitação cada vez maior no mercado e de maior valor agregado devido às excelentes características técnicas e estéticas. Em porcelanatos esmaltados, muito embora a cor do suporte não seja mais visível após a aplicação, a mesma é decisiva para o consumidor: quanto mais clara e menos avermelhada, maior a percepção pessoal de valor e qualidade do produto. Tonalidades avermelhadas estão diretamente relacionadas ao teor de íons cromóforos das matérias-primas, presentes principalmente em argilas e filitos, os quais são os componentes majoritários da massa. Nesse sentido, é essencial o estudo de condições que permitam a utilização de matérias-primas com teor de íons cromóforos não tão restritos. Desse modo, este trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira foram avaliadas diversas massas típicas de porcelanato em várias temperaturas de queima. Os dados foram organizados buscando identificar as principais variáveis que interferem na cor de queima. Na segunda etapa foram conduzidos procedimentos com o intuito de avaliar a eficiência de manobras capazes de melhorar a tonalidade de peças, possibilitando o uso de massas com teor de íons cromóforos não tão restritos através de métodos simples e facilmente aplicáveis à indústria. Os resultados obtidos contribuíram em alguns aspectos para a identificação de variáveis responsáveis pela formação da cor e concluiu-se que a utilização de massas com teores de íons cromóforos relativamente elevados é possível.



## **ABSTRACT**

### **FIRING COLOUR OF PORCELAIN STONWARE**

Brazil is a protagonist in the market of ceramic tiles. Porcelain stoneware is part of this supply chain with added value due to its excellent technical and aesthetic features, which higher acceptance in the market. Although the color of the holder is no longer visible after application of the porcelain stoneware enameled, it is critical to the consumer: the whiteness seems to be greater value and product quality. Reddish hues are directly related to the content of chromophores ions from raw materials, mainly present in clays and phyllites, which are the major components of the mass. Accordingly, it is essential to study conditions permitting the use of raw materials with a content of chromophores ions not so restricted. Thus, this study was divided into two stages. At first several typical porcelain stoneware masses were evaluated in different firing temperatures. Data were organized in order to identify the main variables that affect the color of burning. In the second stage, procedures were conducted in order to evaluate the efficiency of maneuvers that can improve the tone of stoneware, enabling the use of masses with higher content in chromophores ions than usual, by simple methods and readily applicable to industry. The results obtained contributed to the identification of variables responsible for color formation and found that is possible the use of raw materials with levels of chromophore ions relatively high.



## PUBLICAÇÕES

- MELCHIADES, F. G., SANTOS, L. R., NASTRI, S., BOSCHI, A. O. Alternatives in the body composition of porcelain tiles produced by the dry route. CFI. **Ceramic Forum International**. , v.89, p.E39 - E43, 2012.
- MELCHIADES, F. G., SANTOS, L. R., NASTRI, S., BOSCHI, A. O. Gres porcelánico producido por vía seca: materias primas fundentes. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**. , v.51, p.133 - 138, 2012.
- MELCHIADES, F. G., SANTOS, L. R., NASTRI, S., BOSCHI, A. O. AGENTES FUNDENTES PARA LAS PIEZAS DE GRES PORCELÁNICO PRODUCIDAS POR VÍA SECA In: Qualicer, 2012, Castellón. **Anais do XII Qualicer**. , 2012. p.1 - 10
- MELCHIADES, F. G., SANTOS, L. R., NASTRI, S., BOSCHI, A. O. INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DE LOS GRÁNULOS EN LA FABRICACIÓN DE PIEZAS DE GRES PORCELÁNICO In: Qualicer, 2012, Castellón. **Anais do XII Qualicer**. , 2012. p.1 - 10
- SANTOS, L. R., MELCHIADES, F. G., FERRARI, A., BOSCHI, A. O., BISCARO, E. (Eduardo Biscaro) Avaliação de caulim sedimentar do estado do Pará como matéria-prima para o setor cerâmico. Parte I. Caracterização físico-química. **Cerâmica Industrial** (Impresso). , v.15, p.19 - 24, 2010.





## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE EQUAÇÕES .....	xvii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....	1
1.1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO .....	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS..	3
2.1 O setor de revestimentos cerâmicos .....	3
2.2 Porcelanatos .....	5
2.3 Matérias-primas .....	7
2.4 Processo de fabricação.....	14
2.5 Reações durante a queima e microestrutura .....	15
2.5.1 Mulita.....	16
2.6 Cor de queima.....	18
2.6.1 Aspectos da cor .....	19
2.6.2 Medida da cor .....	22
2.7 Fatores que afetam a cor de queima de revestimentos cerâmicos .....	24
2.7.1 Natureza dos compostos corantes .....	24
2.7.2 Natureza das fases formadas .....	26
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
3.1 PARTE I: INFLUÊNCIA DO TEOR DE FERRO NA COR DE QUEIMA DE PORCELANATO ESMALTADO.....	29
3.1.1 PARTE I: MATERIAIS E MÉTODOS .....	29

3.2 PARTE II: MÉTODOS PARA MINIMIZAR EFEITOS NEGATIVOS DA COR DE QUEIMA .....	32
3.2.1 PARTE II: MATERIAIS E MÉTODOS .....	32
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES PARTE I: INFLUÊNCIA DO TEOR DE FERRO NA COR DE QUEIMA DE PORCELANATO ESMALTADO .....	37
4.1.1 Composições químicas e formulações .....	37
4.1.2 Avaliação dos resultados anteriormente obtidos e caracterização colorimétrica .....	43
4.2 CONCLUSÕES PARCIAIS – PARTE I.....	57
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES PARTE II: MÉTODOS PARA MINIMIZAR EFEITOS NEGATIVOS DA COR DE QUEIMA .....	57
4.3.1 Composições químicas e formulações .....	58
4.3.2 Ensaios tecnológicos: caracterização dos corpos de prova .....	63
4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS – PARTE II.....	71
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES FINAIS .....	73
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	77

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1 Principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos [6].....	3
Figura 2. 2 Principais consumidores mundiais de revestimentos cerâmicos [6].	4
Figura 2. 3 Transformações de fases na densificação de porcelanatos [36]. ..	16
Figura 2. 4 Espectro eletromagnético. ....	19
Figura 2. 5 Espaço colorimétrico CIELab.....	23
Figura 2. 6 Variação da cor de queima de acordo com a temperatura. ....	27
Figura 2. 7 Variação das coordenadas CIELab com a temperatura.....	27
Figura 3. 1 Composições formuladas a partir das massas padrão clara e escura. ....	35
Figura 4. 1 Variação da coordenada L* com a temperatura de queima. Massas F01 a F05.....	47
Figura 4. 2 Variação da coordenada L* com a absorção de água. ....	47
Figura 4. 3 Variação da coordenada L* com a temperatura de queima. Massas F07 a F10.....	48
Figura 4. 4 Variação da coordenada L* com a absorção de água. ....	48
Figura 4. 5 Variação da coordenada L* com a temperatura de queima. ....	49
Figura 4. 6 Variação da coordenada L* com a absorção de água. ....	49
Figura 4. 7 Difratoograma das massas selecionadas .....	51
Figura 4. 8 Difratoograma da formulação F07 queimada em diferentes temperaturas .....	52
Figura 4. 9 Relação entre o teor de ferro e titânio e a coordenada L*.....	53
Figura 4. 10 Relação entre o teor de titânio e a coordenada L*.....	54
Figura 4. 11 Relação entre o teor de ferro e a coordenada L*.....	54
Figura 4. 12 Relação entre o teor de ferro e a coordenada L* para um intervalo de temperatura de 1220 a 1240°C.....	56
Figura 4. 13 Relação entre o teor de ferro e a coordenada L* para a temperatura de 1160°C.....	56

Figura 4. 14 Aumento da coordenada L* em relação à amostra padrão escura STD-E por meio da adição de várias matérias-primas para peças queimadas a 1180°C .....	66
Figura 4. 15 Aumento da coordenada L* em relação à amostra padrão clara STD-C por meio da adição de várias matérias-primas para peças queimadas a 1180°C .....	67
Figura 4. 16 Variação da coordenada a* em relação à amostra padrão escura STD-E por meio da adição de várias matérias-primas .....	68
Figura 4. 17 Variação da coordenada a* em relação à amostra padrão escura STD-C por meio da adição de várias matérias-primas .....	68
Figura 4. 18 Variação da coordenada b* em relação à amostra padrão escura STD-E por meio da adição de várias matérias-primas .....	69
Figura 4. 19 Variação da coordenada b* em relação à amostra padrão clara STD-C por meio da adição de várias matérias-primas .....	70
Figura 4. 20 Difratoograma das formulações selecionadas.....	71

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2. 1 Intervalo de teores dos óxidos encontrados nas composições químicas de formulações típicas de porcelanatos técnicos e esmaltados. ....	7
Tabela 2. 2 Intervalo de teores das matérias-primas utilizadas para a fabricação de porcelanatos técnicos e esmaltados. ....	8
Tabela 2. 3 Cores espectrais e complementares [44] .....	20
Tabela 2. 4 Minerais de ferro mais comuns .....	25
Tabela 4. 1 Composições químicas das argilas .....	38
Tabela 4. 2 Composições químicas dos fundentes.....	38
Tabela 4. 3 Composições químicas dos fundentes auxiliares.....	39
Tabela 4. 4 Formulações das massas porcelânicas F01 a F05 .....	39
Tabela 4. 5 Formulações das massas porcelânicas F07 a F10 .....	40
Tabela 4. 6 Formulações das massas porcelânicas F15 a F20 .....	40
Tabela 4. 7 Composições químicas das massas porcelânicas F01 a F05.....	41
Tabela 4. 8 Composições químicas das massas porcelânicas F07 a F10.....	41
Tabela 4. 9 Análises químicas das massas porcelânicas F15 a F20 .....	42
Tabela 4. 10 Caracterização dos corpos de prova – F01 a F05.....	43
Tabela 4. 11 Caracterização dos corpos de prova – F07 a F10.....	44
Tabela 4. 12 Caracterização dos corpos de prova – F15 a F20.....	45
Tabela 4. 13 Matérias-primas utilizadas e porcentagens na composição das massas STD-C e STD-E .....	58
Tabela 4. 14 Composição química da argila vermelha e das formulações padrão clara e padrão escura .....	58
Tabela 4. 15 Composições químicas das matérias-primas.....	59
Tabela 4. 16 Composições químicas das fritas.....	60
Tabela 4. 17 Composições das massas formuladas a partir da massa padrão escura STD-E.....	61
Tabela 4. 18 Composições químicas de STD-E com distintas matérias-primas .....	62
Tabela 4. 19 Composições químicas de STD-E com 1 e 5% de fritas .....	62

Tabela 4. 20 Composições químicas das massas STD-C adicionadas de diferentes matérias-primas .....	63
Tabela 4. 21 Resultado da caracterização dos corpos de prova das formulações em que as matérias-primas foram adicionadas à STD – E .....	64
Tabela 4. 22 Resultado da caracterização dos corpos de prova das formulações em que as matérias-primas foram adicionadas à STD – C.....	65

**ÍNDICE DE EQUAÇÕES**

Equação 2. 1 Índice de refração .....	21
Equação 2. 2 Variação de tonalidade .....	24
Equação 3. 1 Absorção de água .....	31
Equação 3. 2 Porosidade aparente.....	31





## **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO**

### **1.1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO**

Diante das diversas tipologias de produtos, o setor de revestimentos cerâmicos no Brasil vem mostrando um excepcional desenvolvimento. Nesse cenário, e seguindo a tendência mundial, a participação do porcelanato na produção total tem apresentado um crescimento significativo nos últimos anos passando de 2,0% em 2003 para 6,0% em 2008 [1] em razão das suas características físico-químicas, que lhes garantem qualidade e durabilidade em relação aos seus produtos concorrentes, como pisos de madeira, pisos de PVC, pedras naturais (mármore e granito), carpetes e pisos de borracha [2]. Todavia, essa não é a única exigência desse segmento, pois também a estética e a beleza têm importância fundamental no mercado consumidor, pois é responsável pela aparência final do produto e, em última análise, pela imagem da empresa no mercado. Nesse sentido, a cor do suporte cerâmico, embora não altere suas características técnicas, entra como quesito fundamental na escolha de um porcelanato em detrimento de outro.

A obtenção de cores claras do suporte cerâmico exige que a composição química das formulações de massas cerâmicas apresente quantidades reduzidas de íons cromóforos, em geral menores que 1,5% para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 1,0% para  $\text{TiO}_2$ . O óxido de ferro é o principal agente cromóforo encontrado e está presente principalmente em argilas e filitos, os quais são componentes majoritários da massa [3]. Tais componentes raramente são encontrados naturalmente com teores reduzidos de ferro, visto que, no seu próprio processo de formação geológica entram em contato com água que carrega ferro e então se agrega ao redor de suas partículas [3, 4]. Sendo assim, há um grande desafio na seleção de matérias-primas para a produção de porcelanato esmaltado visto que as mesmas podem apresentar níveis de impurezas capazes de comprometer as características de cor exigidas pelo mercado consumidor e sua completa substituição por matérias-primas isentas

ou com teores reduzidos de ferro torna o produto economicamente inviável. Por consequência, o emprego de argilas e filitos nas massas cerâmicas são fatores limitantes para viabilizar um crescimento ainda mais significativo do setor de revestimentos cerâmicos, pois compromete uma das características que mais agrega valor ao porcelanato esmaltado: o efeito estético.

Nesse sentido, é imprescindível a identificação das variáveis que contribuem no processo de formação da cor e interferem em sua intensidade. Identificar quais fatores podem contribuir para minimizar o efeito da coloração avermelhada provocada pela presença de ferro torna-se muito importante para fornecer subsídios para o incremento das qualidades estéticas do produto.

A escassa literatura, e/ou ainda, a falta de trabalhos abordando a temática motivam a pesquisa nesta área do conhecimento de modo que este trabalho possa contribuir para um possível avanço no domínio das variáveis que serão abordadas.

Dentro do contexto apresentado acima, o objetivo geral deste projeto é contribuir para a viabilização do uso de matérias-primas com teores de íons cromóforos relativamente elevados na fabricação de porcelanatos esmaltados, sem o comprometimento da cor de queima.

Como objetivos específicos espera-se:

- Contribuir para o entendimento das inter-relações entre os teores de íons cromóforos e a cor de queima, bem como identificar a possível influência de outras variáveis, como por exemplo, a máxima temperatura de queima;
- Sugerir métodos capazes de minimizar efeitos negativos da cor de queima.

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 O setor de revestimentos cerâmicos

O setor de revestimentos cerâmicos do Brasil teve seu desenvolvimento tecnológico mais acentuado a partir das décadas de 1980 e 1990 com a implantação do processo de queima rápida (monoqueima) e produção das placas porcelanizadas (porcelanatos), fato que contribuiu para a expansão de sua produção e melhoria da qualidade dos produtos [5]. Atualmente, o Brasil ocupa posição de destaque tanto na produção quanto no consumo de revestimentos cerâmicos, sendo o segundo maior produtor e consumidor mundial do setor, com produção e consumo de pisos e azulejos cerâmicos somente inferior à China (Figuras 2.1 e 2.2).

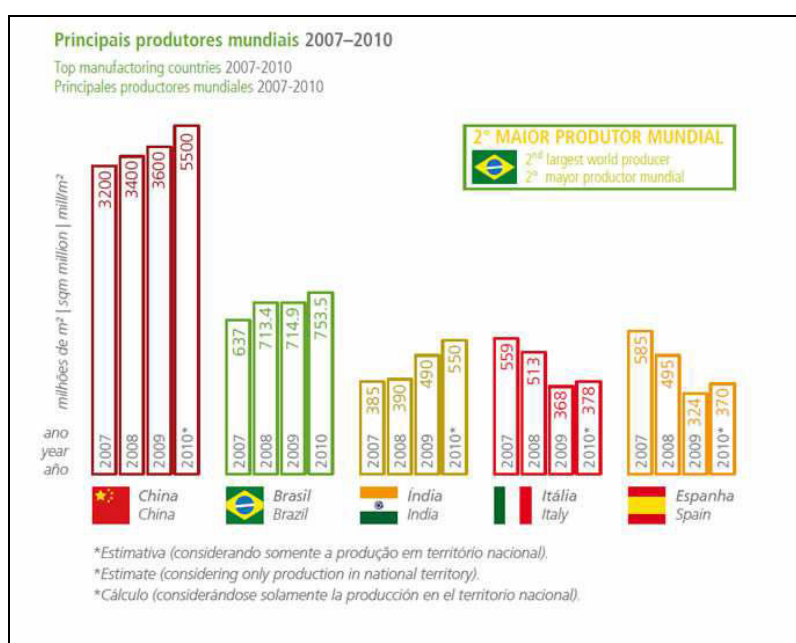


Figura 2. 1 Principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos [6].

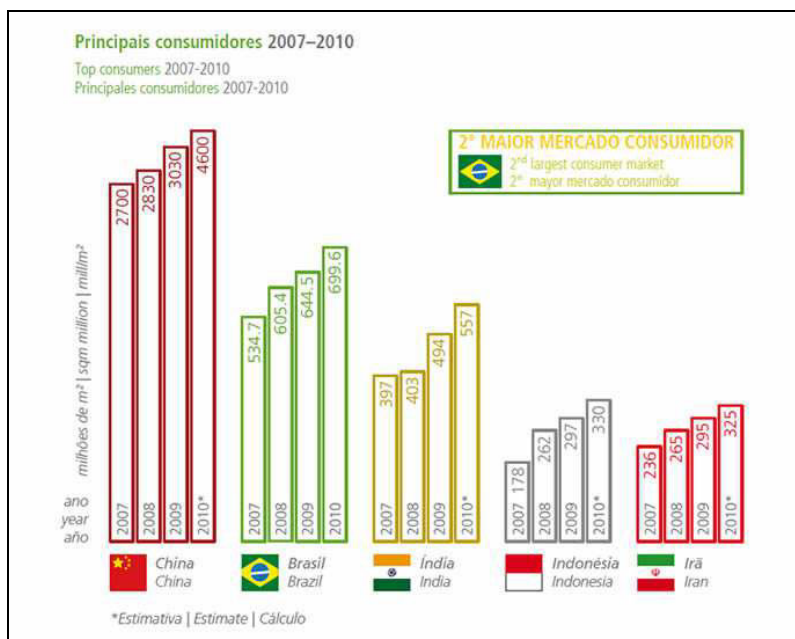


Figura 2. 2 Principais consumidores mundiais de revestimentos cerâmicos [6].

Ambos, Brasil e China, apresentaram grande expansão da capacidade produtiva a partir da última década do século passado e têm produzido volumes consideráveis, sob custos de fabricação relativamente baixos, o que lhes permite a prática de preços altamente competitivos. Tratando-se dos dois maiores mercados consumidores de revestimentos cerâmicos do mundo, praticamente toda a produção é destinada aos seus mercados internos [6].

No Brasil, a produção de revestimentos encontra-se centralizada nas regiões Sudeste e Sul, onde estão localizados os principais arranjos produtivos locais (APL's) de Santa Gertrudes (SP) e Criciúma (SC) e com franca expansão na região Nordeste. O parque fabril é consideravelmente moderno devido à sua estruturação mais recente em relação ao europeu, com plantas mais modernas e produtivas.

Em contrapartida, os investimentos em P, D & I são bastante limitados e o padrão tecnológico é altamente dependente de desenvolvimentos gerados pelos produtores de bens de capital e insumos europeus. Além disso, a falta de mão-de-obra especializada ainda é um dos fatores que dificulta o crescimento do setor no país.

O pólo de Santa Gertrudes, com seu grande volume de produção compete em preços e direciona seus produtos a segmentos populares de mercado. Já o APL de Criciúma lidera as exportações em termos de valores comercializados devido à qualidade de seus produtos. Atualmente, o volume de exportação ainda é pouco significativo em relação ao total produzido no Brasil e o preço médio praticado muito baixo, o que se traduz em um faturamento inexpressivo obtido com as exportações, quando comparado à Itália e Espanha.

Nesse sentido, pode-se dizer que o setor de revestimentos cerâmicos no Brasil apresenta atualmente indicadores altamente expressivos e ainda há espaço para maior desenvolvimento, especialmente com relação a alguns aspectos estratégicos que devem ser mais valorizados no futuro, como o volume de exportações e o preço médio do produto praticado no mercado internacional [5].

## **2.2 Porcelanatos**

O nome porcelanato tem raiz etimológica no termo porcelana, que denomina um material cerâmico nobre. Embora o termo “porcelana” seja bastante genérico, pode-se dizer que o porcelanato seria aquele formulado com base nas denominadas composições triaxiais de porcelana obtido a partir de caulim, feldspato e quartzo, originando uma massa extremamente compacta [7].

A partir dos anos 80 a produção de porcelanatos impulsionou-se na Itália devido a uma evolução conceitual e tecnológica do ciclo produtivo bem como ao desenvolvimento das técnicas de coloração e decoração [8]. A transferência do processo de biqueima lenta para monoqueima rápida exigiu uma redefinição das composições tradicionais.

No Brasil, as primeiras plantas foram instaladas em 1996, com uma capacidade produtiva de 7500 m<sup>2</sup> por ano [9]. Em 2010 a produção de

porcelanatos já atingia 60 milhões de m<sup>2</sup> ao ano [6]. Os porcelanatos destacam-se em relação às demais cerâmicas encontradas no mercado, com características que superam o desempenho do mármore, granito, pedra São Tomé, entre outras, possibilitando assim seu uso para locais de domínio de pedras naturais [2].

Em contrapartida ao grande aumento do volume de produção interna, a importação de porcelanatos, principalmente chineses, vem crescendo consideravelmente nos últimos anos ameaçando o mercado interno com produtos que via de regra estão em desacordo com as características técnicas exigidas e a preços muito competitivos.

A ABNT NBR 15463 [10], publicada em fevereiro de 2007, é a primeira norma específica para porcelanato do mundo e visa proteger o consumidor do uso indevido do termo “porcelanato” para produtos que não se enquadrem nas especificações dos parâmetros técnicos exigidos. Dentro dessa norma, os porcelanatos podem ser classificados a partir do valor de absorção de água como:

- **Técnicos:** inferior a 0,1%; e
- **Esmaltados:** inferior a 0,5% [6].

O porcelanato técnico, também chamado de tradicional, apresenta uma única cor desde a superfície e os efeitos decorativos atravessam todo o corpo da peça. Já o porcelanato esmaltado recebe camadas de esmaltes especiais sobre uma base cerâmica, possibilitando uma vasta variedade de efeitos decorativos, paginações com diferentes texturas e intensidade de brilho observados somente na superfície.

Além disso, em função do tipo de tratamento recebido no produto final, os porcelanatos também podem ser inseridos nas classes:

- **Retificados ou não retificados:** em função do tipo de acabamento lateral conferido às bordas do produto;
- **Polidos ou naturais:** em função do acabamento da superfície do produto, que pode ser polida mediante equipamentos apropriados.

Devido à versatilidade do porcelanato esmaltado aliada às suas excelentes características técnicas, nos últimos anos a participação no

mercado dessa tipologia de produto aumentou consideravelmente, o que permitiu a utilização de matérias-primas com teores de íons cromóforos relativamente mais elevados em relação aos porcelanatos técnicos, como pode ser exemplificado através da Tabela 2.1.

Tabela 2. 1 Intervalo de teores dos óxidos encontrados nas composições químicas de formulações típicas de porcelanatos técnicos e esmaltados.

Óxidos	Técnico (%)	Esmaltado (%)
Perda ao fogo	2 - 4	4 – 6
SiO <sub>2</sub>	65 - 70	65 – 70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17 - 20	15 – 20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 1,0	< 1,5
TiO <sub>2</sub>	< 1,0	< 1,0
CaO	< 0,5	< 1,0
MgO	< 1,0	1 – 3
Na <sub>2</sub> O	2 - 4	1 – 2
K <sub>2</sub> O	2 - 4	2 – 3

### 2.3 Matérias-primas

A seleção de matérias-primas constituintes de formulações cerâmicas considera vários fatores, tais como: cor, propriedades requeridas ao produto final, estabilidade das matérias-primas e características inerentes ao processo de fabricação. Essas características funcionais dos componentes das formulações derivam de propriedades intrínsecas dos minerais constituintes relacionadas com sua composição química e mineralógica [11].

As composições das massas utilizadas para a fabricação de porcelanatos derivam do sistema triaxial das tradicionais composições utilizadas para a fabricação de porcelanas e exigem uma adaptação da formulação em virtude das particularidades de cada matéria-prima de cada

país. Em virtude do elevado grau de densificação almejado para o produto final, geralmente são utilizadas composições com elevados teores de matérias-primas fundentes [12]. A faixa dos teores normalmente utilizados em uma composição típica de porcelanatos está demonstrada na Tabela 4.2.

Tabela 2. 2 Intervalo de teores das matérias-primas utilizadas para a fabricação de porcelanatos técnicos e esmaltados.

<b>Matérias-primas</b>	<b>Técnico (%)</b>	<b>Esmaltado (%)</b>
Argilas	20 – 40	20 – 40
Caulim	15 – 30	-
Quartzo	0 – 20	0 – 15
Feldspato	30 – 50	15 – 30
Silicato de Zircônio	0 – 5	-
Filitos	-	30 – 50
Talco	0 – 3	3 – 8

De um modo geral, de acordo com o seu comportamento com a água, classificam-se as matérias-primas cerâmicas como plásticas (argilas e caulins) e não plásticas onde se enquadram os fundentes (filitos, feldspatos), materiais inertes (quartzo, chamote), carbonatos e talcos. As matérias-primas plásticas são essenciais na fase de conformação, pois permitem a deformação plástica dos grânulos e conferem resistência mecânica a cru. Por outro lado, as matérias-primas não plásticas facilitam a defloculação e atuam na fase de conformação aumentando a compacidade e permeabilidade da peça, facilitando assim a secagem e diminuindo a retração. Além disso, desempenham papel relevante durante o ciclo térmico como fornecedores de óxidos responsáveis pela formação de fases vítreas e cristalinas, ou ainda como materiais inertes constituindo o esqueleto da massa cerâmica e diminuindo a retração de queima.

As argilas são matérias-primas plásticas de granulometria fina, constituídas por misturas naturais de argilominerais e minerais acessórios. Os argilominerais mais comuns são a caulinita, a illita e a montmorilonita, sendo



possível encontrar em algumas argilas haloisitas, cloritas, sepiolitas e paligorsquitas. Os grupos fundamentais com os quais são constituídos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais são tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila ao redor de pequenos cátions, principalmente  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , podendo ocorrer certo grau de substituição isomórfica [13]. O empilhamento desses grupos formam estruturas hexagonais ao longo do eixo c chamadas de camadas. Com relação à granulometria há uma tendência dos argilominerais concentrarem-se na fração de diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$ , já os minerais acessórios raramente atingem essa granulometria.

A plasticidade em presença de água é resultante das forças de atração entre as finas partículas de argilominerais e a ação lubrificante da água entre as camadas, facilitando o deslizamento das placas umas sobre as outras. O formato hexagonal (clivagem definida) facilita a orientação das moléculas de água em relação às partículas argilominerais contribuindo com a plasticidade [3, 13, 14].

A grande maioria do suprimento de argilas para a indústria cerâmica no Brasil advém de depósitos sedimentares, isto é, sofreram a ação de agentes transportadores como água, vento, gravidade, etc. Durante o processo de remoção do ponto de origem e deposição em outro lugar como baixadas alagáveis e fundo de lagos e mares, recebem influências do clima, pH do meio, variação do ambiente, da circulação de água e também de microrganismos dos solos. Assim, o tipo de argilomineral formado depende tanto da composição da rocha mãe, quanto da composição química da água de lixiviação e das outras influências do meio. Nesse ambiente, não é rara a presença de íons de ferro contido na água de laterização, causando o enriquecimento das argilas com esse elemento [15, 16].

Desse modo, a participação das argilas em formulações de porcelanatos é limitada em função dos teores de óxidos cromóforos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ ) que geralmente acompanham estas matérias-primas e trazem reflexos para a cor de queima do produto. Em geral, na fabricação de porcelanatos são

utilizadas argilas de naturezas cauliníticas ou ilíticas, sendo que as últimas são preferíveis em virtude da maior fusibilidade durante a queima [3], requisito importante para composições de produtos de elevados graus de vitrificação como os porcelanatos.

Dentre os minerais acessórios que constituem as argilas podem ser encontrados: quartzo, feldspatos, minerais de ferro, micas, carbonatos, sulfatos e fluoretos. Além destes, é comum encontrar materiais orgânicos decompostos, geralmente na forma de lignitos. A natureza dos minerais acessórios, bem como a proporção em que os mesmos ocorrem nas argilas, afeta de maneira marcante suas principais propriedades de interesse, tais como: plasticidade, comportamento reológico, cor de queima, fusibilidade, coeficiente de dilatação térmica, etc.

Os caulins usualmente são constituídos essencialmente por caulinita, com participações variáveis de quartzo, feldspato e mica muscovita, além de impurezas como compostos de ferro, titânio, manganês, material orgânico, etc. Enquanto a maior parte das argilas utilizadas na indústria cerâmica é proveniente de depósitos sedimentares, os caulins em geral são oriundos de rochas residuais que derivam de rochas feldspáticas (no Brasil, ocorrência típica da região Nordeste brasileira) que sofreram ações adequadas de intemperismos, embora em alguns casos também possam ser encontrados caulins de origem sedimentar onde o material encontra-se em seu estado mais puro (ocorrência típica no nordeste do Pará, região amazônica ao longo do Rio Capim Caulim). Os teores de contaminações de quartzo e elementos cromóforos são significativamente menores em relação às argilas, no entanto, normalmente devem ser beneficiados para aumentar o conteúdo em caulinita, o que incrementa o custo da matéria-prima [3, 17].

A caulinita é um mineral branco, de partículas cristalinas formadas por unidades de silício e alumínio que se unem alternadamente formando placas hexagonais ou em tubos e corresponde à fórmula química  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  [15, 16]. A presença de caulinita garante a formação de mulita durante a queima, trazendo importantes reflexos sobre a cor de queima e as propriedades mecânicas do produto acabado. Além de contribuir com a

brancura da peça, conferem maior refratariedade devido ao baixo coeficiente de dilatação térmica. Em contrapartida, geralmente os caulins possuem partículas consideravelmente maiores que as partículas dos argilominerais presentes nas argilas, de modo que contribuem de maneira pouco marcante para a plasticidade das massas no processo de conformação e não permitem a utilização de formulações de massas isentas de argilas [3,18, 19].

Os feldspatos, por sua vez, são aluminossilicatos de elementos alcalinos e/ou alcalinos terrosos utilizados como fundentes nas massas de porcelanato. Quimicamente podem formar distintos tipos de soluções sólidas e diversos graus de ordenamento, podendo ser divididos em feldspatos alcalinos e feldspatos plagioclásios.

Os feldspatos alcalinos são soluções sólidas entre o ortoclásio ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ) e a albita ( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ) que apresentam fusões incongruentes em temperaturas ao redor dos  $1100^\circ C$  [3]. Os feldspatos plagioclásios podem ser constituídos por uma série de minerais feldspáticos de composições compreendidas entre a albita ( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ) e a anortita ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) e possuem fusão em temperaturas mais elevadas. Dada a maior abundância na crosta terrestre e a maior fusibilidade dos feldspatos alcalinos, estes são usados primordialmente como fundentes em massas de porcelanato. Durante a queima, os feldspatos são responsáveis pela formação das primeiras fases líquidas onde ocorrem importantes fenômenos de dissolução e precipitação, e cujos volumes e viscosidades serão responsáveis pela redução de porosidade e densificação do corpo cerâmico e podem trazer reflexos importantes sobre a microestrutura dos porcelanatos obtidos [20].

Com o advento da produção de porcelanatos esmaltados no Brasil e a proximidade das reservas dos centros produtores, os filitos se tornaram importantes alternativas como matérias-primas fundentes para massas de porcelanato. Tratam-se de rochas metamórficas constituídas fundamentalmente por caulinita, quartzo e mica muscovita finamente dividida (também denominada sericita) [21].

O uso dos filitos nas massas cerâmicas é uma particularidade da indústria cerâmica brasileira, pois se existem ocorrências desta matéria-prima em abundância nas regiões centro-sul do país, a mesma não é encontrada com a mesma facilidade em outras regiões do mundo. Os primeiros estudos de caracterização química e mineralógica dos filitos brasileiros foram produzidos anos 60, visando aplicações em massas de sanitários e louça de mesa. A caracterização realizada por Angeleri [22] com amostras de filitos dos estados de São Paulo, Paraná e Minas Gerais aponta para propriedades muito semelhantes entre eles, com as maiores diferenças relacionadas à fusibilidade durante a queima.

A fusibilidade dos filitos é dada pela sericita, que em virtude de sua composição química e granulometria pode gerar comportamento muito semelhante ao dos feldspatos durante a queima. Entretanto, os filitos em geral são acompanhados por teores relativamente elevados de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (em geral superiores a 2,0%), o que limita significativamente sua utilização em massas de porcelanatos não esmaltados, onde a cor de queima clara é um requisito fundamental para o produto acabado.

Por fim, além das matérias-primas citadas, convém destacar o papel desempenhado pelo quartzo nas formulações de massas de porcelanatos. O quartzo pode ser adicionado à formulação como uma matéria-prima individual ou simplesmente participar da composição por ser um constituinte comum das argilas, feldspatos e filitos. O quartzo, a exemplo das demais matérias-primas não argilosas, contribui para o aumento da permeabilidade e da compacidade dos compactos verdes, além de promover reduções na retração de secagem [3].

Durante a queima, pode permanecer inerte ou ser parcialmente dissolvido pela fase líquida formada. Este comportamento durante a queima será altamente dependente de sua granulometria, das condições de queima (sobretudo tempo e temperatura) e das características da fase líquida formada pela fusão das matérias-primas mais fundentes da massa. A quantidade de quartzo dissolvida na fase líquida e a quantidade de quartzo livre remanescente na microestrutura podem afetar significativamente a viscosidade das fases

líquidas em altas temperaturas, bem como as tensões residuais desenvolvidas no resfriamento do produto [23].

Além destas matérias-primas citadas, a literatura apresenta alguns estudos realizados com a incorporação de outras matérias-primas em massas de porcelana ou porcelanatos. Alarcón e colaboradores [24] apresentaram os efeitos da adição de carbonato de cálcio em pequenas proporções em massa de porcelana. Esta matéria-prima proporciona a formação de eutéticos com o feldspato presente na composição da massa e acelera o processo de vitrificação e dissolução do quartzo, afetando também a natureza das fases cristalinas remanescentes na microestrutura do produto após a queima.

Resultados semelhantes são apresentados por Biasini e colaboradores [25], mediante a introdução de pequenas proporções de talco em massas de porcelanatos. Por sua vez, Bertoni e colaboradores [26] apontam para as possibilidades de utilização de bentonitas (argilas contendo aproximadamente 85% de montmorilonita) em massas de porcelanato técnico de elevada brancura, onde não é possível utilizar teores elevados de argilas na composição da massa, em virtude das restrições de cor. Neste sentido, a incorporação de pequenas proporções de bentonitas de elevada plasticidade pode ser realizada, viabilizando a redução do conteúdo de argilas da massa, sem gerar prejuízos para a compactação e propriedades mecânicas dos compactos verdes.

No caso específico das matérias-primas brasileiras com potencial para utilização em massas de porcelanato, Motta e colaboradores [9] realizaram estudo dos principais depósitos minerais disponíveis no país e detectaram boas condições para o fornecimento de quartzo, caulim e talco em longo prazo. Entretanto, a mesma situação não foi encontrada para o fornecimento de feldspatos e de argilas plásticas de cor de queima branca, cujas reservas não são abundantes e se encontram, em alguns casos, distantes dos centros produtores de cerâmica.

## 2.4 Processo de fabricação

As etapas do processo de fabricação podem ser resumidas em: dosagem das matérias-primas, moagem a úmido, atomização, compactação, esmaltação e sinterização. A sequência de operações visa à obtenção de produtos que atendam a todas as características técnicas e de qualidade exigidas pela norma NBR 15463 [10].

A formulação tem por objetivo determinar a proporção mais adequada dentre um conjunto de matérias-primas previamente selecionado, para que se obtenha o produto com as características desejadas. A moagem dessas matérias-primas origina a chamada barbotina, suspensão aquosa de partículas com densidade entre 2,60 a 2,70 g.cm<sup>-3</sup> e é feita em moinho de bolas na presença de água e defloculante, com teores na faixa de 30-40% e 0,4-0,5% sobre a massa seca, respectivamente. Esse processo promove a diminuição do tamanho médio das partículas, garantindo maior uniformidade e intimidade de mistura entre os componentes, pois a presença de água e defloculante no sistema contribui para a melhor dispersão e homogeneização. Além disso, com a diminuição do tamanho das partículas, aumenta-se a área superficial específica e, conseqüentemente, a velocidade da reação durante o ciclo térmico, garantindo assim as características do produto pós queima [3, 12, 27].

Após a moagem via úmida, grande parte da água deve ser retirada através do processo de atomização de modo que se originem grânulos compostos por aglomerados de partículas finas. As principais características requeridas para esses grânulos são elevadas fluidez e densidades, as quais permitirão um rápido e efetivo preenchimento das cavidades da prensa além de permitir a conformação de peças de grandes dimensões. Essa é a etapa do processo fabril que mais acarreta custos ao produto final devido ao seu alto gasto energético [12, 27, 28].

Na etapa de prensagem busca-se, além da conformação, a redução da porosidade interna, o que exige altas pressões específicas, geralmente em torno de 35 a 45 MPa. A variação na densidade aparente deverá ser mínima

para evitar problemas dimensionais após a queima. Além de definir tamanho e formato das peças, as técnicas atuais possibilitam ainda o uso de diversos efeitos decorativos e de relevo incrementando ainda mais o efeito estético [29].

Os porcelanatos comerciais são produzidos por ciclo de queima rápida (40-60 minutos desde a temperatura ambiente até após o resfriamento) em temperaturas máximas entre 1190 e 1220°C ou até que se obtenha mínima porosidade aparente e não se inicie aumento da porosidade aberta, ou seja, a máxima densificação. A máxima temperatura de queima varia em função das características composicionais da massa, do grau de moagem, características dos grânulos e da compactação dos pós na prensagem [30, 31].

## **2.5 Reações durante a queima e microestrutura**

A densificação da peça porcelânica envolve o processo de sinterização com presença de fase líquida. O corpo não queimado é composto por diferentes microrregiões de composição variada, incluindo partículas de quartzo, aglomerados de argila e regiões ricas em feldspato. Após a queima, a microestrutura consiste basicamente em uma abundante matriz vítrea (50-65%), quartzo (10-25%), mulita (<10%), feldspatos não fundidos (0-10%) e porosidade fechada (3-7%) [32, 33].

De modo geral, no início do ciclo térmico, até 200°C, ocorre eliminação de água residual adsorvida na superfície da argila, além da eliminação de matéria orgânica, que pode ocorrer gradualmente até 700°C [19]. Entre 500 e 600°C a argila perde hidroxilas para formar o metacaulim de estrutura amorfa, o qual se recristaliza a espinélio acima de 900°C. Nessa etapa, ocorre ainda a inversão do quartzo  $\beta$  a 573°C para sua forma mais estável a temperaturas maiores (quartzo  $\alpha$ ), o que implica em apenas variações estruturais sem quebra nem formação de novas ligações.

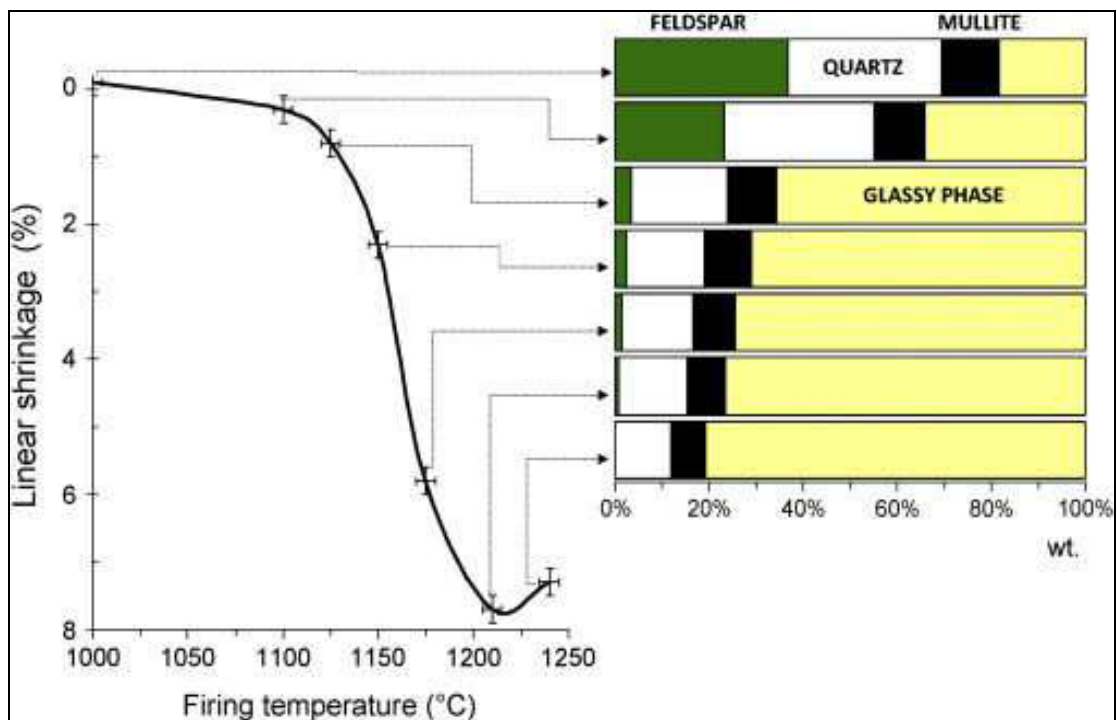


Figura 2. 3 Transformações de fases na densificação de porcelanatos [36].

A aproximadamente 1000°C a fase líquida começa a ser formada a partir do feldspato envolvendo as partículas presentes e produzindo forças de capilaridade nos pontos de contato entre os grãos, aproximando-os uns dos outros, aumentando a retração e diminuindo a porosidade, enquanto, concomitantemente altera o tamanho e formato dos poros. A fase líquida incorpora componentes ao interpenetrar as partículas dissolvendo a massa de argila e atacando parcialmente os grãos de quartzo, em consequência, sua composição química vai se alterando conforme permeia os grãos. Alguns óxidos comumente presentes como  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , podem influenciar a viscosidade da fase vítrea, cristalização e temperatura de vitrificação [30, 34, 35]. A presença da fase líquida impulsiona a nucleação e cristalização da mulita a partir do espineló em uma temperatura em torno de 1000°C. A Figura 2.3 ilustra as transformações ocorrendo durante a densificação de uma típica peça de porcelanato.

Por fim, a máxima densificação é atingida ainda com uma porosidade residual, o que é comum em porcelanatos e, a partir de então, qualquer aumento na temperatura pode implicar em sobrequeima, ou seja, diminuição da



densidade devido à dilatação dos poros residuais e formação de bolhas no interior da peça. A temperatura de máxima densificação pode variar entre 1190 a 1220°C em função da composição da massa, grau de compactação, etc [19, 30].

### 2.5.1 Mulita

A formação da mulita em massas porcelânicas ocorre por processos de difusão a partir de reações entre a argila e a fase líquida do feldspato e se inicia a temperaturas por volta dos 1000 - 1100°C. Gradientes de viscosidade determinam sua morfologia, sendo que grãos de argila puros originam a mulita primária e as regiões de argila interpenetrada pela fase líquida do feldspato, que apresentam viscosidades menores, originam cristais de mulita secundária.

A mulita primária ou tipo I tem formato cuboidal e diminutos tamanhos em nanoescala, menores que 0,1  $\mu\text{m}$ . Já a mulita secundária, ou tipo II possuem formato alongado e acicular com comprimentos menores que 1  $\mu\text{m}$ . Muitos autores ainda distinguem a mulita do tipo III, também aciculares e comprimentos mais alongados superiores a 20  $\mu\text{m}$  originadas em regiões de baixa viscosidade de argilas interpenetradas com feldspato. Variações nas proporções entre os óxidos de alumínio e silício da mulita podem ocorrer entre os três tipos formados conforme a composição e viscosidade do meio [37, 38, 33].

A cristalização da mulita ocorre por reações de difusão entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A fase vítrea formada a partir de feldspatos é a fonte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e o quartzo fornece o  $\text{SiO}_2$  e essa reação pode ser catalisada por cátions oriundos de óxidos como  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Isso ocorre, pois a fase vítrea isenta de tais cátions apresenta viscosidade muito elevada não favorecendo a nucleação e crescimento de fases cristalinas. Tais cátions podem ser incorporados na fase vítrea substituindo o  $\text{Al}^{3+}$  ali presente, permitindo que o íon alumínio esteja livre para se difundir através do  $\text{SiO}_2$  e formar a mulita,

tendo em vista que a difusividade do íon  $\text{Al}^{3+}$  no  $\text{SiO}_2$  a uma dada temperatura aumenta com a concentração de  $\text{Al}^{3+}$ . A carga, raio, afinidade ao oxigênio e a tensão de escoamento do cátion definem a eficiência das trocas. A mulita também pode ser formada por meio de reações no estado sólido a partir de argilas cauliníticas [39, 40].

Outra importante reação é a incorporação de íons metálicos na estrutura da mulita. Em uma célula unitária ideal a mulita estequiométrica seria  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , no entanto, ela possui um defeito estrutural tornando-a não estequiométrica e com uma vacância de oxigênio. A incorporação dos íons na mulita se dá a partir de sua estrutura não estequiométrica a partir da inclusão desses cátions em sítios vacantes de oxigênio. Esse fato tem sido objeto de muitos estudos e ainda não é exatamente compreendido [37, 41]

## **2.6 Cor de queima**

Ao empregarmos o critério de cor do produto queimado, podemos dividir os revestimentos cerâmicos em queima vermelha e queima branca. As características técnicas da peça queimada não dependem fundamentalmente de seu conteúdo em óxidos cromóforos, sendo a cor, portanto, um requisito mercadológico.

## 2.6.1 Aspectos da cor

Pode-se dizer que a cor não é uma característica absoluta de um objeto, mas sim uma percepção humana decorrente de processos fisiológicos e psicológicos. Assim sendo, a produção da cor requer três componentes: uma fonte de luz, o objeto iluminado e o olho humano e o cérebro que capta e interpreta a cor. A compreensão dos aspectos da cor solicita um entendimento dos elementos envolvidos, bem como as inter-relações entre os mesmos [42].

### 2.6.1.1 Luz

A luz é uma radiação eletromagnética, isto é, contém componente elétrico e magnético, que se propagam perpendicularmente entre si e à direção de propagação.

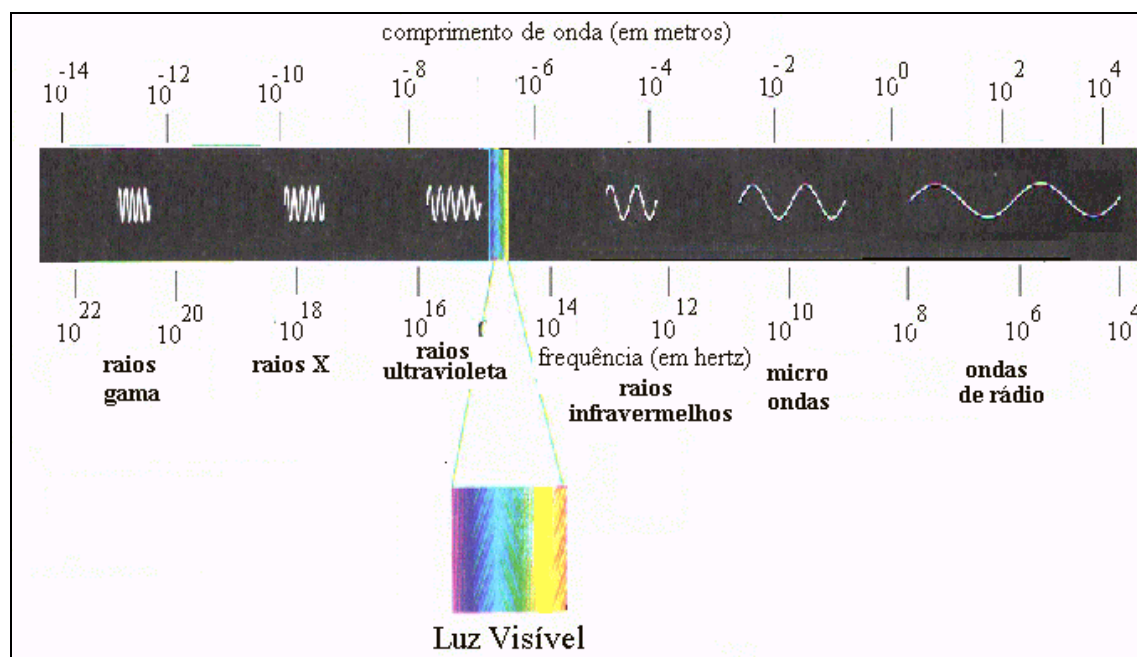


Figura 2. 4 Espectro eletromagnético.

De acordo com o espectro eletromagnético, Figura 2.4, a radiação abrange uma larga faixa de comprimentos de onda, desde muito pequenos, da ordem de  $10^{-12}$  m, como é o caso dos raios  $\gamma$  de materiais radioativos, e comprimentos de onda tão longos quanto  $10^5$  m, como é o caso das ondas de rádio, por exemplo. De toda sua extensão, o olho humano é sensível apenas a uma região muito estreita do espectro, de  $4 \times 10^{-7}$  a  $7 \times 10^{-7}$  m, denominada de região do visível e que envolve todas as cores que o olho humano pode identificar.

### 2.6.1.2 Objeto

As interações da luz com um objeto determinam a sua aparência. Assim, quando a luz incide sobre um objeto qualquer, três fenômenos principais podem ocorrer simultânea ou separadamente: transmissão, absorção e reflexão. A transmissão ocorre quando a luz incidente atravessa o objeto. Tal característica está relacionada à transparência e à translucidez.

Tabela 2. 3 Cores espectrais e complementares [44]

$\lambda$ (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

O fenômeno da absorção é responsável pela cor do objeto, através da emissão de comprimentos de onda não absorvidos pelo mesmo [43]. Assim,

um objeto é vermelho se absorve preferencialmente as frequências fora do vermelho. Na tabela 2.3 tem-se a correlação entre a luz absorvida e a complementar observada.

No caso da reflexão, a luz que está se propagando atinge uma superfície e parte dessa luz retorna para o meio no qual estava se propagando. Se a luz retorna ao meio com o mesmo ângulo de incidência, não penetrando no objeto, é denominada de reflexão especular. Outra possibilidade, conhecida como reflexão difusa, ocorre quando a luz incidente penetra no objeto, se dispersa através das partículas que encontra e então reflete em distintas direções de forma difusa. Em materiais cerâmicos, a opacidade é o resultado da dispersão da luz em um meio heterogêneo uniformemente distribuído. Tal característica está relacionada ao índice de refração.

O fenômeno da refração ocorre quando a outra parte da luz, a que não refletiu, penetra no objeto, ou seja, passa de um meio para outro e pode sofrer modificação na sua velocidade de propagação. Matematicamente, o índice de refração  $n$  é definido como a razão entre as velocidades de propagação da luz no vácuo e no meio em que se insere conforme a equação 2.1:

$$n = c . v$$

Equação 2. 1 Índice de refração

$c$  = velocidade de propagação da luz no vácuo

$v$  = velocidade de propagação da luz em um meio qualquer

Reflexão e refração podem ocorrer simultaneamente, no entanto, pode acontecer de um prevalecer sobre o outro, o que dependerá da natureza dos meios de difusão, do ângulo de incidência da luz e do índice de refração [45].

### **2.6.1.3 Observador**

O primeiro contato do observador com a cor ocorre por meio da recepção da energia luminosa no olho humano, o qual possui células fotossensíveis chamadas cones e bastonetes, cuja função é transformar o estímulo recebido na forma de luz em impulsos nervosos que serão decodificados pelo cérebro, originando a percepção visual [45, 46].

Os bastonetes são responsáveis pela percepção de claro e escuro em baixos níveis de energia, isto é, na ausência de luminosidade. Já os cones são capazes de detectar basicamente três cores: vermelho, azul e verde. A partir daí pode-se dizer que a visualização das variadas tonalidades é resultado das combinações possíveis a partir das cores básicas detectadas pelos cones [47].

### **2.6.2 Medida da cor**

O olho humano é incapaz de expressar resultados numericamente e, em se tratando de trabalhos científicos, é evidente a necessidade de um sistema quantitativo no que tange à cor, capaz de avaliá-la e expressá-la categoricamente, visto que a própria pode variar de observador para observador, de acordo com a fonte de luz ou mesmo devido a limitações da visão humana.

Ao longo dos anos ficou claro que para expressar uma cor são necessárias três características primordiais: tonalidade, intensidade luminosa e saturação.

- Tonalidade: permite distinguir as cores entre si, já que cada cor corresponde a um determinado comprimento de onda;
- Intensidade luminosa ou “brilho da cor”: refere-se à quantidade de branco que tem uma cor, à sua luminosidade;
- Saturação: relaciona-se com a sensação de maior ou menor intensidade de cor, ou seu grau de pureza. Também pode ser definida pela

quantidade de cinza que contém uma cor, quanto mais cinza ou mais neutra for, menos saturada é. Cores puras são saturadas e qualquer mudança feita a uma cor pura diminui sua saturação [46].

A partir destes três fatores, o CIE (Commission Internationale de l'Eclairage – Comissão Internacional de Iluminação) estabeleceu o conceito de espaços colorimétricos que corresponde a um espaço em que cada ponto corresponde a uma cor. Atualmente o sistema CIELab representado graficamente na Figura 2.5, é bastante utilizado como medida quantitativa da cor e define três variáveis denominadas L, a, b, em que L representa o grau de luminosidade e a e b representam as variações colorimétricas:

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

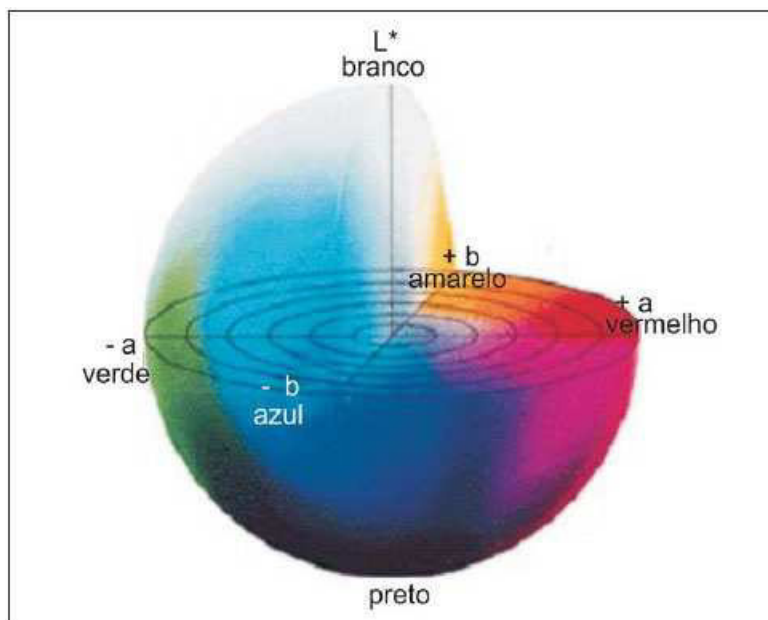


Figura 2. 5 Espaço colorimétrico CIELab.

Além da medida quantitativa, esse sistema permite o cálculo da variação de tonalidades ( $\Delta E$ ) através de uma relação entre as coordenadas

cromáticas (Lab) desenvolvida pela CIE, considerando a medida de uma amostra padrão e de uma amostra desenvolvida, como demonstrado na equação 2.2:

$$\Delta E = [(L^*_{\text{ensaio}} - L^*_{\text{padrão}})^2 + (a^*_{\text{ensaio}} - a^*_{\text{padrão}})^2 + (b^*_{\text{ensaio}} - b^*_{\text{padrão}})^2]^{1/2}$$

Equação 2. 2 Variação de tonalidade

Valores de  $\Delta E$  menores do que 1 são imperceptíveis ao olho humano [3, 45].

## **2.7 Fatores que afetam a cor de queima de revestimentos cerâmicos**

Os fatores que podem afetar a cor de queima podem ser agrupados basicamente em:

- Natureza dos compostos corantes; e
- Natureza das fases formadas.

A seguir, uma descrição mais detalhada desses fatores.

### **2.7.1 Natureza dos compostos corantes**

O elemento corante mais importante presente nas matérias-primas é o ferro. Este se apresenta de distintas formas: integrado na estrutura cristalina de minerais argilosos, feldspatos e outros, na forma de compostos cristalinos de ferro (hidróxidos, óxidos, sulfatos, sais solúveis), como ferro metálico ou na forma iônica dissolvido em compostos húmicos.



A formação dos minerais de ferro depende basicamente da disponibilidade de água e oxigênio no ambiente inserido durante os processos geológicos em que são constituídos. A Tabela 2.4 detalha os minerais de ferro mais comumente encontrados, bem como a coloração que apresenta [3].

Tabela 2. 4 Minerais de ferro mais comuns

<b>Espécie mineral</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Cor</b>
Limonita	$\text{FeO.OH.nH}_2\text{O}$	Amarelo a marrom
Goetita	$\alpha\text{-FeO.OH}$	Amarelo a pardo escuro
Lepidocrita	$\beta\text{-FeO.OH}$	Laranja
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Vermelho
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Preto
Pirita	$\text{Fe}_2\text{S}$	Amarelo latão pálido
Siderita	$\text{FeCO}_3$	Amarelo a marrom

Dentre os minerais apresentados na Tabela 2.4, limonita, goetita, pirita e siderita são comumente encontradas em argilas. Os efeitos desses óxidos se fazem sentir na cor de queima do produto mesmo em teores reduzidos, por volta de 1% a argila se torna amarela e a coloração se intensifica para tons avermelhados com porcentagens maiores. Adicionalmente, a estrutura cristalina de alguns minerais argilosos pode ser uma fonte de ferro como no caso de argilas ílticas que, ao destruir o seu reticulado cristalino durante a queima, libera o ferro de seu interior na forma de hematita [3, 13]. Vale destacar que, considerando as matérias-primas normalmente utilizadas para produção de porcelanato esmaltado, os filitos também são responsáveis por carregar óxidos de ferro em proporções bastante variáveis, as quais chegam a impossibilitar o seu uso em cerâmicas brancas [4].

Durante a queima, todos os compostos de ferro, de um modo geral, se convertem a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de coloração vermelha. Em temperaturas mais elevadas e com a diminuição da disponibilidade de oxigênio no forno, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se decompõe a  $\text{FeO}$  e  $\text{O}_2$ . A hematita residual juntamente com o  $\text{FeO}$  formam a

magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , de fórmula estrutural  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$  e cor preta. Em uma massa, essas transformações vêm acompanhadas de mudanças na coloração de rosa a acinzentada, obviamente de acordo com o teor de matérias-primas de queima branca. Na sequência do ciclo de queima, durante o resfriamento o ferro continua a reagir, formando novamente hematita devido à reoxidação da magnetita, trazendo mudanças novamente na coloração da peça.

Outro elemento corante importante a ser citado é o titânio ( $\text{TiO}_2$ ), também muito comum em argilas ou como impurezas em outros minerais componentes das matérias-primas. Os minerais de titânio mais comuns são o rutilo e anatásio e são responsáveis por tons amarelados após a queima que, segundo PETERSOHN [48], assume-se que esta é causada pela fase vítrea, visto que, pelo difratograma nenhum composto pode ser detectado e porque a cor começa a mudar apenas depois que os picos de hematita e rutilo tenham se dissipado.

Como regra geral, a cor é mais forte quanto mais finamente os óxidos cromóforos estiverem dispersos, podendo ser observadas diferenças na intensidade da cor de matérias-primas com idênticos conteúdos de ferro e/ou titânio, desse modo, a preparação do corpo cerâmico pode influenciar a cor de queima do produto [13, 48].

### **2.7.2 Natureza das fases formadas**

Após a queima da peça cerâmica, o ferro contido na massa pode estar presente de distintas maneiras: integrado em estruturas cristalinas, como parte da fase vítrea ou na forma de óxidos em diferentes estados de oxidação. Tais fatores são determinados pela natureza e quantidade das fases formadas que, por sua vez, dependem das características do ciclo térmico adotado (tempo total, temperatura máxima, patamares, atmosfera do forno, etc) e seus efeitos se fazem sentir na cor de queima.

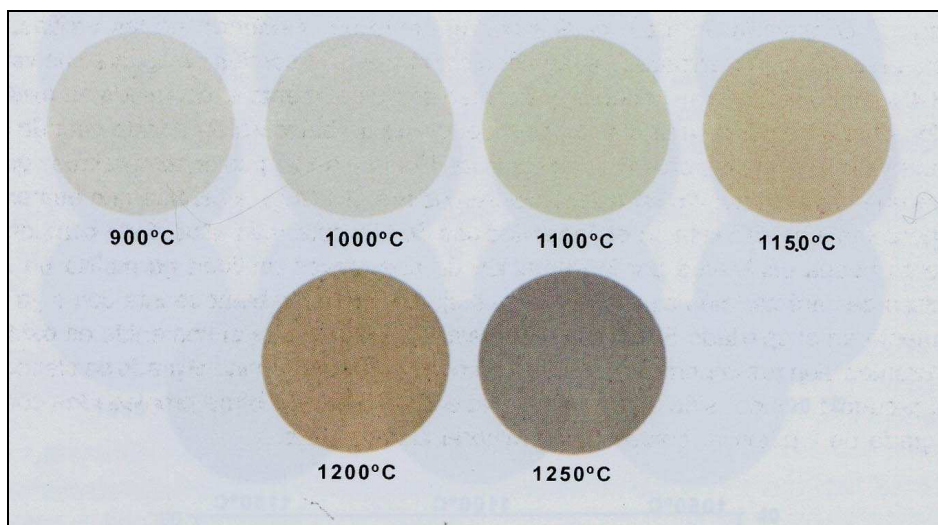


Figura 2. 6 Variação da cor de queima de acordo com a temperatura.

Amostra: "Ball Clay" [3].

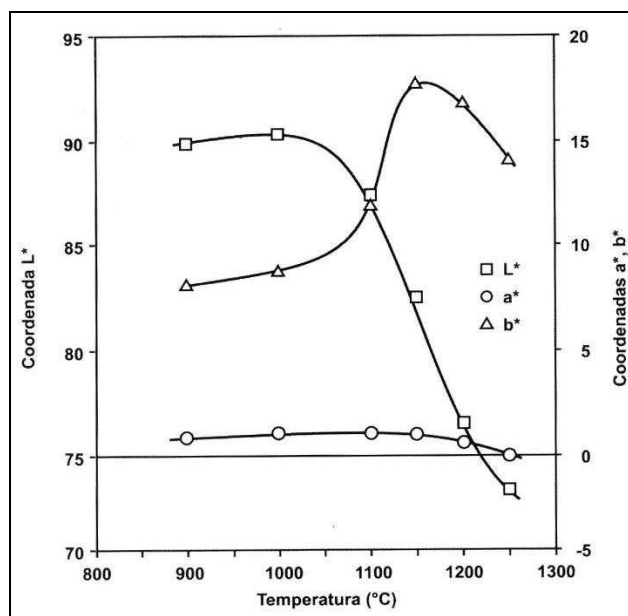


Figura 2. 7 Variação das coordenadas CIELab com a temperatura.

Amostra: "Ball Clay" [3].

A evolução da cor de queima de acordo com a temperatura e as medidas das coordenadas  $L^*a^*b^*$  estão demonstradas nas Figuras 2.6 e 2.7,

respectivamente. Observa-se uma redução gradual do grau de brancura a partir de 1000°C devido ao desenvolvimento das fases durante o ciclo térmico.

Segundo PETERSOHN [48], a cor de queima é resultado das interações dos distintos componentes minerais e impurezas presentes, sendo possíveis várias combinações produzindo uma variedade de cores completamente diferente. Se o corpo cerâmico tem um alto conteúdo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a cor pode ser clareada devido à incorporação de íons  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura cristalina da mulita. Além de ocluir o ferro em sua estrutura, a mulita também age como opacificante por ser uma fase cristalina de cor branca. No entanto, essa reação depende de altas temperaturas e tempo suficiente para originar a fase [31]. Já na presença de  $\text{MgO}$  ou cal, surge um tom amarelado por possível interação do ferro com aluminossilicatos alcalino terrosos que se desenvolvem progressivamente com a temperatura através da reação entre  $\text{CaO}$  ou  $\text{MgO}$  com a sílica e alumina provenientes da desidroxilação dos minerais argilosos [3, 48]. Assim, de um modo geral, pode-se dizer que a formação de fases cristalinas, normalmente de cor branca, contribui para clarear a cor de queima em virtude de seu efeito opacificante.

Outro fator que contribui para o desenvolvimento da coloração durante a queima é a incorporação de íons ferro na fase vítrea. Neste caso, os cátions  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam espaços entre os grupos de silicato, onde são envolvidos por átomos de oxigênio, compensando assim sua carga. A coloração resultante dependerá do estado de oxidação e do número de coordenação do ferro com a estrutura da fase vítrea [47]. Os íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) geram uma coloração azulada enquanto os íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) geram uma coloração amarelada, sendo que ambos coexistem em uma proporção variável em função do grau de oxidação em que se encontra a na massa vítrea [49].

## **CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS**

A pesquisa abordou duas frentes no intuito de atingir os objetivos propostos. Desse modo, a etapa experimental foi dividida em duas partes que estão detalhadas a seguir.

### **3.1 PARTE I: INFLUÊNCIA DO TEOR DE FERRO NA COR DE QUEIMA DE PORCELANATO ESMALTADO**

De acordo com o estudo bibliográfico verificou-se que o teor de ferro em massas cerâmicas tem um papel chave na cor de queima. Assim, o objetivo desta primeira etapa foi avaliar o grau de influência exercida pelos íons cromóforos na cor de queima de porcelanato esmaltado. Para tanto, foi analisado o comportamento colorimétrico de diferentes massas típicas de porcelanato esmaltado queimadas em várias temperaturas, buscando ainda identificar outras variáveis que possam influenciar na sua cor.

#### **3.1.1 PARTE I: MATERIAIS E MÉTODOS**

Na primeira etapa experimental, estudou-se a evolução da cor em várias temperaturas de queima de diferentes massas de porcelanato esmaltado oriundas de trabalhos anteriores realizados no LaRC.

Definidas as massas a avaliar quanto à cor, foram separadas as matérias-primas utilizadas nas formulações das mesmas para caracterização química por meio de fluorescência de raios X. Esses componentes tais como: argilas, quartzo, albita, feldspato, filito, dolomita, talco e fundentes industriais foram previamente secos em estufa a uma temperatura em torno de 110°C por

24 horas. Os que estavam em torrões foram moídos em moinho de martelos e então quarteados para se retirar alíquotas representativas.

Dentre as massas de porcelanato esmaltado anteriormente estudadas no LaRC, procurou-se selecionar para o presente estudo as que apresentassem condições semelhantes de preparo e sinterização. Desse modo, definiu-se como critério:

- Formulações que, após a moagem, obtiveram resíduo inferior a 1,0% em peneira ABNT #230 (abertura de 63  $\mu\text{m}$ );
- Granulação das formulações com teor de água entre 6,5 e 7,5% calculado sobre a massa seca;
- Corpos de prova obtidos dessas massas compactados uniaxialmente com dimensões de 6 x 2 cm em prensa automática NANNETTI, sob alta pressão (380 a 450  $\text{Kgf/cm}^2$ );
- Medida de densidade aparente após secagem dos corpos de prova com a massa determinada em balança analítica Marte (incerteza de  $\pm 0,01\text{g}$ ) e volume aparente determinado geometricamente com paquímetro digital (incerteza de  $\pm 0,001\text{cm}$ ). Descarte dos corpos de prova que apresentassem valores de densidades muito fora da média, padronizando assim o quanto possível a porosidade a verde;
- Massas que foram sinterizadas em, no mínimo, quatro diferentes temperaturas de patamar, utilizando-se para cada queima cinco corpos de prova, de modo que os valores das medidas dos ensaios realizados posteriormente representassem a média desses cinco corpos de prova. Queimas realizadas em forno MAITEC em ciclos com duração aproximada de 45 minutos (dependendo da temperatura máxima de patamar), em condições semelhantes à industrial:
  - Taxa de aquecimento de 60°C por minuto da temperatura ambiente até 700°C;
  - Taxa de aquecimento de 40°C por minuto a partir de 700°C até atingir a máxima temperatura de queima;
  - Tempo de permanência na máxima temperatura de cinco minutos;

- Taxa de resfriamento de 50°C por minuto a partir da máxima temperatura de queima até 600°C;
- Taxa de resfriamento de 25°C por minuto entre 600°C e 500°C;
- Taxa de resfriamento de 50°C por minuto a partir de 500°C até atingir 200°C;
- Determinação da porcentagem de absorção de água e porosidade aparente pelo princípio de Arquimedes, após 2 horas de fervura dos corpos de prova e a partir do cálculo das equações 3.1 e 3.2, onde:
  - %AA = porcentagem de absorção de água;
  - Mqu = massa queimada úmida;
  - Mq = massa queimada;
  - %Pap = porcentagem de porosidade aparente;
  - Mi = massa imersa;

$$\%AA = 100 \times \frac{(Mqu - Mq)}{Mq}$$

Equação 3. 1 Absorção de água

$$\%Pap = 100 \times \frac{(Mqu - Mq)}{(Mqu - Mi)}$$

Equação 3. 2 Porosidade aparente

- Retração linear de queima dos cinco corpos de prova sinterizados em cada uma das quatro diferentes temperaturas por meio das diferenças nas medidas geométricas de comprimento, permitindo assim com esses dados juntamente com a absorção de água identificar a temperatura em que se atingiu a máxima densificação, tendo em vista que, acima dessa temperatura inicia-se a formação de bolhas no interior da peça resultando em diminuição na retração e aumento na porosidade aparente [35].

Os corpos de prova das diferentes composições de porcelanato esmaltado que obedeceram a esses critérios foram então submetidos aos seguintes ensaios para o presente estudo:

- Análise colorimétrica: determinação das coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , conforme o sistema CIE Lab, em espectrofotômetro MINOLTA 2500d com iluminante D65 a  $10^\circ$  dos corpos de prova queimados nas diferentes temperaturas, a fim de acompanhar a evolução cromática;
- Análise mineralógica por difração de raios X, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$ , intervalo de varredura ( $2\theta$ ) de  $4^\circ$  a  $70^\circ$  em equipamento Siemens D5005. Esse ensaio foi realizado apenas em algumas formulações selecionadas de acordo com os resultados obtidos. O intuito dessa análise foi a identificação das fases cristalinas formadas após o ciclo térmico.

### **3.2 PARTE II: MÉTODOS PARA MINIMIZAR EFEITOS NEGATIVOS DA COR DE QUEIMA**

Nessa etapa objetivou-se sugerir manobras facilmente aplicáveis em uma indústria e que possam contribuir para minimizar os efeitos negativos da cor de queima, como tonalidades escuras e avermelhadas, e avaliar a sua eficiência buscando contribuir para o entendimento das variáveis responsáveis pela formação da cor.

#### **3.2.1 PARTE II: MATERIAIS E MÉTODOS**

Nessa fase foi avaliada a eficiência da adição de algumas matérias-primas a uma massa porcelânica de cor de queima esteticamente ruim, no intuito de aumentar a coordenada  $L^*$  e diminuir a coordenada  $a^*$  do espaço



colorimétrico, ou seja, tornando-a mais clara e diminuindo a intensidade da tonalidade vermelha, melhorando assim sua cor de queima.

Para tanto, inicialmente foi formulada uma massa típica de porcelanato esmaltado baseando-se na Tabela 2.2 do Capítulo 2 dessa dissertação, com teor de ferro normalmente encontrado e, conseqüentemente, cor de queima clara. Essa massa foi identificada como STD-C ou massa padrão clara. A partir dessa composição foi formulada uma nova massa na qual se integrou ao conjunto das matérias-primas utilizadas uma nova argila com alto teor em ferro buscando assim modificar a cor de queima para tons mais escuros e avermelhados. A quantidade adicionada foi de 10%, ajustando-se as proporções entre as demais matérias-primas para compor a massa cerâmica. Essa quantidade deve ser suficiente para que o teor de ferro atinja um valor superior ao normalmente encontrado em massas desse tipo. A formulação resultante foi identificada como STD-E ou massa padrão escura.

Para dar prosseguir com o desenvolvimento de uma metodologia capaz de melhorar a cor de queima da massa foi fundamental considerar tanto a simplicidade do método bem como possíveis elevações no custo do produto final, tendo em vista que a mesma possa ser aplicável a uma empresa. Desse modo, o intuito de melhorar a cor de queima foi realizado a partir da simples adição de algumas matérias-primas selecionadas à STD-E na etapa de dosagem / moagem. Para a seleção dessas matérias-primas, bem como para definir as quantidades a serem adicionadas, levou-se em consideração os critérios já mencionados. Salienta-se que não está no escopo desse trabalho um estudo criterioso de custos de produção, sendo assim, a dosagem foi feita de modo empírico, apenas utilizando o bom senso, como por exemplo, um componente conhecidamente de custo elevado, como a zirconita, não foi adicionado em quantidades altas para não inviabilizar seu uso.

Os componentes selecionados foram: mulita sintética (M), quartzo (Q), alumina (A), caulim (K), zirconita (Z), óxido de titânio (T). Tais matérias-primas apresentam cor de queima clara, podendo assim contribuir para o clareamento da massa por meio de sua opacificação, a qual pode ser consequência da não

dissolução da determinada matéria-prima na fase vítrea, bem como pela formação de fases cristalinas opacificantes após a sinterização. Outra consequência da adição de matérias-primas na massa é uma ligeira diminuição no teor de ferro, o que, de certo modo, pode colaborar para o clareamento da massa. Em uma situação ideal dever-se-ia manter o teor de ferro constante, porém não é possível alterar as proporções das matérias-primas focando no teor de ferro sem desencadear a intervenção de distintas variáveis para cada uma das formulações, tornando inviável seu controle. Nesse sentido, optou-se por manter a formulação padrão e fazer as adições das matérias-primas selecionadas mesmo alterando o teor de ferro.

Cabe lembrar que o óxido de titânio, embora apresente ação opacificante, sua adição à massa pode resultar em aumento da coordenada  $b^*$ , ou seja, pode provocar o amarelecimento. Como estudado anteriormente, a cor observada é oposta à absorvida, e no intuito de contrapor o efeito da tonalidade amarela provocada pelo titânio associou-se ao óxido um pigmento de cor oposta ao amarelo. Assim, selecionou-se um pigmento anil à base de cobalto (PA). Um pigmento verde à base de cromo (PV) também foi testado em associação com o óxido de titânio. Além disso, tendo em vista que a massa padrão escura em si apresentava tonalidades avermelhadas, também foi avaliado o efeito do pigmento verde na ausência de titânio.

Também foram selecionadas algumas fritas, dentre elas uma transparente (FT), uma frita mate (FM) e uma branca (FB), com o objetivo de avaliar alterações na fase vítrea.

Algumas dessas matérias-primas também foram adicionadas à massa STD-C para fins de comparação: mulita sintética, quartzo, alumina e uma mistura de alumina com quartzo. As demais não foram testadas na massa clara, pois a mesma já apresentava tonalidade satisfatória.

A Figura 3.1 ilustra resumidamente as matérias-primas selecionadas, as proporções adicionadas às massas e quais foram adicionadas em STD-E e STD-C. As letras e números entre parênteses auxiliaram na nomenclatura das formulações, sendo que, quando as matérias-primas foram adicionadas à

massa STD-C, a nomenclatura da massa foi precedida da letra C, e quando adicionadas à STD-E, precedida da letra E.

Exceto os pigmentos verde e anil e o óxido de titânio, todos os outros componentes selecionados para melhoria da cor apresentaram composições químicas adquiridas através do fornecedor ou previamente realizadas pelo LaRC. Desse modo, foi possível conhecer os teores dos óxidos presentes na maioria das formulações.

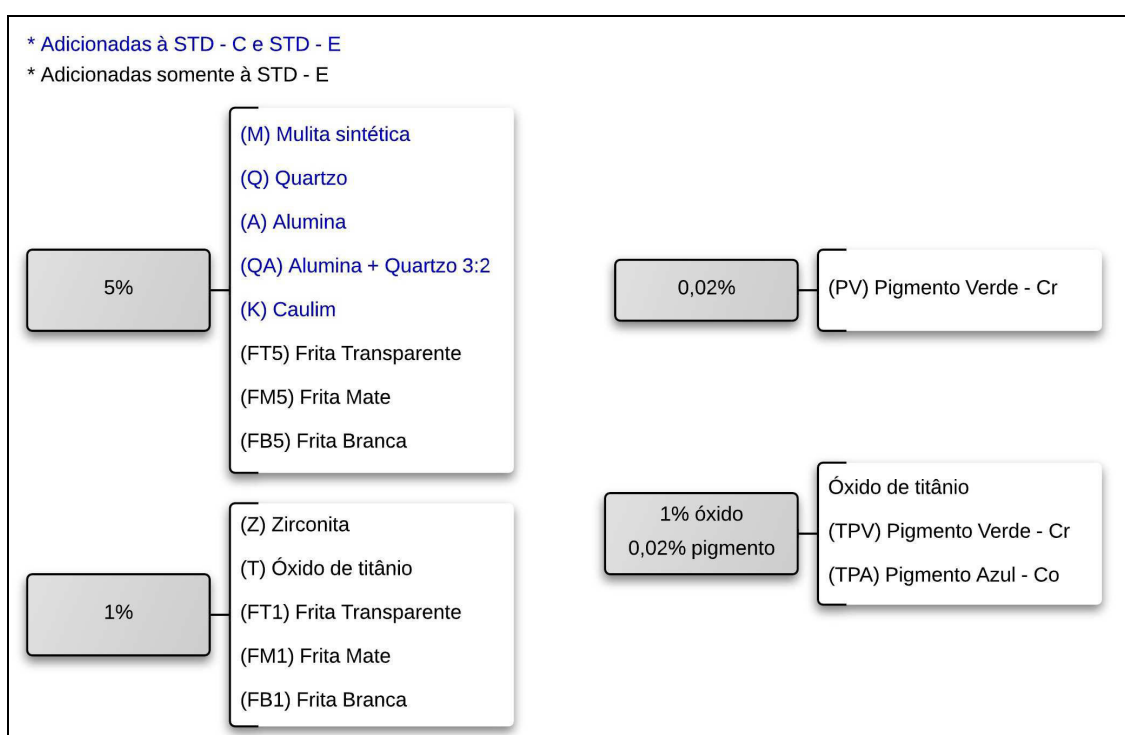


Figura 3. 1 Composições formuladas a partir das massas padrão clara e escura.

Definidas as formulações, as massas foram dosadas e homogêneas em moinho de bolas de laboratório até a obtenção de resíduo inferior a 1,0% em peneira ABNT #230 (abertura de 63  $\mu\text{m}$ ). As massas, granuladas com 7,0% de umidade calculada sobre a massa seca, permaneceram em repouso por, no mínimo, 24 horas para completa homogeneização da umidade entre os grânulos. As composições foram compactadas uniaxialmente com dimensões de 6 x 2 cm em prensa automática

NANNETTI sob alta pressão (380 Kgf/cm<sup>2</sup>), objetivando obter baixa porosidade das peças. Os corpos de prova foram secos em estufa a 110°C por 24 horas. Para cada formulação foram compactados oito corpos de prova, dentre os quais, cinco foram selecionados com densidade aparente mais semelhante, diminuindo assim os desvios. A sinterização foi realizada em uma temperatura para um valor de absorção de água inferior a 0,5%. Procurou-se ajustar a quantidade de matéria-prima adicionada de modo que esse fator não implicasse em alteração na máxima temperatura de queima, facilitando assim a interpretação dos resultados. Isso foi feito através de testes de queima e medida de absorção de água de um corpo de prova e, ao se comparar com os resultados obtidos da amostra padrão, se a adição de matéria-prima implicasse, por exemplo, em um aumento ou diminuição da temperatura de queima, então nova formulação seria composta diminuindo-se o teor da matéria-prima.

Por fim, foram realizadas medidas colorimétricas e o cálculo da variação de tonalidade ( $\Delta E$ ) em relação ao corpo de prova das composições padrão.

## **CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Por fins didáticos, a apresentação dos resultados também foi dividida em duas partes de acordo com a realização das etapas experimentais como se segue.

### **4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES PARTE I: INFLUÊNCIA DO TEOR DE FERRO NA COR DE QUEIMA DE PORCELANATO ESMALTADO**

A apresentação dos resultados da Parte I foi dividida em caracterização química e formulações e, em outra parte, a avaliação dos resultados quanto às características definidas anteriormente e quanto à cor.

#### **4.1.1 Composições químicas e formulações**

As Tabelas 4.1 a 4.3 apresentam as composições químicas obtidas por fluorescência de raios X de todas as matérias-primas utilizadas nas formulações avaliadas.

De acordo com esses resultados podemos destacar o alto teor de óxido de ferro encontrado na Argila J8, devendo ser usada controladamente nas composições. As demais argilas apresentam teores normalmente encontrados nas argilas utilizadas em massas porcelânicas. Feldspato, filito e albita são precursores da fase vítrea na massa devido ao alto conteúdo de sódio e/ou potássio, utilizados como fundentes. Os minerais ricos em óxidos de cálcio e magnésio, como a dolomita e talco, auxiliam na vitrificação, visto que podem formar eutéticos com minerais feldspáticos. Constatou-se através da composição química o alto teor de boro nos fundentes I, X e L, tais materiais

são fundentes comerciais, normalmente utilizados pelas empresas em pequenas concentrações nas massas para diminuição da temperatura de máxima densificação.

Tabela 4. 1 Composições químicas das argilas

Óxidos	Argila EF-BCA	Argila Argimax	Argila Santa Luzia	Argila J8
P.F. (%)	5,26	10,39	11,19	3,78
SiO <sub>2</sub> (%)	74,14	57,93	52,18	70,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	14,61	27,60	31,81	13,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	2,10	1,60	1,71	3,98
TiO <sub>2</sub> (%)	0,61	1,35	1,40	0,46
CaO (%)	0,41	0,04	0,15	0,33
MgO (%)	1,46	0,04	0,11	2,21
Na <sub>2</sub> O (%)	-	0,02	0,02	0,04
K <sub>2</sub> O (%)	1,63	0,76	1,04	4,76
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	-	0,02	-	-
ZrO <sub>2</sub> (%)	-	0,06	-	-

Tabela 4. 2 Composições químicas dos fundentes

Óxidos	Filito RIII	Feldspato CKS 6825	Albita A/50
P.F. (%)	2,88	0,52	4,74
SiO <sub>2</sub> (%)	74,19	75,99	68,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	13,81	16,05	13,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,37	0,13	0,17
TiO <sub>2</sub> (%)	0,80	0,01	0,07
CaO (%)	0,03	0,26	3,39
MgO (%)	1,34	0,05	1,81
Na <sub>2</sub> O (%)	-	3,39	7,12
K <sub>2</sub> O (%)	4,91	1,77	0,79
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	-	1,70	-

Tabela 4. 3 Composições químicas dos fundentes auxiliares

Óxidos	Dolomita	Talco TF	Fundente I	Fundente X	Fundente L
P.F. (%)	46,08	6,67	26,61	6,57	25,68
SiO <sub>2</sub> (%)	0,55	56,86	5,98	7,22	9,69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	-	7,22	1,04	1,43	2,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,05	3,91	0,68	0,67	0,76
TiO <sub>2</sub> (%)	0,03	0,31	0,12	0,23	0,14
CaO (%)	31,62	1,05	14,18	12,07	22,11
MgO (%)	22,01	23,51	9,46	0,70	2,11
Na <sub>2</sub> O (%)	-	-	-	16,80	0,40
K <sub>2</sub> O (%)	0,01	0,04	0,27	0,46	0,53
MnO (%)	-	-	-	-	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	-	-	-	0,05	0,07
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	-	-	41,59	53,52	35,97

As proporções das matérias-primas utilizadas nas formulações são apresentadas nas Tabelas 4.4 a 4.6 e estão organizadas de acordo com a similaridade entre as matérias-primas utilizadas em cada grupo.

Tabela 4. 4 Formulações das massas porcelânicas F01 a F05

Matérias-primas	F01	F02	F03	F04	F05
Argila EF-BCA (%)	35	25	35	25	33
Argila Argimax (%)	14	14	14	14	14
Filito RIII (%)	45	40	49	44	45
Feldspato CKS 6825 (%)	-	15	-	15	-
Dolomita (%)	3	2	-	-	3
Talco TF (%)	3	4	-	-	3
Fundente I (%)	-	-	2	2	2

Tabela 4. 5 Formulações das massas porcelânicas F07 a F10

<b>Matérias-primas</b>	<b>F07</b>	<b>F08</b>	<b>F09</b>	<b>F10</b>
Argila EF-BCA (%)	23,2	23,2	23,2	23,2
Argila Santa Luzia (%)	16,7	16,7	16,7	16,7
Filito RIII (%)	28,1	28,1	28,1	28,1
Albita A/50 (%)	27,3	27,3	27,3	27,3
Dolomita (%)	1,0	1,0	1,0	3,5
Talco TF (%)	1,3	1,3	1,3	1,3
Fundente I (%)	2,5	-	-	-
Fundente X (%)	-	2,5	-	-
Fundente L (%)	-	-	2,5	-

Tabela 4. 6 Formulações das massas porcelânicas F15 a F20

<b>Matérias-primas</b>	<b>F15</b>	<b>F16</b>	<b>F17</b>	<b>F18</b>	<b>F19</b>	<b>F20</b>
Argila EF-BCA (%)	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5
Argila Santa Luzia (%)	7	7	12,6	18	18	13
Argila J08 (%)	10	8	6,4	2	10	2
Filito RIII (%)	58	60	56	55	47	60
Dolomita (%)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Talco TF (%)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Fundente I (%)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

Assim, a partir dos resultados das análises químicas de cada matéria-prima selecionada e das composições formuladas, foi possível calcular a composição química das massas, obtendo-se assim o conteúdo de ferro e titânio nos corpos de prova queimados. Esses resultados são apresentados nas Tabelas 4.7 a 4.9.

Como se pode observar nas cinco primeiras composições de massas porcelânicas, não se utilizou o feldspato CKS 6825 em F01, F03 e F05, adicionando-se apenas o filito RIII como principal fundente, tendo em vista que esta já é uma prática bastante comum nas indústrias brasileiras devido à maior disponibilidade dessa matéria-prima. Nessas formulações, a argila EF-BCA



também entra em maior quantidade em relação às demais massas. Como consequência, o teor de óxidos cromóforos, ferro e titânio, são mais elevados.

Tabela 4. 7 Composições químicas das massas porcelânicas F01 a F05

Óxidos	F01	F02	F03	F04	F05
SiO <sub>2</sub> (%)	73,72	73,84	74,43	74,26	72,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	16,42	16,60	16,64	16,80	16,21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,81	1,55	1,73	1,45	1,78
TiO <sub>2</sub> (%)	0,82	0,71	0,84	0,73	0,82
CaO (%)	1,22	0,88	0,47	0,47	1,52
MgO (%)	2,65	2,42	1,44	1,21	2,83
Na <sub>2</sub> O (%)	-	0,54	-	0,54	-
K <sub>2</sub> O (%)	3,08	2,90	3,26	3,09	3,06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	-	0,27	-	0,27	-
ZrO <sub>2</sub> (%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	-	-	0,88	0,87	0,89
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> (%)	2,63	2,26	2,57	2,18	2,60

Tabela 4. 8 Composições químicas das massas porcelânicas F07 a F10

Óxidos	F07	F08	F09	F10
SiO <sub>2</sub> (%)	70,27	69,94	70,36	70,49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	17,32	17,23	17,34	17,38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,35	1,34	1,35	1,34
TiO <sub>2</sub> (%)	0,66	0,66	0,67	0,67
CaO (%)	1,83	1,77	2,04	2,31
MgO (%)	2,09	1,85	1,90	2,44
Na <sub>2</sub> O (%)	2,07	2,50	2,08	2,08
K <sub>2</sub> O (%)	2,03	2,27	2,29	2,29
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,10	1,41	0,95	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> (%)	2,01	2,00	2,02	2,01

Tabela 4. 9 Análises químicas das massas porcelânicas F15 a F20

Óxidos	F15	F16	F17	F18	F19	F20
SiO <sub>2</sub> (%)	72,66	72,71	71,81	71,01	70,78	71,87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	15,29	15,30	16,45	17,58	17,56	16,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,89	1,83	1,81	1,72	1,94	1,69
TiO <sub>2</sub> (%)	0,77	0,78	0,83	0,88	0,85	0,84
CaO (%)	1,38	1,37	1,38	1,38	1,40	1,36
MgO (%)	2,56	2,54	2,47	2,37	2,44	2,42
Na <sub>2</sub> O (%)	0,01	-	0,01	-	0,01	-
K <sub>2</sub> O (%)	3,93	3,93	3,72	3,52	3,51	3,71
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	-	-	0,88	0,87	0,89	1,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> (%)	2,66	2,61	2,64	2,60	2,79	2,53

Já nas composições F07 a F10 podemos destacar a ausência completa do feldspato e a inclusão da albita usada em concomitância ao filito como fundentes. As proporções entre argilas e fundentes foram mantidas enquanto alternou-se e na utilização dos fundentes auxiliares. Com relação à composição química dessas formulações podemos destacar a grande similaridade entre elas. A F10 apresentou teor ligeiramente mais elevado de cálcio e magnésio devido ao maior conteúdo de dolomita e ausência de boro. A quantidade dos íons cromóforos é baixa e praticamente se mantém constante.

Por fim, as formulações F15 a F20 incluem a Argila J8 em pequenas quantidades (no máximo 10%) que, como já mencionado, apresenta teor mais elevado dos elementos cromóforos, além de utilizar apenas o filito como principal precursor de fase vítrea. Nesse caso, foram mantidos os fundentes auxiliares utilizados, bem como suas proporções enquanto ajustaram-se as dosagens das argilas e do filito. As massas F18 e F20, especificamente, não apresentaram grande aumento no teor de ferro, sendo inferiores a massas em que não se incluiu a argila J8, como a F01, F03 e F05. Ao contrário, as composições F15 e F19 destacam-se por seu elevado conteúdo desse óxido. Já o teor de titânio desse conjunto de massas pode ser considerado mais alto

em relação aos outros grupos de formulações. No que diz respeito aos outros elementos, pode-se dizer que não há variações significativas.

#### 4.1.2 Avaliação dos resultados anteriormente obtidos e caracterização colorimétrica

Os valores mínimos e máximos de densidades aparentes dos corpos de prova antes da queima ficaram entre 1,91 e 1,98 g/cm<sup>3</sup>, indicando que não havia disparidades no volume de poros das peças antes da queima.

Tabela 4. 10 Caracterização dos corpos de prova – F01 a F05

Nome	T(°C)	AA	RLq	L*	a*	b*
F01	1140	8,77 ± 0,48	3,9 ± 0,2	75,0	5,6	19,6
	1160	6,23 ± 0,37	5,1 ± 0,1	71,0	4,5	18,9
	1200	3,27 ± 0,37	5,8 ± 0,2	66,7	3,0	16,7
	1240	0,24 ± 0,01	6,4 ± 0,3	61,9	0,6	11,4
F02	1140	6,07 ± 0,54	5,0 ± 0,2	70,3	5,4	19,0
	1160	3,40 ± 0,38	6,1 ± 0,2	66,2	3,5	16,5
	1200	1,32 ± 0,33	6,2 ± 0,1	62,9	1,9	13,7
	1220	0,19 ± 0,01	6,0 ± 0,2	61,6	1,2	12,1
F03	1140	6,36 ± 0,39	4,8 ± 0,2	73,5	5,5	19,9
	1160	4,64 ± 0,23	5,7 ± 0,1	70,1	4,0	18,3
	1200	3,11 ± 0,12	6,4 ± 0,2	67,7	2,6	16,2
	1240	0,32 ± 0,03	6,4 ± 0,2	65,6	0,8	11,0
F04	1140	3,91 ± 0,33	5,6 ± 0,3	69,4	4,6	18,3
	1160	2,32 ± 0,14	6,2 ± 0,1	67,2	3,2	16,1
	1200	1,22 ± 0,30	6,2 ± 0,2	65,6	1,9	13,7
	1220	0,27 ± 0,01	6,2 ± 0,4	65,5	1,3	12,2
F05	1140	5,60 ± 0,67	5,0 ± 0,4	69,0	5,1	18,7
	1160	2,73 ± 0,39	6,1 ± 0,0	65,5	3,2	16,2
	1200	1,30 ± 0,12	6,6 ± 0,2	62,6	1,6	13,4
	1220	0,26 ± 0,01	5,6 ± 0,6	61,9	1,0	12,4

Os valores de absorção de água, retração de queima e coordenadas colorimétricas dos corpos de prova queimados nas diversas temperaturas estão apresentados na Tabela 4.10 a 4.12.

Tabela 4. 11 Caracterização dos corpos de prova – F07 a F10

Nome	T(°C)	AA	RLq	L*	a*	b*
F07	1100	3,39 ± 0,28	6,4 ± 0,1	69,1	7,0	16,5
	1120	0,48 ± 0,10	7,8 ± 0,2	64,5	4,7	14,0
	1140	0,07 ± 0,03	7,7 ± 0,2	62,6	3,6	12,9
	1160	0,01 ± 0,01	7,7 ± 0,2	63,3	2,5	12,1
F08	1100	5,10 ± 0,23	4,4 ± 0,1	70,7	7,9	18,1
	1120	2,65 ± 0,18	5,7 ± 0,2	67,0	6,0	16,3
	1140	0,42 ± 0,13	5,4 ± 0,2	64,2	4,2	14,1
	1160	0,21 ± 0,04	4,8 ± 0,2	63,7	2,9	13,0
F09	1120	4,70 ± 0,21	6,5 ± 0,1	66,8	5,8	15,7
	1140	2,06 ± 0,22	7,6 ± 0,2	63,2	3,9	13,4
	1160	0,13 ± 0,03	8,0 ± 0,1	62,3	2,7	11,9
	1180	0,17 ± 0,03	5,7 ± 0,3	64,6	1,9	11,6
F10	1120	7,44 ± 0,30	4,5 ± 0,1	75,3	6,7	18,1
	1140	3,69 ± 0,29	5,6 ± 0,1	70,2	5,1	16,7
	1160	0,29 ± 0,06	7,6 ± 0,2	65,1	3,2	14,2
	1180	0,05 ± 0,01	7,5 ± 0,2	63,0	2,2	12,7

Com relação ao resultado da caracterização das massas F01 a F05, observou-se a necessidade de uma temperatura de queima relativamente elevada para atingir a máxima densificação dos corpos de prova. Já as massas F07 a F10, quando comparadas com o conjunto anterior, os corpos de prova atingiram máxima densificação em temperaturas significativamente inferiores. Em temperaturas mais elevadas observaram-se sobrequeima para algumas formulações. As formulações F15 a F20 também apresentaram temperaturas de queima para máxima densificação não tão elevadas, compatíveis com o normalmente utilizado na fabricação de porcelanatos.

Nota-se que, de um modo geral, com relação às coordenadas a\* e b\*, as mesmas diminuem com o aumento da temperatura e diminuição da

absorção de água e, em nenhum dos casos, as leituras atingiram valores negativos, ou seja, as peças apresentam tonalidades nas regiões entre o vermelho e o amarelo no espaço colorimétrico.

Tabela 4. 12 Caracterização dos corpos de prova – F15 a F20

Nome	T(°C)	AA	RLq	L*	a*	b*
<b>F15</b>	<b>1115</b>	3,94 ± 0,18	5,9 ± 0,3	58,3	8,6	18,6
	<b>1130</b>	0,23 ± 0,15	6,8 ± 0,2	56,0	7,5	17,0
	<b>1145</b>	0,29 ± 0,05	7,1 ± 0,1	54,0	5,9	14,6
	<b>1160</b>	0,24 ± 0,07	7,0 ± 0,2	53,5	5,5	14,4
<b>F16</b>	<b>1115</b>	3,80 ± 0,12	5,9 ± 0,1	59,8	8,7	19,5
	<b>1130</b>	0,31 ± 0,11	7,4 ± 0,2	57,5	7,4	17,7
	<b>1145</b>	0,43 ± 0,04	7,3 ± 0,1	55,0	5,7	15,0
	<b>1160</b>	0,19 ± 0,03	6,8 ± 0,1	53,8	4,8	14,0
<b>F17</b>	<b>1130</b>	1,18 ± 0,23	6,7 ± 0,2	60,7	7,4	18,6
	<b>1145</b>	1,51 ± 0,08	6,9 ± 0,2	57,4	5,9	16,3
	<b>1160</b>	0,13 ± 0,04	7,1 ± 0,2	56,3	4,7	14,7
	<b>1175</b>	0,19 ± 0,03	6,5 ± 0,1	55,4	3,6	13,4
<b>F18</b>	<b>1130</b>	3,33 ± 0,21	5,7 ± 0,1	66,6	6,8	19,4
	<b>1160</b>	1,84 ± 0,30	6,4 ± 0,1	61,9	4,4	16,1
	<b>1175</b>	1,39 ± 0,20	6,4 ± 0,1	60,3	3,4	14,6
	<b>1190</b>	0,51 ± 0,05	6,1 ± 0,1	58,8	2,5	13,0
<b>F19</b>	<b>1130</b>	1,66 ± 0,02	7,0 ± 0,1	59,7	7,9	18,3
	<b>1145</b>	1,83 ± 0,21	6,9 ± 0,2	57,0	6,3	16,0
	<b>1160</b>	0,24 ± 0,05	7,0 ± 0,2	55,5	5,2	14,5
	<b>1175</b>	0,33 ± 0,05	6,5 ± 0,2	54,9	4,0	13,2
<b>F20</b>	<b>1130</b>	2,42 ± 0,18	6,6 ± 0,1	63,1	7,0	19,4
	<b>1145</b>	2,48 ± 0,16	6,1 ± 0,1	60,7	5,4	17,1
	<b>1160</b>	0,34 ± 0,05	7,2 ± 0,2	59,2	4,3	15,6
	<b>1175</b>	0,50 ± 0,03	6,5 ± 0,0	57,9	3,2	14,0

Para a condição de máxima densificação, pode-se destacar que as massas F15 a F20 apresentaram tonalidades mais avermelhadas e amareladas em relação às demais de acordo com o espaço colorimétrico e, em

contrapartida, as formulações F01 a F05 apresentaram os menores valores de  $a^*$  e  $b^*$ .

Nota-se ainda que massas queimadas a temperaturas mais elevadas (F01 a F05) resultaram em maiores valores na coordenada  $L^*$ , muito embora, algumas apresentaram teor de ferro relativamente elevado (F03 = 1,73% de  $Fe_2O_3$  e  $L^* = 65,3$  queimada a  $1240^\circ C$ ). Enquanto formulações com baixíssimo teor de ferro e sinterizadas a temperaturas não tão elevadas (F07 a F10) atingiram uma brancura não tão elevada quanto esperado devido ao seu reduzido teor de ferro (F09 = 1,35% de  $Fe_2O_3$  e  $L^* = 62,3$  queimada a  $1160^\circ C$ ). O cálculo da diferença de tonalidade entre as formulações F03 e F09 resulta em  $\Delta E = 4,0$ .

Para melhor visualização dos resultados, os dados obtidos foram organizados utilizando-se apenas a coordenada  $L^*$  como referência devido à maior facilidade de percepção de cor entre claro e escuro em relação ao espaço colorimétrico completo, tendo em vista também que o aparecimento de qualquer pigmentação contribui para o escurecimento da peça (ou diminuição de  $L^*$ ).

Nesse sentido, as massas caracterizadas nessa primeira etapa foram comparadas nas figuras 4.1 a 4.6, em que se correlacionou a coordenada  $L^*$  tanto em relação à temperatura de queima quanto à absorção de água, procurando assim avaliar a influência dessas variáveis sobre a cor de queima. Os valores entre parênteses na legenda indicam a porcentagem de óxido de ferro calculada a partir da composição química. Para a representação gráfica, em alguns casos foi necessária a exclusão dos dados de absorção de água em que os corpos de prova apresentaram sobrequeima para não dificultar a visualização.

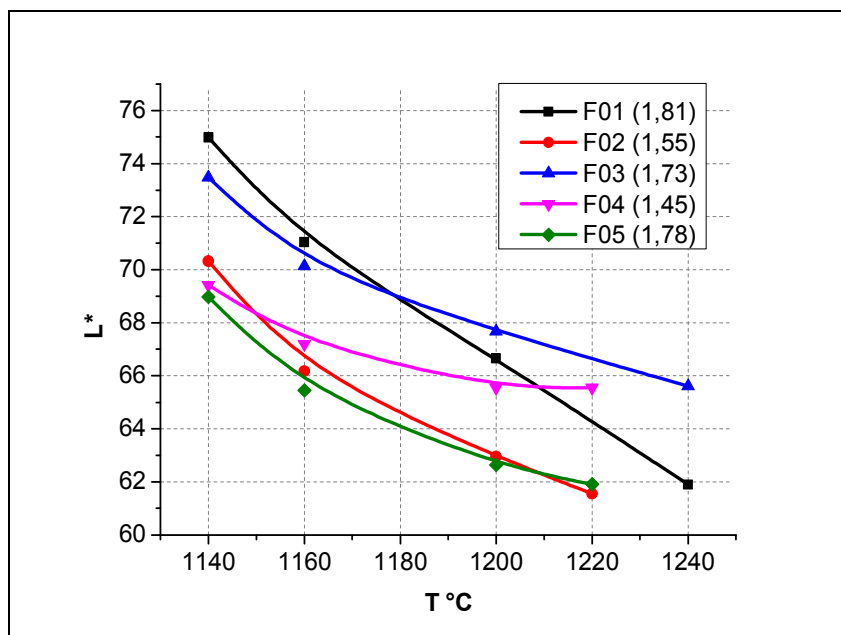


Figura 4. 1 Variação da coordenada L\* com a temperatura de queima. Massas F01 a F05

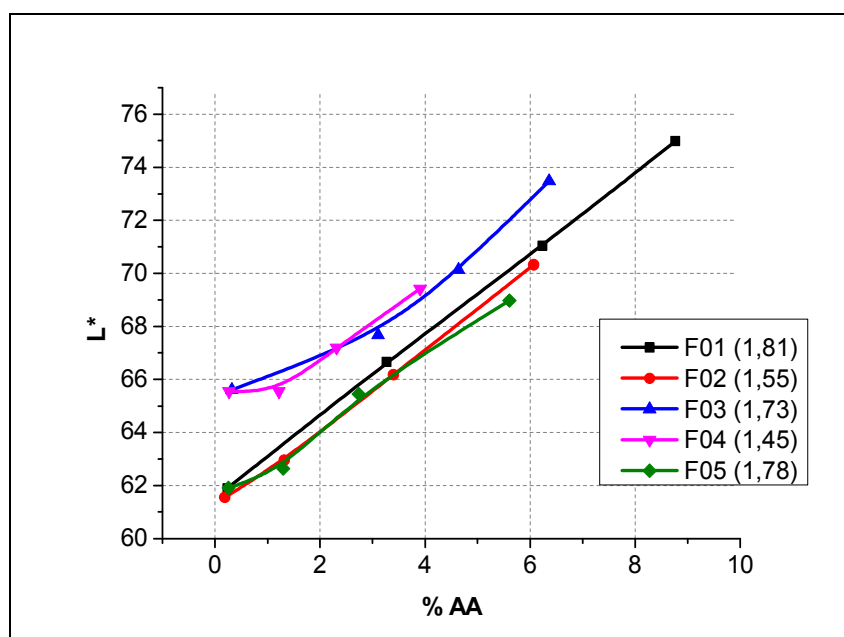


Figura 4. 2 Variação da coordenada L\* com a absorção de água. Massas F01 a F05

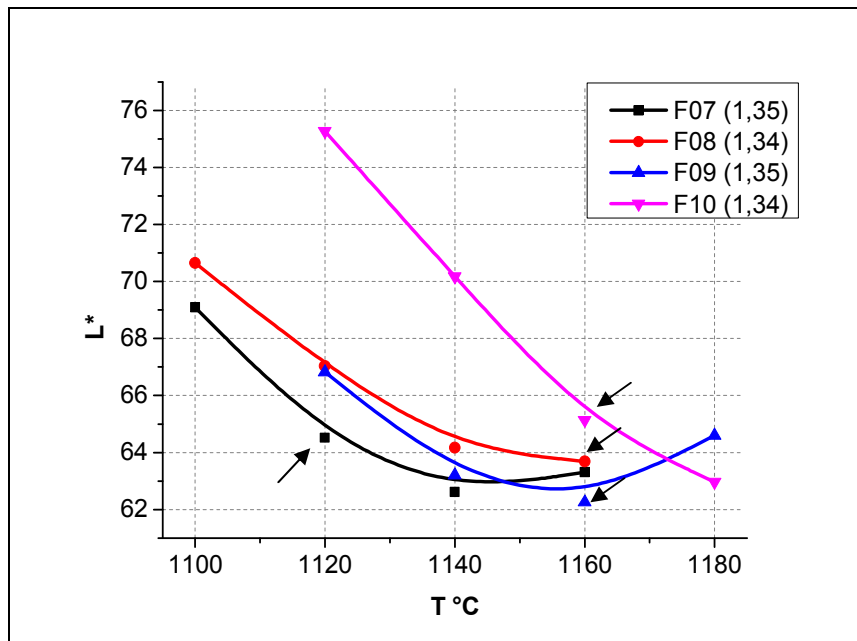


Figura 4. 3 Variação da coordenada L\* com a temperatura de queima. Massas F07 a F10

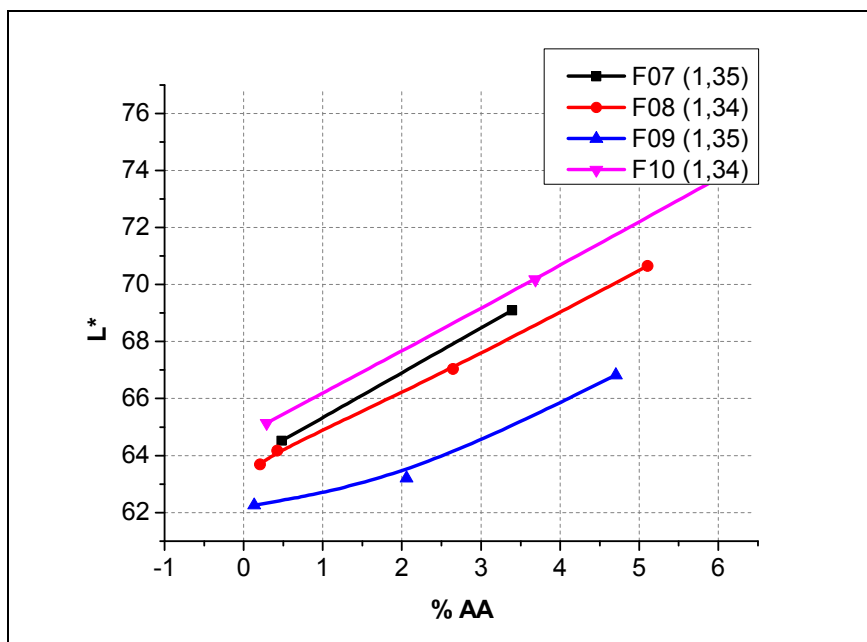


Figura 4. 4 Variação da coordenada L\* com a absorção de água. Massas F07 a F10



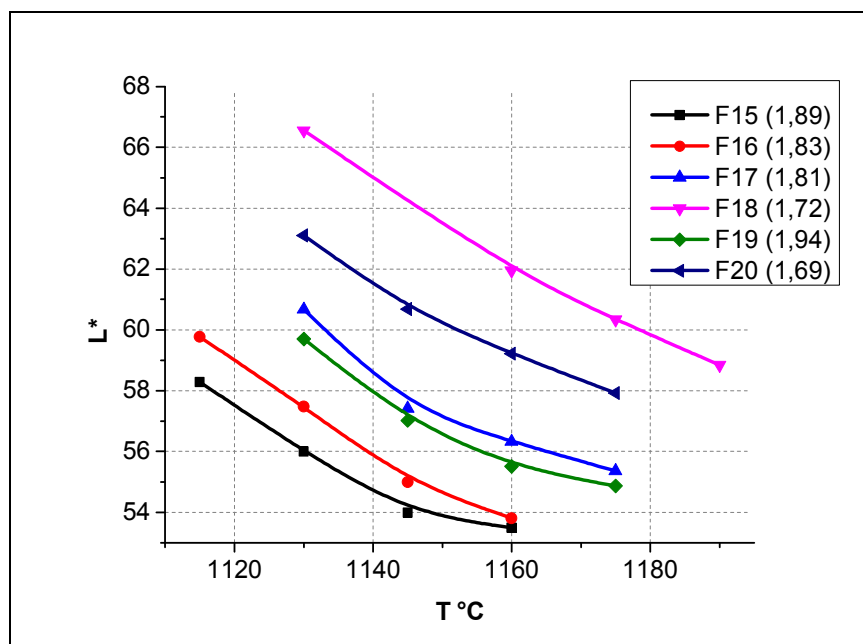


Figura 4. 5 Variação da coordenada L\* com a temperatura de queima.

Massas F15 a F20

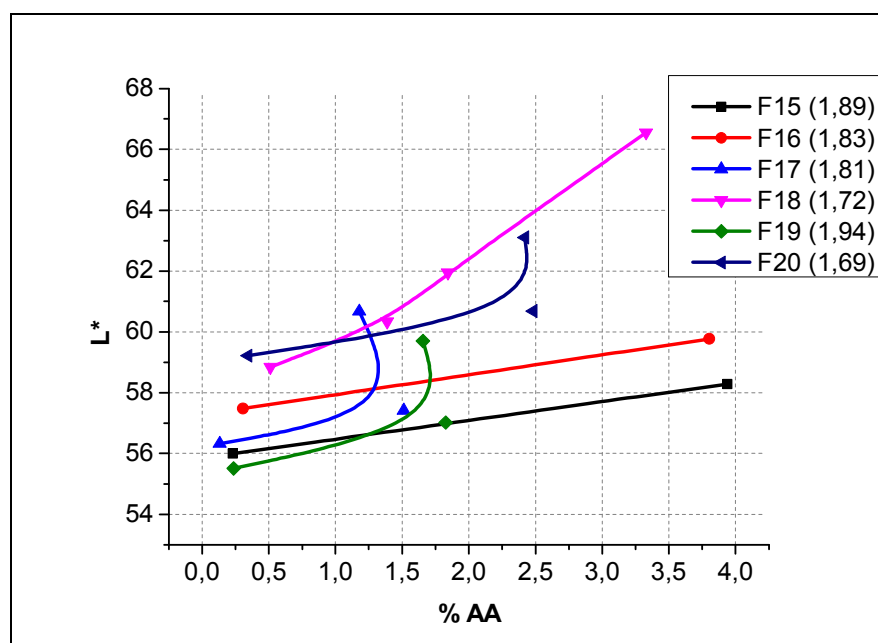


Figura 4. 6 Variação da coordenada L\* com a absorção de água.

Massas F15 a F20

Pelas figuras 4.1 e 4.2, as massas F01, F02 e F05 apresentaram valores em torno de 62 na coordenada L\* para os corpos de prova queimados

na temperatura de máxima densificação, com diferenças de tonalidade não visíveis para teores de ferro que vão de 1,55 a 1,81. F03 e F04 também apresentaram valores de  $L^*$  similares para distintos teores de ferro. Embora F03 tenha teor de ferro relativamente elevado, apresentou brancura expressiva, o que poderia estar relacionado com a maior temperatura de queima em relação às demais, no entanto, o mesmo não ocorre com a massa F01. Assim, nesse caso, não se podem fazer correlações com a temperatura de queima e cor obtida.

As setas indicadas na figura 4.3 apontam a temperatura de máxima densificação, acima da qual houve sobrequeima, o que pode ser observado a partir da diminuição da retração de queima na Tabela 4.9. O teor de ferro para as massas F07 a F10 permanecem praticamente constante enquanto observa-se variação considerável na coordenada  $L^*$ . Calculando-se o  $\Delta E$  entre F07 e F09 resulta em 3,7 e poder-se-ia atribuir a diferença de tonalidade às diferentes temperaturas de máxima densificação, no entanto, F09 e F10 queimadas à mesma temperatura também apresentaram diferenças de tonalidades visíveis com  $\Delta E$  igual a 3,7.

As massas F15 a F20, de um modo geral, quando comparadas entre si, obedecem à premissa de que o aumento no teor de ferro promove o escurecimento da peça, o que pode ser visualizado nas figuras 4.5 e 4.6.

Dentre todas as massas avaliadas, os maiores valores de  $L^*$  são observados em F03, F04 e F10, embora apresentem teores de ferro bastante distintos: 1,73, 1,45 e 1,34, respectivamente.

Nota-se ainda que massas queimadas a temperaturas mais elevadas (F01 a F05) resultaram em maiores valores na coordenada  $L^*$ , muito embora, algumas apresentaram teor de ferro relativamente elevado (F03 = 1,73% de  $Fe_2O_3$  e  $L^* = 65,3$  queimada a  $1240^\circ C$ ). Enquanto formulações com baixíssimo teor de ferro e sinterizadas a temperaturas não tão elevadas (F07 a F10) atingiram uma brancura não tão elevada quanto esperado devido ao seu reduzido teor de ferro (F09 = 1,35% de  $Fe_2O_3$  e  $L^* = 62,3$  queimada a  $1160^\circ C$ ). O cálculo da diferença de tonalidade entre as formulações F03 e F09 resulta em  $\Delta E = 4,0$ .

De um modo geral, observando-se a tendência nos gráficos, pode-se dizer que o aumento da temperatura de queima provoca diminuição nos valores de  $L^*$ , isto é, a peça torna-se cada vez mais escura.

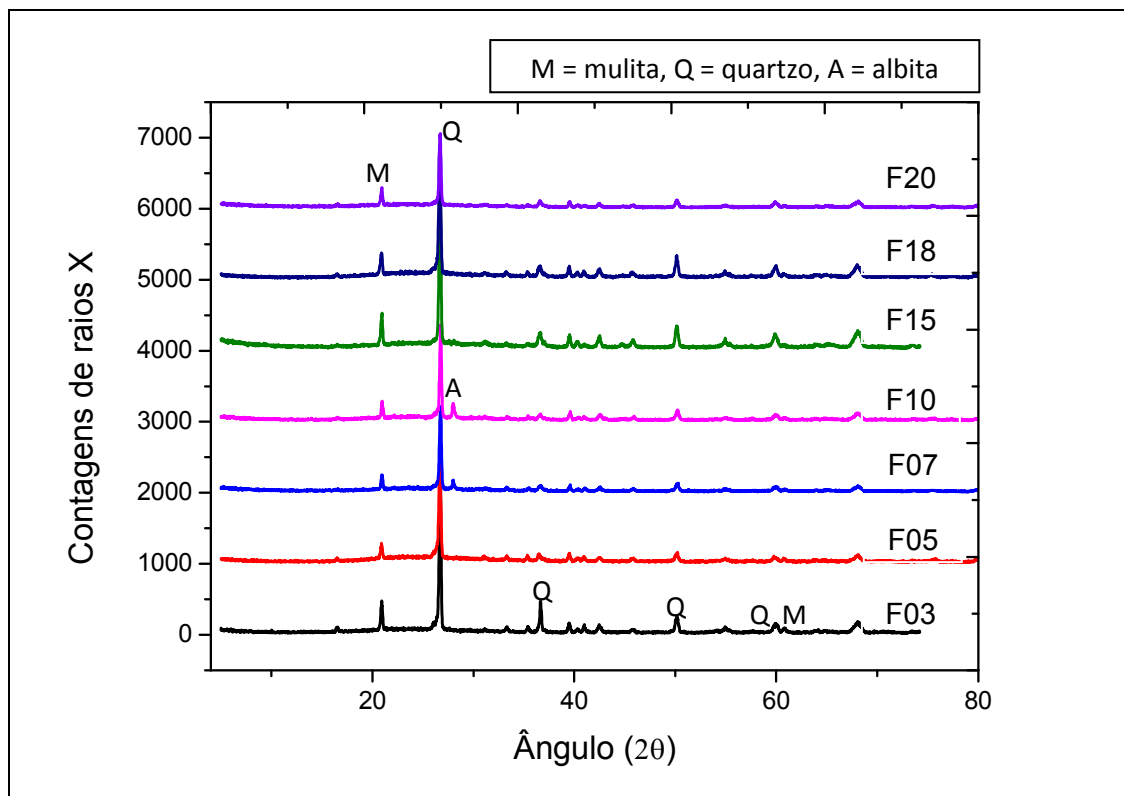


Figura 4. 7 Difratoograma das massas selecionadas

Para cada grupo das massas composto por similaridade entre as matérias-primas, foram selecionadas formulações queimadas em distintas temperaturas de máxima densificação para análise das fases formadas por meio de difração de raios X. Assim, dentre as formulações de F01 a F05, selecionou-se F03, queimada a 1240°C e F05, a 1220°C. Além dessas, as outras composições escolhidas foram as seguintes: F07, F10, F15, F18 e F20. Na Figura 4.7 estão apresentados os difratogramas das massas citadas.

Como era de se esperar, as fases encontradas foram quartzo e mulita, pois são as principais fases resultantes da queima de porcelanatos, embora a fase vítrea seja constituinte majoritário a mesma não é detectável por difração de raios X. As massas F07 e 10 apresentaram ainda a albita, tendo em vista

que, dentre as analisadas, foram as únicas que incluíam essa matéria-prima em sua composição.

Apesar das distintas temperaturas de máxima densificação entre as massas selecionadas, notou-se pouca variação entre as intensidades dos picos. F03, uma das massas mais claras, apresentou picos um pouco mais evidentes, porém, o mesmo ocorreu para F15 e F18, massas mais escuras.

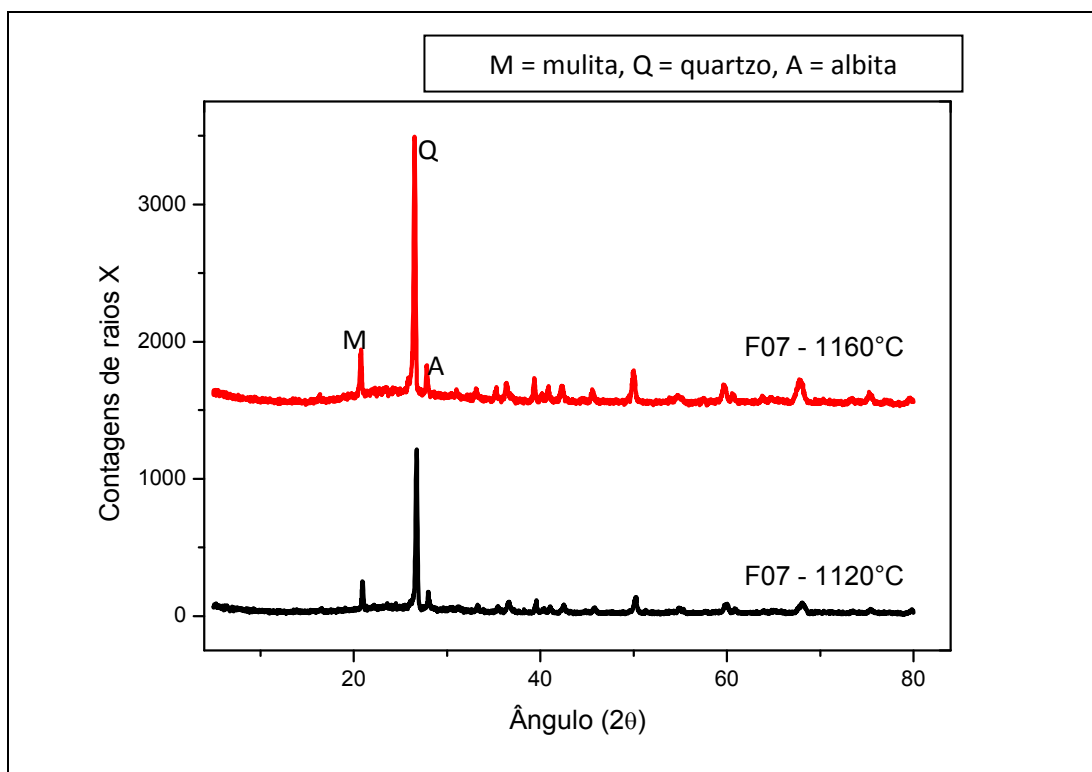


Figura 4. 8 Difratograma da formulação F07 queimada em diferentes temperaturas

Também se avaliou por difração de raios X a composição F07 queimada a 1160°C, temperatura na qual ocorreu sobrequeima, no intuito de investigar o aumento da coordenada  $L^*$  com o aumento da temperatura como se pode observar através da Tabela 4.11. O mesmo fato foi observado em F09 a 1160°C e 1180°C, no entanto a diferença de temperatura em F07 foi maior. O difratograma resultante está exposto na Figura 4.8, em que se comparam as

fases formadas na temperatura de máxima densificação (1120°C) e de sobrequeima da peça (1160°C).

Observando-se a intensidade dos picos nota-se que, embora não seja drástico, é visível um ligeiro aumento na amplitude dos picos de mulita, albita, bem como de quartzo à temperatura mais elevada. Uma possível explicação para o aumento de  $L^*$  nesse caso seria o desenvolvimento de fases facilitado pelo aumento da temperatura, porém não explica o pico de quartzo.

A técnica de difração de raios X possibilitou a identificação de fases formadas após a queima, no entanto, não é evidente a quantidade das mesmas pela intensidade dos picos, não sendo possível explicar diferenças de tonalidade por essa técnica.

Segundo a literatura, o principal fator responsável pelo escurecimento da cor é a presença dos íons cromóforos ferro e titânio, assim, as figuras 4.9 a 4.11 apresentam a influência desses elementos em conjunto e separadamente em relação à coordenada  $L^*$  para os corpos de prova que apresentaram valores de absorção de água inferiores a 0,5%.

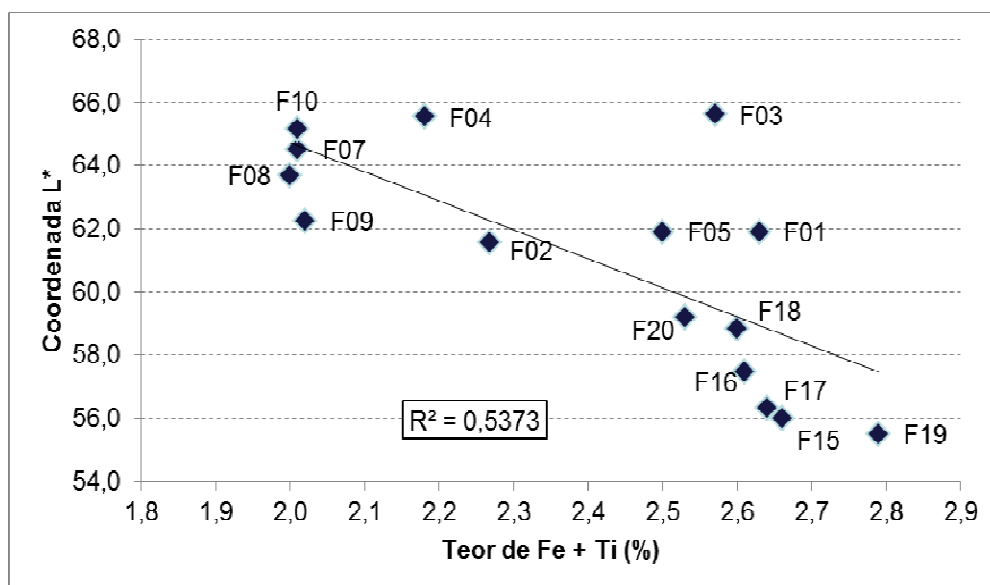


Figura 4. 9 Relação entre o teor de ferro e titânio e a coordenada  $L^*$

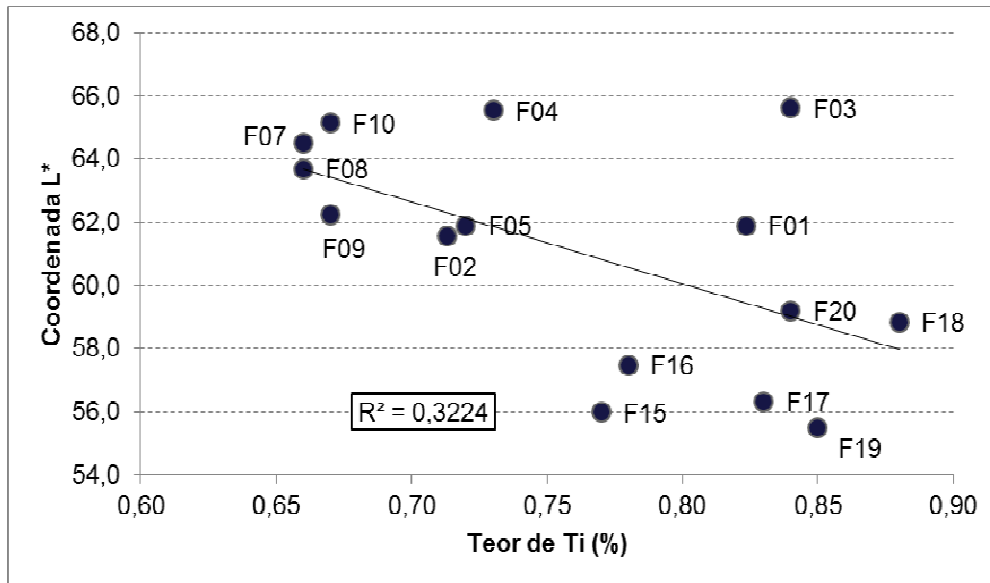


Figura 4. 10 Relação entre o teor de titânio e a coordenada L\*

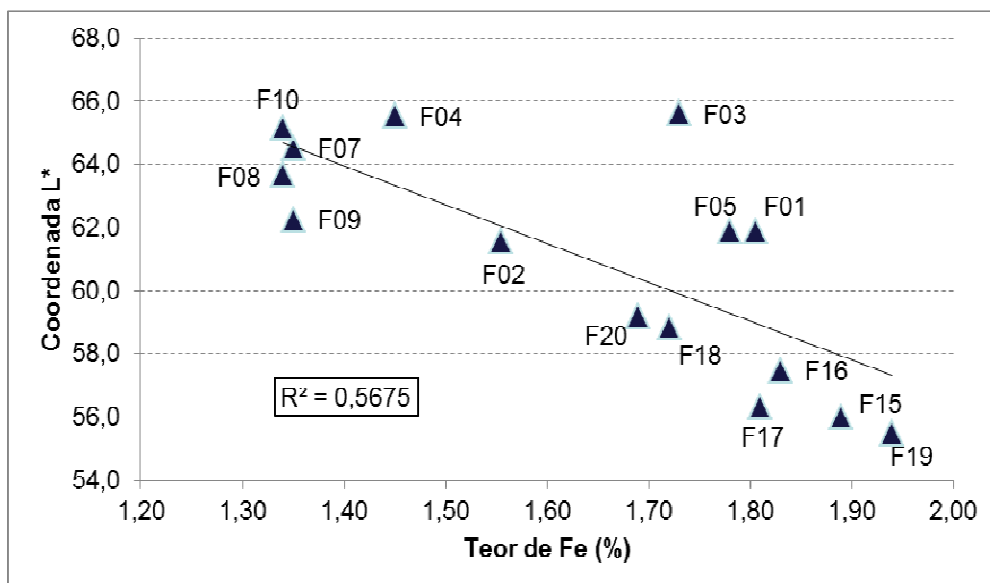


Figura 4. 11 Relação entre o teor de ferro e a coordenada L\*

Traçando uma linha de tendência sobre os pontos dos gráficos, percebe-se que a maior contribuição entre as variáveis analisadas para a diminuição da coordenada L\* é exercida pelo ferro, embora fique claro que há pontos isolados onde possivelmente outras interferências contribuam. Também é importante observar na figura que para uma estreita faixa no teor de ferro é possível encontrar diferenças significativas no valor de L\*. Assim, as massas

F07 a F10 que apresentam teores de ferro praticamente constantes, variaram o valor de coordenada  $L^*$  de 62,3 a 65,1 nas formulações F09 e F10 respectivamente ( $\Delta E = 3,7$ ). As maiores discrepâncias em tonalidade ocorrem entre as massas F01 e F17 ( $\Delta E = 7,7$ ) e entre F03 e F18 ( $\Delta E = 7,2$ ).

Baseando-se no teor de ferro podemos equiparar as massas do primeiro grupo F01, F03 e F05 com F16, F17, F18 e F20. Seria de se esperar que essas formulações apresentassem valores de coordenada  $L^*$  muito próximos, porém não é o que ocorre. Neste caso, não se pode dizer que a diminuição de  $L^*$  está relacionada com o aumento no teor de ferro. A principal diferença entre essas formulações está relacionada com as matérias-primas utilizadas, com maior quantidade do filito RIII nas massas do terceiro grupo, F15 a F20, além da inclusão da argila J8. Assim, é provável que o escurecimento da peça não seja tão influenciado pelo teor de ferro na massa quanto se acreditava, podendo estar mais relacionado com a natureza da matéria-prima utilizada, o que está além do objetivo desse trabalho.

Apontadas as diferenças, ainda é necessário restringir algumas condições no intuito de buscar identificar as principais variáveis que influenciam na tonalidade da peça. Nesse sentido, agruparam-se algumas das formulações de acordo com a correlação entre o teor de ferro e a coordenada  $L^*$  para um curto intervalo de temperatura de máxima densificação. Esses dados estão apresentados nas figuras 4.12 e 4.13.

Analisando as figuras e comparando as massas que apresentaram uma estreita faixa de variação entre diversas variáveis: teor de ferro, absorção de água e temperatura de queima, ainda foi possível encontrar diferenças nos valores de  $L^*$ .

Como exemplo, calculou-se a diferença de tonalidade entre as composições que se destacaram:

- F01 e F03:  $\Delta E = 3,7$
- F02 e F04:  $\Delta E = 4,0$
- F03 e F05:  $\Delta E = 4,0$
- F09 e F10:  $\Delta E = 3,7$

- F17 e F20:  $\Delta E = 3,0$

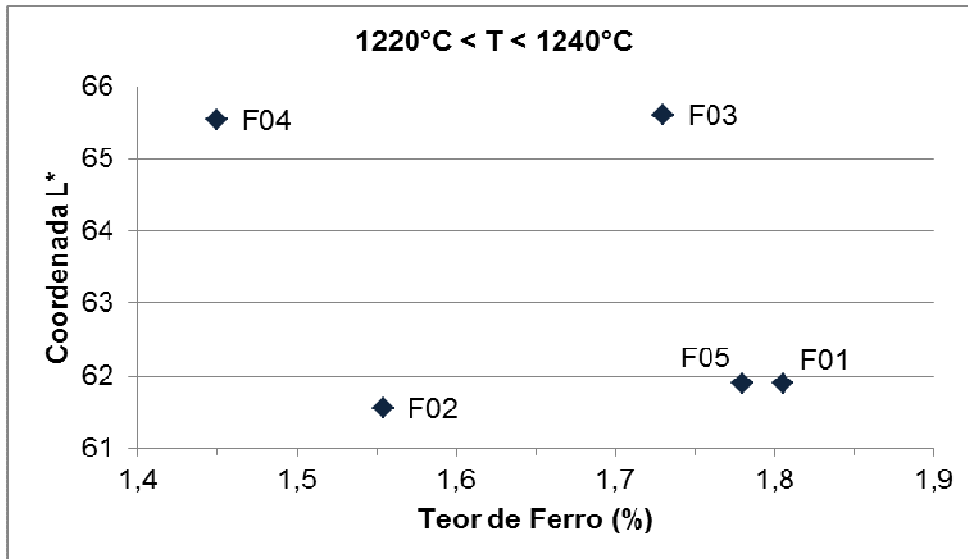


Figura 4. 12 Relação entre o teor de ferro e a coordenada L\* para um intervalo de temperatura de 1220 a 1240°C

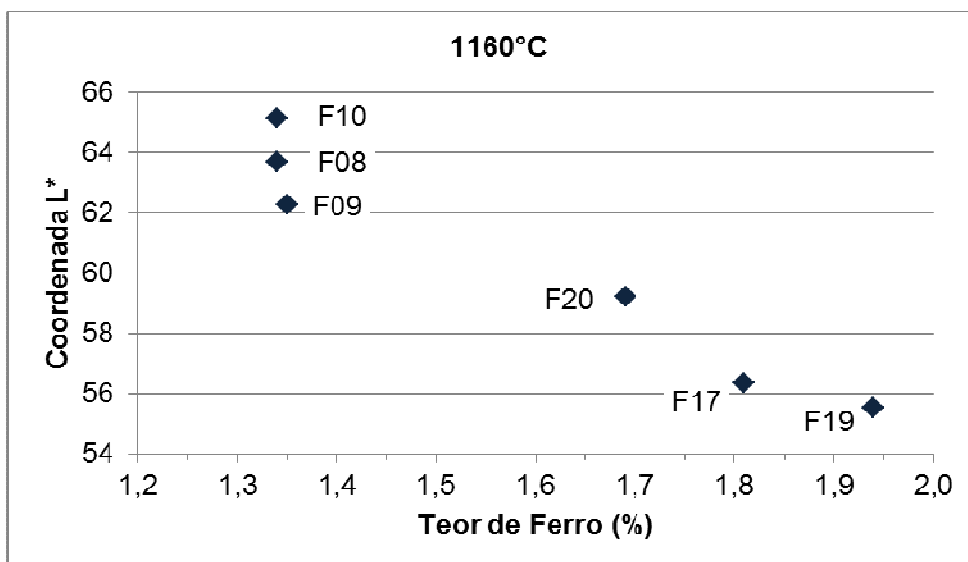


Figura 4. 13 Relação entre o teor de ferro e a coordenada L\* para a temperatura de 1160°C



## **4.2 CONCLUSÕES PARCIAIS – PARTE I**

A partir dos resultados obtidos nessa primeira etapa do trabalho a principal conclusão é que a influência do teor de ferro sobre a cor de queima não é tão significativa quanto esperada. Tendo em vista os resultados apresentados, principalmente através das formulações do primeiro (F01 a F05) e terceiro grupo (F15 a F20), ficou claro que o teor de ferro exerce influência na cor de queima, porém outras importantes variáveis podem interferir contribuindo para o escurecimento ou clareamento de peças quimadas. Além disso, considerando-se ambos os íons cromóforos presentes nas massas, o teor de ferro gera maior influência sobre a tonalidade em relação ao titânio e, embora haja uma tendência à diminuição da coordenada  $L^*$  devido ao incremento no conteúdo de ferro, ao se tentar fazer tal correlação (Figura 4.11), houve uma grande dispersão de valores.

Todas as amostras apresentaram diminuição da coordenada  $L^*$  com o aumento da temperatura. Em massas de porcelanato sabe-se que a fase vítrea é uma das principais fases formadas e sua quantidade aumenta conforme o aumento da temperatura. Desse modo, acredita-se que a fase vítrea tem grande influência sobre a cor de queima tendo em vista que a mesma representa grande parte da microestrutura final da peça.

## **4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES PARTE II: MÉTODOS PARA MINIMIZAR EFEITOS NEGATIVOS DA COR DE QUEIMA**

A apresentação dos resultados desta segunda etapa foi dividida em duas partes. Na primeira estão representadas a caracterização química e a definição das formulações. E na outra parte, a caracterização dos corpos de prova quanto aos ensaios definidos anteriormente.

### 4.3.1 Composições químicas e formulações

A Tabela 4.13 apresenta as matérias-primas selecionadas para a composição da massa típica de porcelanato (STD-C) e a massa com teor de ferro mais elevado (STD-E), bem como as proporções em que foram dosadas.

Tabela 4. 13 Matérias-primas utilizadas e porcentagens na composição das massas STD-C e STD-E

Matérias-primas	STD-C (%)	STD-E (%)
Argila EF-BCA	23,8	21,4
Argila Santa Luzia	17,1	15,4
Argila Vermelha	-	10,0
Filito RIII	28,8	25,9
Albita A/50	28,0	25,2
Dolomita	1,0	0,9
Talco TF	1,3	1,2

Tabela 4. 14 Composição química da argila vermelha e das formulações padrão clara e padrão escura

Óxidos	Argila Vermelha	STD-C	STD-E
P.F. (%)	4,02	-	-
SiO <sub>2</sub> (%)	67,68	71,51	71,41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	14,78	17,63	17,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	5,39	1,36	1,79
TiO <sub>2</sub> (%)	0,64	0,67	0,67
CaO (%)	0,47	1,49	1,39
MgO (%)	1,89	1,88	1,89
Na <sub>2</sub> O (%)	3,56	2,11	2,02
K <sub>2</sub> O (%)	1,19	2,32	2,46
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,06	-	0,01
BaO (%)	0,07	-	0,01

A argila vermelha utilizada na formulação STD-E foi encaminhada para realização da análise química e a partir dos resultados e das composições químicas anteriormente adquiridas pelo LaRC ou através do fornecedor, foi possível o cálculo da composição química das massas STD-C e STD-E. Todas essas composições estão apresentadas na Tabela 4.14.

O cálculo da composição química das massas STD-C e STD-E foi feito considerando-se o corpo de prova queimado, isto é, desconsiderou-se a porcentagem de perda ao fogo, visto que as medidas colorimétricas foram feitas após a sinterização.

De um modo geral, composições típicas de porcelanato esmaltado apresentam teores de ferro inferiores a 1,5% como mencionado anteriormente. As massas formuladas apresentam teores de óxidos muito semelhantes, exceto pela maior porcentagem em ferro da STD-E, cujo intuito foi escurecer a cor da peça após a queima.

Tabela 4. 15 Composições químicas das matérias-primas

<b>Óxidos</b>	<b>M</b>	<b>Q</b>	<b>A</b>	<b>K</b>	<b>Z</b>
P.F. (%)	0,25	0,06	0,41	12,40	0,68
SiO <sub>2</sub> (%)	52,41	99,47	0,02	46,73	33,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	44,73	0,18	98,70	37,69	2,53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,43	0,09	0,02	1,14	0,14
TiO <sub>2</sub> (%)	1,70	0,05	-	0,11	0,50
CaO (%)	0,03	-	-	0,02	0,04
MgO (%)	0,02	0,01	-	0,05	0,02
Na <sub>2</sub> O (%)	0,05	0,01	0,51	0,02	0,05
K <sub>2</sub> O (%)	0,15	0,03	-	1,55	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,04	-	-	0,07	0,09
ZrO <sub>2</sub> (%)	-	-	-	-	60,78
HfO <sub>2</sub> (%)	-	-	-	-	1,28
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	-	-	-	-	0,01

Tabela 4. 16 Composições químicas das fritas

Óxidos	FT	FM	FB
P.F. (%)	0,33	0,38	0,45
SiO <sub>2</sub> (%)	64,93	48,48	61,72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	8,47	6,11	6,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	-	0,45	0,40
TiO <sub>2</sub> (%)	0,08	-	-
CaO (%)	16,73	30,21	6,94
MgO (%)	1,15	1,56	2,36
Na <sub>2</sub> O (%)	1,28	0,74	3,17
K <sub>2</sub> O (%)	3,49	3,37	4,45
BaO (%)	0,82	-	-
ZrO <sub>2</sub> (%)	-	7,51	11,97
ZnO (%)	2,14	1,45	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,58	-	2,47

As Tabelas 4.15 e 4.16 apresentam as composições químicas das matérias-primas selecionadas para melhorar a cor de queima das peças, tais composições foram previamente adquiridas pelo fornecedor ou realizadas através do LaRC.

Como se pode observar, matérias-primas como quartzo e alumina são compostas por mais de 98% dos óxidos de silício e alumínio, respectivamente. Assim, os outros óxidos presentes pouco interferem na composição da formulação. Cabe destacar o fato de a mulita conter 1,70% em titânio. Com relação às fritas, as mesmas possuem composições bastante distintas como pode ser observado na Tabela 4.16.

Mulita, quartzo, alumina, alumina e quartzo 3:2, caulim e titânio também foram adicionados à massa padrão clara STD-C nas mesmas proporções em que foram adicionados à STD-E. A nomenclatura para essas formulações é: C – M, C – Q, C – A, C – QA, C – K e C – T respectivamente. As adições testadas juntamente com as formulações padrões clara e escura totalizaram 24 massas.

A natureza e porcentagens dos componentes adicionados à massa STD-E são apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4. 17 Composições das massas formuladas a partir da massa padrão escura STD-E

<b>Formulações (nome)</b>	<b>Composição</b>
E – M	95% STD-E + 5% M
E – Q	95% STD-E + 5% Q
E – A	95% STD-E + 5% A
E – QA	95% STD-E + 2%Q + 3%A
E – K	95% STD-E + 5% K
E – Z	99% STD-E + 1% Z
E – T	99% STD-E + 1% T
E – PV	99,98% STD-E + 0,02% PV
E – TPV	98,98% STD-E + 1% T + 0,02PV
E – TPA	98,98% STD-E + 1% T + 0,02PA
E – FT	99% STD-E + 1% FT
E – FM1	99% STD-E + 1% FM
E – FB1	99% STD-E + 1% FB
E – FT5	95% STD-E + 5% FT
E – FM5	95% STD-E + 5% FM
E – FB5	95% STD-E + 5% FB

A partir das proporções definidas para as formulações e das análises químicas das matérias-primas, foi possível calcular as composições químicas de boa parte das formulações analisadas, as quais estão apresentadas nas Tabelas 4.18 a 4.20.

Tabela 4. 18 Composições químicas de STD-E com distintas matérias-primas

Óxidos	E – M	E – Q	E – A	E – QA	E – K	E – Z
SiO <sub>2</sub> (%)	70,42	72,88	67,67	69,16	70,57	71,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	18,84	16,50	21,68	20,20	18,59	17,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,72	1,70	1,70	1,70	1,77	1,77
TiO <sub>2</sub> (%)	0,73	0,64	0,64	0,64	0,65	0,67
CaO (%)	1,32	1,31	1,31	1,31	1,32	1,37
MgO (%)	1,79	1,79	1,79	1,79	1,80	1,87
Na <sub>2</sub> O (%)	1,92	1,92	1,94	1,93	1,93	2,00
K <sub>2</sub> O (%)	2,34	2,33	2,33	2,33	2,43	2,43
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,01	0,01	0,01	-	-	0,01
BaO (%)	0,01	0,01	0,01	-	-	0,01
ZrO <sub>2</sub> (%)	-	-	-	-	-	0,64
HfO <sub>2</sub> (%)	-	-	-	-	-	0,01

Tabela 4. 19 Composições químicas de STD-E com 1 e 5% de fritas

Óxidos	E – FT1	E – FM1	E – FB1	E – FT5	E – FM5	E – FB5
SiO <sub>2</sub> (%)	71,34	71,17	71,31	71,08	70,22	70,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	17,31	17,29	17,29	16,94	16,82	16,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,77	1,78	1,78	1,70	1,72	1,72
TiO <sub>2</sub> (%)	0,67	0,67	0,67	0,64	0,64	0,64
CaO (%)	1,55	1,69	1,44	2,19	2,90	1,68
MgO (%)	1,88	1,88	1,89	1,85	1,87	1,91
Na <sub>2</sub> O (%)	2,01	2,01	2,03	1,98	1,95	2,08
K <sub>2</sub> O (%)	2,47	2,47	2,48	2,51	2,51	2,57
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-
BaO (%)	0,02	0,01	0,01	0,05	0,01	0,01
ZrO <sub>2</sub> (%)	-	0,08	0,13	-	0,39	0,63
HfO <sub>2</sub> (%)	0,01	-	-	0,01	-	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,01	-	0,03	0,03	-	-
ZnO (%)	0,02	0,02	-	0,11	0,08	-

Tabela 4. 20 Composições químicas das massas STD-C adicionadas de diferentes matérias-primas

Óxidos	C – M	C – Q	C – A	C – QA
SiO <sub>2</sub> (%)	70,51	72,98	67,76	69,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	19,06	16,71	21,90	20,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,31	1,29	1,29	1,29
TiO <sub>2</sub> (%)	0,73	0,64	0,64	0,64
CaO (%)	1,41	1,41	1,41	1,41
MgO (%)	1,78	1,78	1,78	1,78
Na <sub>2</sub> O (%)	2,00	2,00	2,03	2,02
K <sub>2</sub> O (%)	2,21	2,20	2,20	2,20

As composições das formulações são muito similares entre si, o que permitiu uma boa comparação entre elas. A adição de 5% de qualquer matéria-prima às massas padrões implicou em uma diminuição no teor de ferro de aproximadamente 0,08%, e a adição de apenas 1% resultou em alterações pouco expressivas. As formulações que incluíram titânio e os pigmentos verde e anil não estão apresentadas nas tabelas, pois não foi possível obter a composição química dessas matérias-primas.

#### 4.3.2 Ensaio tecnológico: caracterização dos corpos de prova

Com relação à densidade aparente dos corpos de prova a verde procurou-se mantê-la constante para todas as composições de modo que os mesmos apresentassem a mesma porosidade inicial, não constituindo assim uma fonte de erro. Desse modo, as densidades apresentaram valores que variaram entre 1,80 a no máximo 1,86 g/cm<sup>3</sup>.

A diferença de tonalidade ( $\Delta E$ ) entre as massas padrões resultou em 7,5, ou seja, a adição de 10% de argila vermelha em STD-C teve ação visível. Os valores de absorção de água, as temperaturas de queima, as coordenadas

colorimétricas obtidas a partir dos corpos de prova queimados, bem como a variação de tonalidade ( $\Delta E$ ) em relação à amostra padrão estão apresentados na Tabela 4.21 para a STD-E e 4.22 para a STD-C.

Tabela 4. 21 Resultado da caracterização dos corpos de prova das formulações em que as matérias-primas foram adicionadas à STD – E

Amostra	T (°C)	AA (%)	L*	a*	b*	$\Delta E$
STD-E	1180	0,06 ± 0,01	55,6	3,2	10,8	
E-M	1180	0,11 ± 0,05	57,8	3,1	10,0	2,3
E-Q	1180	0,11 ± 0,08	56,7	2,8	10,4	1,2
E-A	1180	0,11 ± 0,06	56,6	3,1	10,4	1,1
E-QA	1180	0,20 ± 0,08	60,2	2,5	10,4	4,6
E-K	1180	0,06 ± 0,01	57,3	2,9	10,1	1,8
E-Z	1180	0,12 ± 0,07	58,1	2,8	10,7	2,5
E-T	1180	0,11 ± 0,04	57,6	2,6	14,9	4,7
E-PV	1180	0,13 ± 0,02	55,8	2,4	10,2	1,0
E-TPV	1180	0,06 ± 0,05	57,2	2,3	14,5	4,2
E-TPA	1180	0,08 ± 0,03	57,8	2,2	14,3	4,3
E-FT5	1180	0,00 ± 0,00	57,0	3,2	11,6	1,7
E-FM5	1180	0,00 ± 0,00	61,2	2,8	13,8	6,4
E-FB5	1180	0,00 ± 0,00	60,8	2,8	12,4	5,5
E-FT5	1140	0,09 ± 0,04	53,8	5,7	11,7	3,2
E-FM5	1140	0,14 ± 0,09	55,0	5,3	11,7	2,3
E-FB5	1140	0,11 ± 0,07	54,8	5,0	11,1	2,0
E-FT1	1180	0,02 ± 0,02	56,4	3,1	10,7	0,8
E-FM1	1180	0,01 ± 0,01	56,2	3,3	11,3	0,8
E-FB1	1180	0,00 ± 0,00	57,9	2,7	11,8	2,6

Alguns dos resultados de diferenças de tonalidades devem ser destacados. Apesar do alto valor de  $\Delta E$  para E-T, E-TPV e E-TPA, bem como para C-T, não se pode dizer que a adição das respectivas matérias-primas nessas composições contribuiu para a melhoria da cor. O titânio, embora tenha



contribuído com o clareamento e diminuição do tom vermelho da peça, a coloração amarelada se sobrepôs, o que pode ser observado pelo grande incremento no valor de  $b^*$ .

Tabela 4. 22 Resultado da caracterização dos corpos de prova das formulações em que as matérias-primas foram adicionadas à STD – C

Amostra	T (°C)	AA	L*	a*	b*	$\Delta E$
STD-C	1180	0,20 ± 0,11	63,0	2,1	11,8	
C-M	1180	0,34 ± 0,12	66,5	2,2	11,5	3,6
C-Q	1180	0,05 ± 0,03	63,5	1,3	10,6	1,5
C-A	1180	0,13 ± 0,06	68,2	0,8	10,1	5,7
C-QA	1180	0,17 ± 0,08	66,9	1,0	10,3	4,3
C-K	1180	0,20 ± 0,15	64,4	1,8	10,9	1,7
C-T	1180	0,11 ± 0,02	64,2	1,4	14,5	3,0

Além disso, observou-se que a melhoria da cor promovida pelos distintos componentes agiu aproximadamente nas mesmas proporções para as duas massas de referência, a clara e a escura. Porém, a alumina sozinha foi muito efetiva na massa padrão clara através da composição C-A, já em STD-E não foi tão eficiente quanto sua associação com quartzo através da massa E-QA. A ligeira diminuição no teor de ferro, bem como o favorecimento de formação de fases opacificantes podem ter contribuído para tal efeito.

As amostras em que foram adicionadas 5% das fritas à STD-E e queimadas a 1180°C apresentaram deformação devido à diminuição da temperatura em que se iniciou a formação de fase líquida. Neste caso, a máxima temperatura de queima suficiente para atingir absorção de água inferior a 0,5% foi de 1140°C, isso provocou uma diminuição no valor de  $L^*$  a valores inferiores mesmo à massa STD-E, sendo assim, o  $\Delta E$  calculado denota prejuízo para a cor de queima ficando clara a influência da diminuição da temperatura. A formação de fases líquidas a temperaturas inferiores em relação às demais amostras pode ter impedido a formação de fases cristalinas

normalmente desenvolvidas a temperaturas maiores, tendo em vista que as peças queimadas a 1180°C, embora sobrequeimadas, apresentaram melhora na coloração.

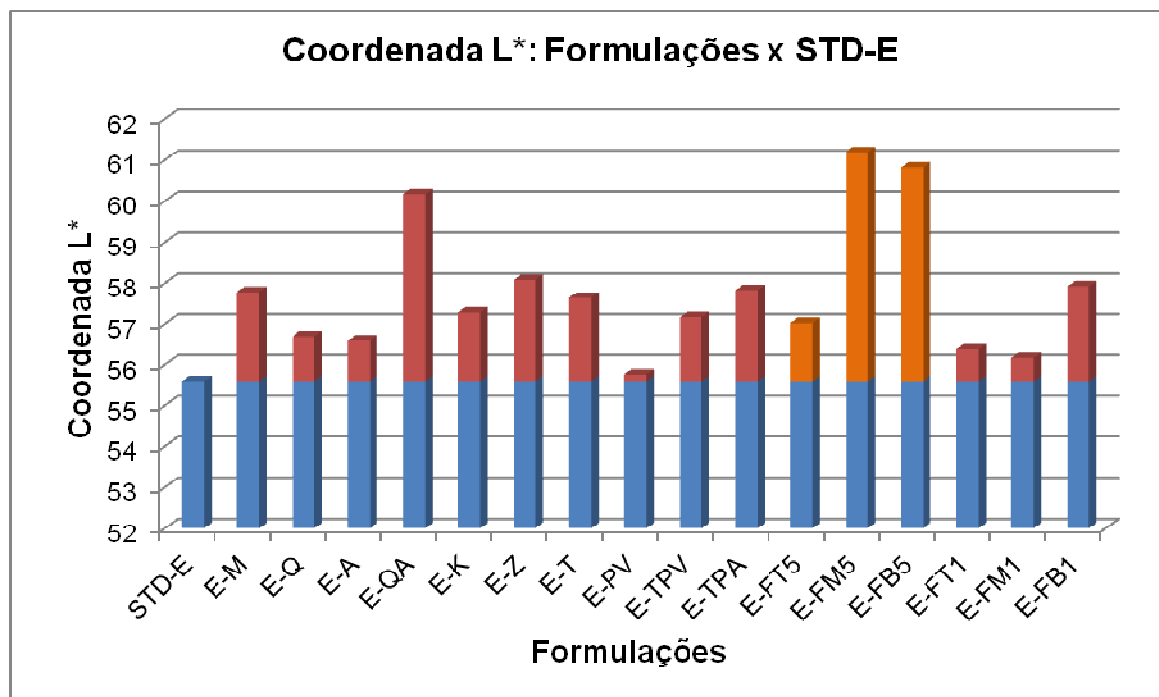


Figura 4. 14 Aumento da coordenada L\* em relação à amostra padrão escura STD-E por meio da adição de várias matérias-primas para peças queimadas a 1180°C

As figuras 4.14 e 4.15 mostram o clareamento da peça, isto é, o aumento da coordenada L\* proporcionado pela adição de distintos componentes às massas STD-E e STD-C, respectivamente, somente para os corpos de prova queimados a 1180°C.

As formulações com 5% das fritas (E-FT5, E-FM5 e E-FB5) estão destacadas em laranja, pois, apesar de terem proporcionado melhora significativa na cor, não mantiveram a integridade dos corpos de prova.

Em todos os casos podemos dizer que a incorporação de cada componente selecionado contribuiu para o aumento de L\* para os corpos de prova queimados à mesma temperatura.

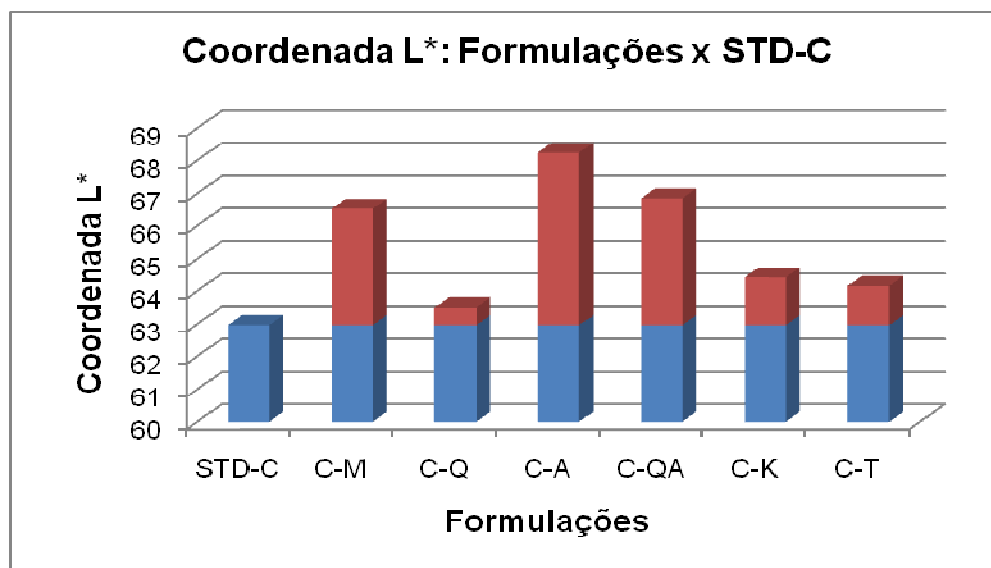


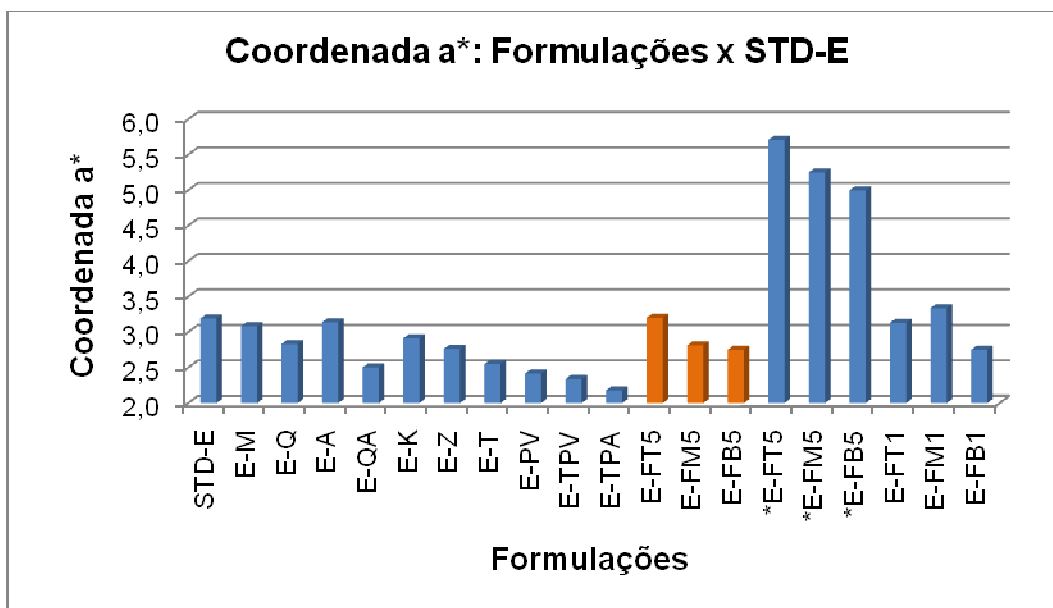
Figura 4. 15 Aumento da coordenada L\* em relação à amostra padrão clara STD-C por meio da adição de várias matérias-primas para peças queimadas a 1180°C.

Dentre as matérias-primas adicionadas à STD-E, e desconsiderando os corpos de prova sobrequeimados, a mais efetiva foi a incorporação de alumina e quartzo na proporção de 3:2. Quartzo e alumina isolados não promoveram aumento da coordenada L\* tão expressiva quanto à associação de ambos. Já no caso da massa padrão clara, a incorporação de alumina foi a que apresentou melhor contribuição para aumento de L\*.

As outras coordenadas colorimétricas  $a^*$  e  $b^*$  são apresentadas nas figuras 4.16 a 4.19. As massas E-FT5, E-FM5 e E-FB5 estão representadas tanto para os corpos de prova deformados queimados a 1180°C (destacados em laranja) e para os queimados a 1140°C.

A diminuição da coordenada  $a^*$  denota diminuição da tonalidade avermelhada e é o que se espera para uma melhoria da cor de queima. Assim, a adição das matérias-primas, de modo geral, foi positiva, principalmente nas massas em que os pigmentos estão presentes e em E-QA.

No que diz respeito à STD-C, apenas a mulita contribuiu negativamente, porém esse fato não surtiu efeito no computo geral de  $\Delta E$ .



\* corpos de prova queimados a 1140°C

Figura 4. 16 Variação da coordenada a\* em relação à amostra padrão escura STD-E por meio da adição de várias matérias-primas

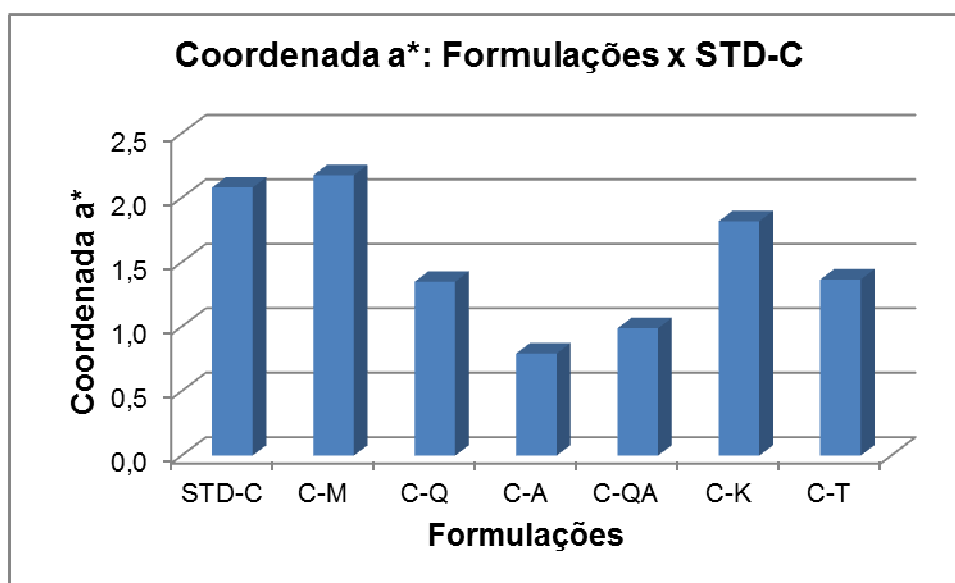


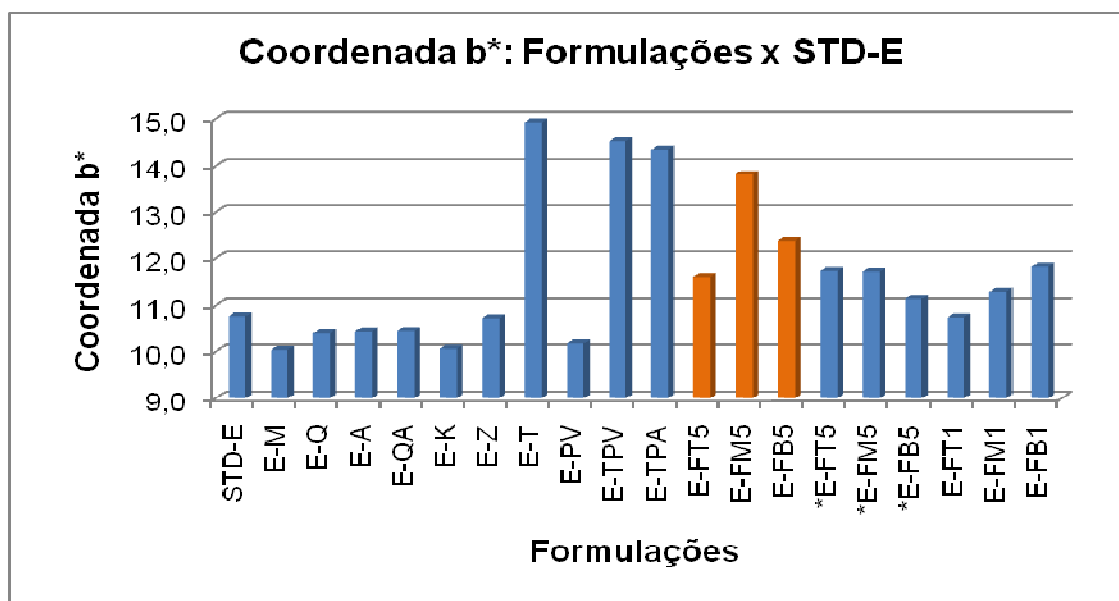
Figura 4. 17 Variação da coordenada a\* em relação à amostra padrão escura STD-C por meio da adição de várias matérias-primas

Como pode ser observado na Figura 4.16, em alguns casos a adição de fritas provocou avermelhamento. Destaca-se ainda o efeito drástico da diminuição da temperatura para as formulações E-FT5, E-FM5 e E-FB5, em

que o aumento significativo da coordenada  $a^*$  resultou em uma coloração bastante avermelhada.

Não é objetivo deste trabalho identificar os mecanismos que levaram a esse resultado, mas para uma possível explicação podemos dizer que, como estudado pela literatura, o ferro sofre redução com o aumento da temperatura do forno e conseqüente diminuição da disponibilidade de oxigênio transformando-se de hematita (vermelha) a magnetita (preta) [3]. Assim, uma diminuição da temperatura de queima pode ter privilegiado o desenvolvimento de hematita deixando a massa mais avermelhada.

As Figuras 4.18 e 4.19 apresentam o efeito da adição dos diferentes componentes nas formulações de referência sobre a coordenada  $b^*$ .



\* corpos de prova queimados a 1140°C

Figura 4. 18 Variação da coordenada  $b^*$  em relação à amostra padrão escura STD-E por meio da adição de várias matérias-primas

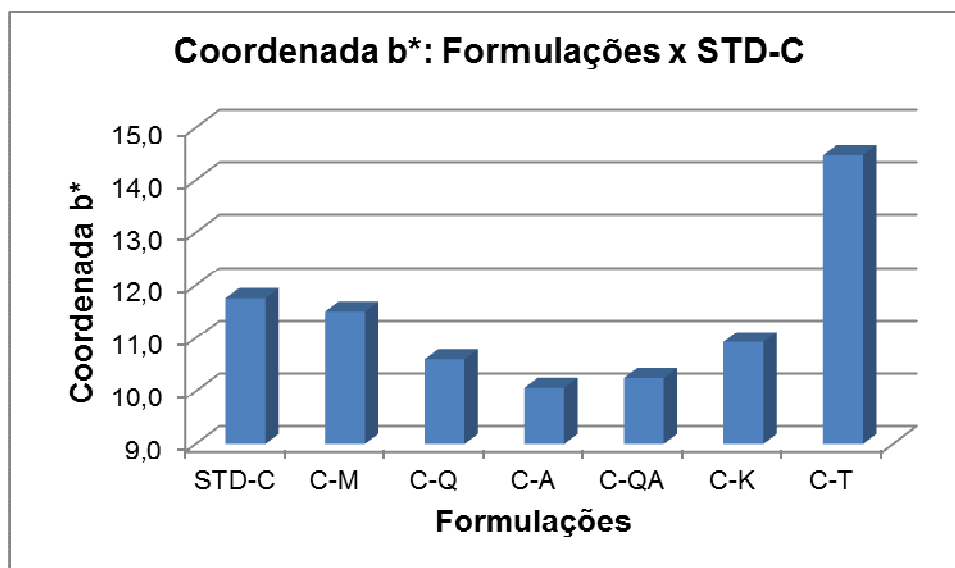


Figura 4. 19 Variação da coordenada b\* em relação à amostra padrão clara STD-C por meio da adição de várias matérias-primas

A diminuição da temperatura de queima, além do efeito sobre a coordenada a\*, também provocou consequências para a coordenada b\*. Em quaisquer proporções a adição de fritas proporcionou aumento no tom amarelo das peças. Muito embora a inclusão dos pigmentos tenha diminuído a\*, quando associados ao titânio e o titânio sozinho, incrementaram drasticamente o valor de b\*, sobrepondo os efeitos positivos resultados em L\* e a\*.

Dentre as adições dos componentes para melhoria da tonalidade de STD-E a mais efetiva foi da alumina juntamente com quartzo através da massa E-QA. A fração de cada componente foi intencionalmente dosada nas mesmas proporções dos óxidos de alumínio e silício na mulita. As formulações STD-E, E-M, E-A e E-QA foram então selecionadas para análise das fases desenvolvidas por meio de difração de raios X e está mostrada na figura 4.20.

Os difratogramas são muito semelhantes entre si, não sendo possível distinguir entre as massas que fatores possam ter contribuído para a melhoria da cor por meio das fases formadas, bem como intensidade dos picos. A utilização de uma mesma massa base (STD-E) para adição de no máximo 5% de matéria-prima resultou em composições quimicamente e mineralogicamente muito semelhantes, além disso, todas foram queimadas à mesma temperatura.

Esses fatores respondem a semelhança entre os difratogramas, os quais, desse modo, não contribuem na explicação de diferenças de tonalidades.

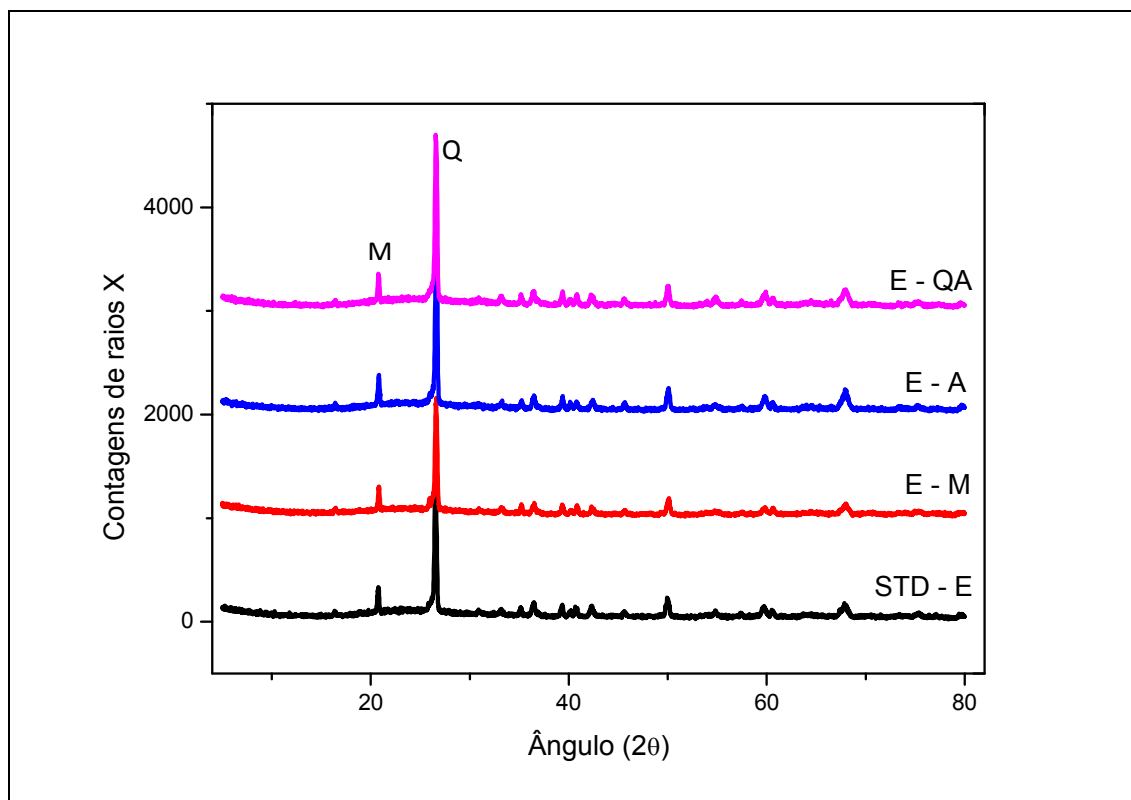


Figura 4. 20 Difratograma das formulações selecionadas

#### 4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS – PARTE II

A partir dos resultados obtidos na segunda etapa do trabalho, podemos dizer que o método utilizado no intuito de melhoria da cor de queima contribuiu para modificar a cor para tons mais claros e pode ser facilmente aplicado na prática industrial. No entanto, qualquer componente a ser adicionado deve ser previamente estudado, pois alguns podem ser prejudiciais.

Acredita-se que muitas das matérias-primas adicionadas possam ser utilizadas em proporções diferentes e adequadas para outros casos e massas

de distintas composições, além da possibilidade de serem analisadas em associação com outros componentes de fácil disponibilidade e baixo custo, ajustando-se o que for mais conveniente.

Também é possível concluir que ajustes que envolvam diminuição da temperatura de queima podem implicar em escurecimento da peça.



## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES FINAIS

Foi possível concluir que algumas medidas para minimizar o efeito negativo da cor de queima são viáveis permitindo mudanças positivas na tonalidade de peças de porcelanato esmaltado. Mesmo ganhos discretos na coordenada  $L^*$  podem contribuir para a viabilização do uso de matérias-primas com teores de íons cromóforos relativamente elevados na fabricação de porcelanatos esmaltados sem o comprometimento do valor agregado devido à cor de queima.

Além disso, viu-se que mesmo apresentando teores de ferro maiores que normalmente encontrado, algumas massas apresentaram coloração bastante satisfatória para essa tipologia de produto. Ao se tentar correlacionar o aumento no teor de ferro com diminuição da coordenada  $L^*$ , houve grande espalhamento de valores, não sendo este fator tão decisivo para o escurecimento da peça quanto esperado devido à revisão bibliográfica, o que nos leva a concluir que outras importantes variáveis interferem na cor de queima. Nesse sentido, cabe salientar que a interação entre as matérias-primas utilizadas, sua composição química e mineralógica, presença de impurezas entre outros fatores, governam a sinterização influenciando na temperatura de densificação, viscosidade e quantidade da fase líquida. Em conjunto, todos esses fatores interferem no desenvolvimento da tonalidade da peça. Embora não tenha sido propósito deste trabalho detalhar a complexidade dessas reações, foi possível contribuir em alguns aspectos:

- No processo de sinterização, até que se atinja a máxima densificação, ocorre diminuição da coordenada  $L^*$  devido à formação de fase vítrea;
- Se for possível a diminuição da temperatura de máxima densificação para uma determinada massa, também ocorre escurecimento da peça devido a não formação de fases desenvolvidas a temperaturas mais elevadas, formação de hematita em detrimento de magnetita;

- Ao se tomar medidas no intuito de melhorar a cor de queima, é necessário estudo prévio ajustando-se as necessidades e possibilidades de cada caso.

## **CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Sugere-se como trabalho futuros o estudo da natureza das matérias-primas na cor de queima de massas porcelânicas bem como os resultados de distintas fontes de ferro para massas de porcelanato esmaltado.



## CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SILVA, M. C. F.; PIZZALOTO, N. D. A viabilidade econômica de empreendimentos no setor da construção civil: estudo de caso dos revestimentos cerâmicos. **Revista Eletrônica Sistema & Gestão**, v. 6, n. 1, p. 20-41. Jan. a Abr. 2011. Disponível em: <http://www.uff.br/sg/index.php/sg/article/viewFile/V6N1A2/V6N1A2>. Acesso em 30/05/2011.
- [2] GORINI, A. P. F.; Correa, A. F. **Cerâmica Para Revestimentos**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 10, p. 201-252, Set. 1999. Disponível em: [http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set1005.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set1005.pdf). Acesso em 30/05/2011
- [3] BARBA, et al. **Materias Primas Para La Fabricación de Soportes de Baldosas Cerâmicas**. Instituto de Tecnologia Cerâmica – AICE, 1a Edición, Castellón, España, 1997, 291 p.
- [4] MORETO, A. L. R.; VASCONCELLOS, E. M. G.; REIS NETO, J. M. Caracterização faciológica do Filito Branco da Região de Itapeva-SP. **Boletim Paranaense de Geociências**, N. 62-63, p. 7-21, 2008. Editora UFPR.
- [5] BOSCHI, A. O. et al. Panorama e perspectiva da Indústria de Revestimento Cerâmico no Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 15, p. 3, Maio a Jun. 2010.
- [6] **Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos – ANFACER**. Disponível em: <http://www.anfacer.org.br>. Acesso em 27/06/2011.
- [7] RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. A atual expansão da produção de grês procelanato como passo prévio para a produção de revestimentos cerâmicos maciços. **Cerâmica Industrial**. v. 6, n. 4, 2001.

- [8] OLIVEIRA, A. P. N. Gres Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos. **Cerâmica Industrial**, v. 3, p. 3, Maio a Jun. 1998.
- [9] MOTTA, J. F. M. et al. Raw materials for porcelainized stoneware tiles ceramic bodies in Brazil. **Tile&Brick International**, v. 18, n. 6, p. 358-361, 2002.
- [10] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15463**: Placas cerâmicas para revestimento: porcelanato. São Paulo, 2007.
- [11] MOTTA, J. F. et al. As matérias primas cerâmicas. Parte II: os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 1, p. 33-40. 2002.
- [12] BIFFI, G. **Il Gres Porcellanato: Manuale de Fabbricazione e Tecniche di Impiego**, Faenza, Italy: Faenza Editrice, p. 221, 1997
- [13] SANTOS, P. S. **Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras**. Vol.1: Fundamentos. Editora Edgard Blucher, São Paulo, SP, 1975, 340 p.
- [14] WORRAL, W. E. C. **Their nature, origin and general properties**. London, England: MacLaren and Sons, p. 128,1968.
- [15] ABREU, S. F. **Recursos minerais do Brasil**. Vol. 1. Editora Edgard Blucher, São Paulo, SP, 1973, 324 p.
- [16] CAPUTO, H. P. **Mecânica dos solos e suas aplicações**. Vol.1, 2ª Ed. Editora Livro Técnico SA, Rio de Janeiro, RJ, 1969, 215 p.

[17] SANTOS, L. R. et al. Avaliação de Caulim Sedimentar do Estado do Pará como Matéria-Prima para o Setor Cerâmico. Parte I. Caracterização Físico-Química. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 5-6, Set./Dez. 2010.

[18] ZHOU, M.; OEL, H.J. Effects of iron on the “whiteness” of porcelain, particularly in case of dry preparation. **Ceramic Forum International**, v. 69, n. 10, p. 391-396, 1992.

[19] NORTON, F. H. **Cerâmica Fina: Tecnología y Aplicaciones**. Ediciones Omega, S. A. Barcelona. 1975. 505 p.

[20] BEDONI, G.; CARBONCHI, C.; DANASINO P. Feldspar and feldspatic sands for porcelain stoneware. **Cer. Acta**, 11, n. 5-6, p. 33-43, 1999.

[21] MORETO, A.L.R. **Caracterização química, mineralógica e tecnológica dos filitos da região de Itapeva-SP empregados na indústria cerâmica**. 2006, 96 f. Dissertação de Mestrado, Curitiba.

[22] ANGELERI, F.B. et al. Características físico-químicas e tecnológicas de materiais cerâmicos designados usualmente por filitos. **Cerâmica**, v. 6, n. 22, p. 2-15, 1960.

[23] DE NONI JR., A. et al. Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile. **Journal of the European Ceramic Society**, 28, p. 2629-2637, 2008.

[24] ALARCÓN, J.; GUILLEM, C.; GUILLEM, M.C. Action of calcium carbonate as mineralizer of porcelain bodies for casting. **Interceram**, v. 33, n. 4, p. 37-39, 1984.

[25] BIASINI, V. et al. Effect of talc and chlorite on sintering and technological behavior of porcelain stoneware tiles. **Silicates Industrials**, v. 68, n. 5-6, p. 67-72, 2003.

[26] BERTONI, A. et al. White bentonite from Patagonia in porcelain tile bodies. **Ceramic World Review**. v. 14, n. 58, p. 216-221, 2004.

[27] BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. New York: Taylor & Francis, c2003. 603 p. (Series in Materials Science and Engineering). ISBN 0-7503-0902-4.

[28] ALVES, H. J. et al. Análise do Consumo de Energia Térmica no Setor Brasileiro de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**. V. 15, N. 4, Jul./Ago. 2010.

[29] HECK, C. Gres Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v.1, n. 4-5. Ago./Dez. 1996.

[30] SÁNCHEZ, E. et al. Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. **Ceramics International**. v. 36, p. 831-845, Apr. 2010.

[31] BIFFI, G. **Porcelain Stoneware**. 1a ed. Faenza, Itália: Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., 1999.

[32] SÁNCHEZ, E. et al. Porcelain tile composition: effect on phase formation and end products. **American Ceramic Society bulletin**. v. 80, n. 6, p. 43-49, 2001.

[33] MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, p. 1599–1607. 2010. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.002



[34] IQBAL, Y.; LEE, W. E. Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain. **Journal of the American Ceramic Society**. May 2000.

[35] REED, J. S. **Introduction to the principles of ceramic processing**. Editor John Wiley, New York, 1988, 486 p.

[36] ZANELLI, C. The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 3251–3260. 2011. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.020

[37] LEE, W. E. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**. p. 465-471. 2008. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.009.

[38] ROMERO, M.; MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. **Journal of the European Ceramic Society**, p. 1647–1652. 2006. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.235

[39] KOMARNENI, S.; SCHNEIDER, H. **Mullite**. John Wiley, 1st Edition, Penn State University, USA 2006. 509 p.

[40] CHAUDHURI, S. P. Crystallization of Glass of the System  $K_2O(Na_2O) - Al_2O_3 - SiO_2$ . **Ceramics International**, v. 8, n. 1. 1982.

[41] SCHNEIDER, H.; RAGER, H. Iron incorporation in mullite. **Ceramics International**, p. 117 – 119. 1986.

[42] EPPLER, R.A.; EPPLER D.R. **Glazes and glass coatings**. The American Ceramic Society, 1st Edition, Ohio, USA, 2000. 332 p.

[43] CALLISTER JR, William D., **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. [Materials science and engineering: an introduction]. Sérgio Murilo Stamile Soares (Trad.). 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.

[44] CABRELON, M. D. **Estudo de Reação de Formação do Pigmento Cerâmico Azul ( $V\text{-ZrSiO}_4$ ) A Partir De  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  E  $\text{V}_2\text{O}_5$** . 2005, 141 p. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP.

[45] RENAU, R. A. **Pastas y vidriados en La Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerâmicos**. Faenza Editrice Ibérica, S. L. 1994. 251 p.

[46] MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 4, p. 1-6, Jan. a Dez. 1999.

[47] PEREZ, E.A. **Apuntes de esmaltes y colores cerâmicos**. Generalitat Valenciana, 1a Edición, Castellón, España, 1984, 107 p.

[48] PETERSOHN, B. Reduction and Reoxidation Colours of Heavy Clay Products in Fast Firing. **Ceramic Forum International**. n 9, p. 486-489, 1996.

[49] NAVARRO, J. M. **El Vidrio**. 3<sup>a</sup> ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Sociedad Española de Cerámica y vidrio, 2003. 684p.