

## INFLUÊNCIA DOS TIPOS DE MATÉRIAS-PRIMAS E DAS CONDIÇÕES DE QUEIMA NA COR DO SUPORTE CERÂMICO

**André Luis Teixeira<sup>1</sup>, Diane Carolina Mendes Borges<sup>1</sup>, Josué dos Anjos da Silva<sup>1</sup>, Natália Morona Machado Ferreira<sup>1</sup>, Maykon Cargnin<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Instituto Maximiliano Gaidzinski / Colégio Maximiliano Gaidzinski

<sup>2</sup>Instituto Maximiliano Gaidzinski / Departamento Técnico / maykon.cargnin@imgnet.org.br

**Resumo:** O desenvolvimento de formulações de massas cerâmicas é uma tarefa muitas vezes difícil, pois a seleção das matérias-primas é um fator determinante para a obtenção de massas adequadas ao processo produtivo e que atenda as características técnicas do produto a ser fabricado. Uma característica de uma massa cerâmica é sua coloração e está diretamente relacionada com o tipo de matéria-prima utilizada, mas principalmente a presença de óxidos corantes (ferro e titânio) em sua composição química. Frente a isto, o objetivo deste projeto é avaliar a influência dos óxidos corantes na coloração de uma massa cerâmica formada por feldspato sódico e argilito. Além da presença dos óxidos, avaliar também a influência da temperatura máxima de queima na cor da massa cerâmica. Foram elaboradas massas cerâmicas com concentrações de óxidos corantes de 0,36% até 3,03% e queimadas em temperaturas de 1100°C, 1150°C e 1175°C. Os resultados mostram que existe uma influência significativa da presença de óxidos corantes na coloração das massas e que as temperaturas mais elevadas não contribuem significativamente para uma alteração da cor de queima das massas cerâmicas.

**Palavras-Chave:** matérias-primas, condições de queima, cor de queima, suporte cerâmico.

### 1 INTRODUÇÃO

Os revestimentos cerâmicos possuem características químicas, tamanho, forma, acabamento superficial, propriedades mecânicas, propriedades funcionais e custos bastante diversificados. Nos últimos anos, vários métodos vêm sendo aplicados à formulação e reformulação de massas cerâmicas com vistas à obtenção de propriedades específicas, otimização de etapas de processamento cerâmico visando aumento de produtividade, como consequência a redução de custos e o atendimento as legislações ambientais, reduzindo a geração de efluentes sólidos, líquidos e gasosos (OLIVEIRA E HOTZA, 2011). Relacionando com a formulação de massas cerâmicas, os minerais industriais compreendem uma grande variedade de rochas e minerais, não metálicos na sua maioria, com determinadas propriedades físicas e químicas, que os tornam importantes na fabricação de vários produtos (MOTTA *et. al.* 2002). As massas cerâmicas para revestimentos, e em geral para todas as massas, são referidas como triaxiais, em função de serem constituídas por matérias-primas plásticas, fundentes e refratárias, podendo uma mesma matéria-primas assumir uma ou mais destas funções (OLIVEIRA E HOTZA, 2011).

Para a produção de revestimentos cerâmicos e porcelanatos (esmaltados ou técnicos) uma preocupação no desenvolvimento de novas formulações é o uso de matérias-primas que irão influenciar na coloração do suporte cerâmico, tornando-se um

grande desafio na obtenção de massas tecnológicas, de baixo custo e com coloração clara. Sabe-se que dentre os fatores que determinam a cor do suporte, tem-se a presença de óxidos corantes, como o óxido de ferro (vermelho, marrom) e óxido de titânio (amarelo). Com isso, muitos técnicos quando pretendem desenvolver uma massa cerâmica optam por uma cor clara, pois com base nas cores aceitas pelo mercado, acabam por adotar uma tonalidade de massa mais clara, relacionando com produtos de qualidade. Desta forma, surge uma limitação no uso de algumas matérias-primas com o custo mais baixo, em virtude da presença destes óxidos corantes.

Os feldspatos, quando desmagnetizados, possuem cor de queima branca, já os argilitos podem apresentar cor de queima em tons de marrom. O caulim, que pode ser branco quando puro, mas com impurezas, tem tonalidade amarelada, avermelhada, acinzentada. E as argilas refratárias, quando pura, não apresenta quase nenhum resquício de óxido de ferro. Após queimada, a argila para grés apresenta uma coloração que varia entre cinza claro e cinza escuro. Já a argila vermelha possui alto teor de óxido de ferro em sua composição (BARBA *et. al.* 1997).

Por apresentarem estas características, este projeto tem por objetivo avaliar a influência da quantidade dos óxidos de ferro e titânio na coloração das massas cerâmicas, além de verificar a contribuição das condições de queima, mais especificamente, a temperatura de queima.

## 2 METODOLOGIA

As matérias-primas selecionadas neste estudo foram um feldspato, com um percentual de óxido de ferro e titânio baixo, e um argilito, com os percentuais elevados destes óxidos, cujas análises químicas estão apresentadas na Tabela 01.

**Tabela 01** – Análise química das matérias-primas.

Óxidos	Argilito	Feldspato
SiO <sub>2</sub>	64,98	70,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,94	13,78
TiO <sub>2</sub>	0,69	0,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,47	0,29
CaO	0,30	3,20
MgO	1,68	1,51
Na <sub>2</sub> O	0,80	6,58
K <sub>2</sub> O	4,00	1,20
PF	4,91	3,20

Fonte: fornecido por Eliane S/A Revestimentos Cerâmicos.

Através da análise química destas matérias-primas foram elaboradas as formulações com diferentes percentuais de óxidos de ferro e titânio, conforme apresentado pela Tabela 02. A composição química de cada formulação de massa foi calculada utilizando o método da aditividade. Este método utiliza funções individuais de valores lineares e, em vez de pesos dos critérios, adota coeficientes de valor, que indicam a importância relativa de cada critério (DAL BÓ *et. al.* 2011). A Eq.(1) representa como é determinada o percentual de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da formulação analisada, onde Fe<sub>2</sub>O<sub>3i</sub> é o percentual de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de cada matéria-prima (%) e “x<sub>i</sub>” é a fração do componente na formulação (%):

$$Fe_2O_3(\%) = \sum_{i=1}^n Fe_2O_{3i} \cdot x_i \quad (1)$$

**Tabela 02** – Formulação de massa e percentuais dos óxidos de ferro e titânio.

Formulações	F (%)	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> (%)	0,36	0,53	0,99	2,04	3,02
Argilito	0,00	3,00	11,00	29,00	46,00
Feldspato	100,00	97,00	89,00	71,00	54,00

Estas formulações foram moídas a úmido em moinho gira-rápido de 1 L, com 500g de bolas de alta-alumina de diâmetro pequeno (menor e igual a 20 mm), 400g de material seco, 40% de água em sobre carga e 1% de defloculante (silicato de sódio). O resíduo de moagem estabelecido foi de 3,0% a 3,5% na malha # 325 mesh (45µm). As barbotinas foram secas em estufa laboratorial na temperatura de 110°C±10°C e destorroadas em britador de mandíbulas e moinho de martelos. Em seguida foram peneiradas na malha de # 32 mesh (500µm) e umidificadas com 7% de uma solução de

CMC e deixadas em repouso por 24 horas. Todas as massas utilizadas até este momento foram pesadas em uma balança digital com resolução de 0,01g. As massas obtidas foram conformadas em uma prensa hidráulica laboratorial, com cavidade de 80mm x 20mm. O carregamento utilizado foi de 20g de massa para cada corpo-de-prova, com pressão específica de desaeração de 0,50 MPa e compactação de 30 MPa. Foram compactados 15 corpos-de-prova para cada formulação de massa. Após a compactação, as amostras foram secas em estufa laboratorial na temperatura de 110°C ±10°C. A queima foi realizada em forno mufla laboratorial com as temperaturas máximas de 1100°C, 1150°C e 1175°C, com taxa de aquecimento de 5,4°C/min e patamar de queima de 5 minutos na temperatura máxima.

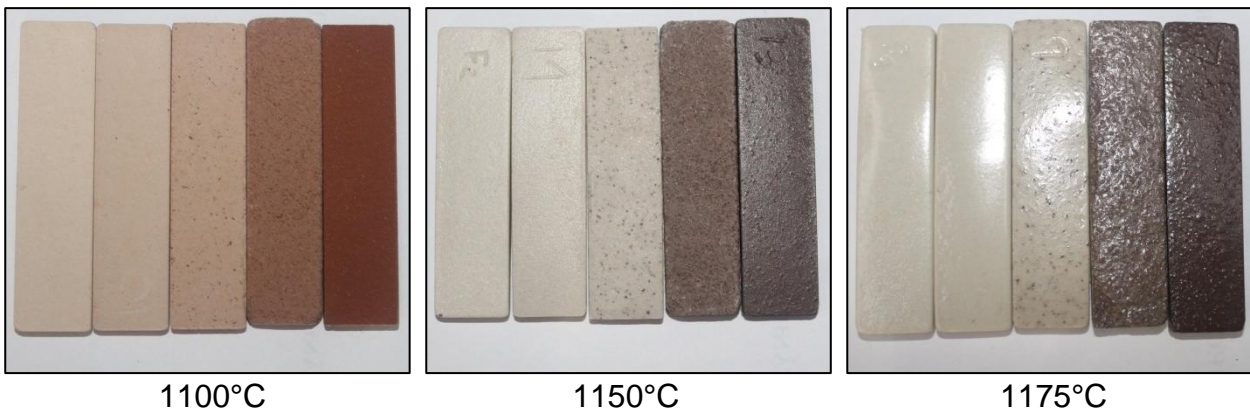
Com a queima dos corpos-de-prova das formulações foram determinadas as coordenadas colorimétricas Lh, ah e bh utilizando um espectrofotômetro da marca BYK Gardner modelo Spectro-guide gloss, que utiliza o espaço colorimétrico Hunterlab. A coordenada “Lh” avalia a luminosidade da cor, ou seja, avalia se a cor é clara (branca) ou escura (preta), variando seu valor entre 0 (preto) até 100 (branco). A coordenada “ah” avalia as cores vermelho (valores positivos) e verde (valores negativos). A coordenada “bh” avalia as cores amarelo (valores positivos) e azul (valores negativos). Ainda é possível avaliar a variação de tonalidade ( $\Delta E$ ) das amostras testes em relação a amostra padrão, utilizando a Eq. (2), onde as variações das coordenadas Lh ( $\Delta Lh$ ), ah ( $\Delta ah$ ) e bh ( $\Delta bh$ ) são referentes ao valor da amostra padrão menos o valor da amostra teste.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta Lh)^2 + (\Delta ah)^2 + (\Delta bh)^2} \quad (2)$$

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

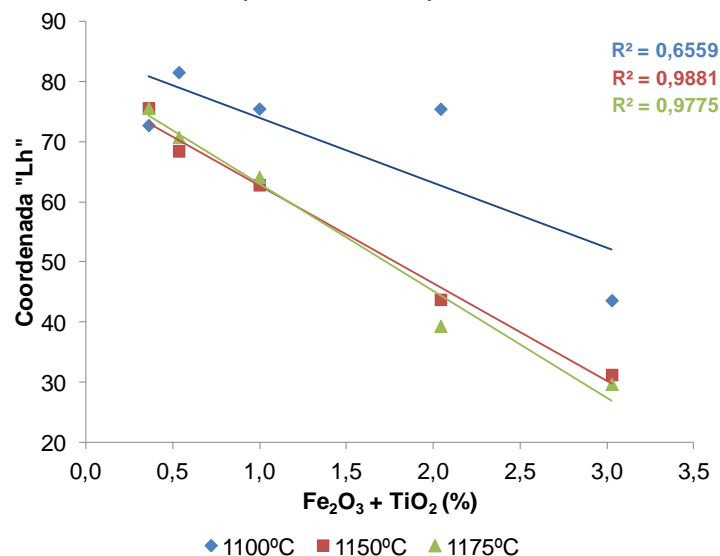
A Figura 01 mostra a variação da cor dos corpos-de-prova em função da temperatura de queima (1100°C, 1150°C e 1175°C) e do percentual de óxidos de ferro e titânio presentes nas formulações. Pode-se perceber que para uma temperatura de queima de 1100°C a tonalidade da cor vai de um rosa muito claro até um marrom avermelhado e a medida que aumenta a temperatura a intensidade das cores mais escuras aumenta, chegando aos tons de marrom escuro. Segundo Roveri *et. al.* (2007) acima de 1000°C ocorre a liberação de ferro bivalente, que por oxidação passa a ferro trivalente responsável pela cor vermelha e em temperaturas acima de 1100°C, começa a ocorrer uma super queima e o ferro trivalente começa a reduzir gerando a cor marrom avermelhado escuro a preto.

**Figura 01** – Corpos-de-prova com variação do percentual de óxido de ferro e titânio com variação de temperatura.



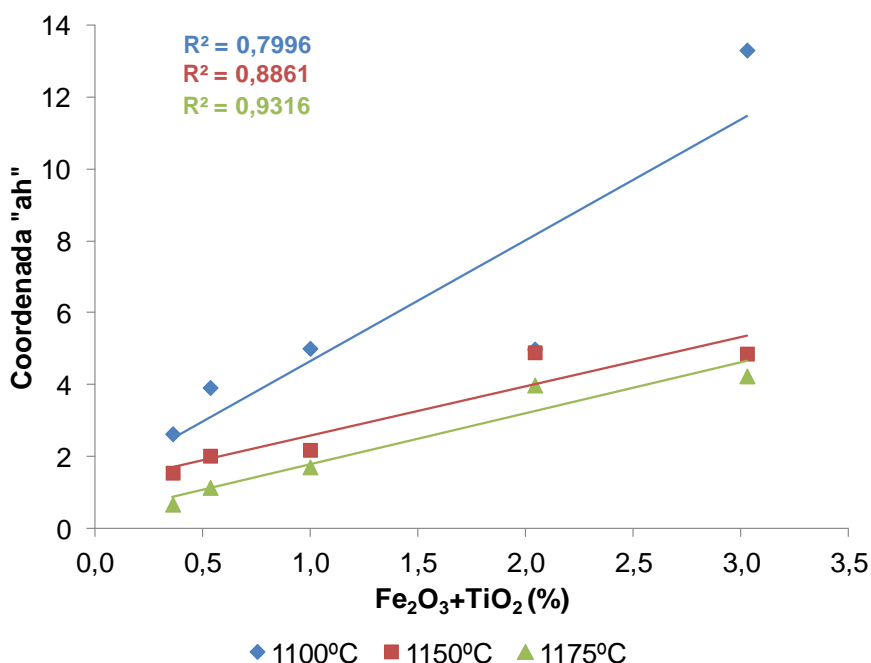
Com o objetivo de quantificar a análise visual anteriormente realizada, a cor dos corpos-de-prova foi medida e relacionada com a temperatura de queima e a concentração dos óxidos de ferro e titânio. Na Figura 02 fica evidente que com o aumento da quantidade de óxido de ferro e titânio na massa cerâmica ocorre uma diminuição do valor da coordenada Lh, mesmo que em pequenas quantidades destes óxidos. A variação desta coordenada é da ordem de 5-7 pontos para um pequeno acréscimo no percentual de óxidos corantes, sendo da ordem de 0,17%, mostrando uma grande influência destes óxidos na luminosidade (Lh). A temperatura também contribui para uma redução significativa no valor da coordenada Lh, mas uma análise entre as temperaturas de 1150°C e 1175°C percebe-se que esta contribuição é pouco significativa.

**Figura 02** – Variação da coordenada “Lh” em função do percentual de óxidos e da temperatura de queima.



Os resultados apresentados na Figura 03 mostram que quanto mais óxidos corantes encontrados nas formulações, maiores são os valores da coordenada ah, apresentando uma tonalidade mais avermelhada, mas com o aumento da temperatura de queima há uma diminuição do tom avermelhado dando lugar a uma cor mais escura, o marrom, como pode-se observar na Figura 01. Isto novamente é justificado pelo fato do ferro trivalente, em temperaturas mais altas, volta a reduzir e originar cores mais escuras como o marrom. Novamente, em temperaturas mais elevadas esta contribuição é menor para a cor marrom dos corpos-de-prova. Aonde o maior destaque é atribuído a formulação F4 com 3,03% de óxidos de ferro e titânio, que devido sua grande concentração de óxidos se tornou mais escurecido e pode perceber a alteração da cor vermelha para o marrom.

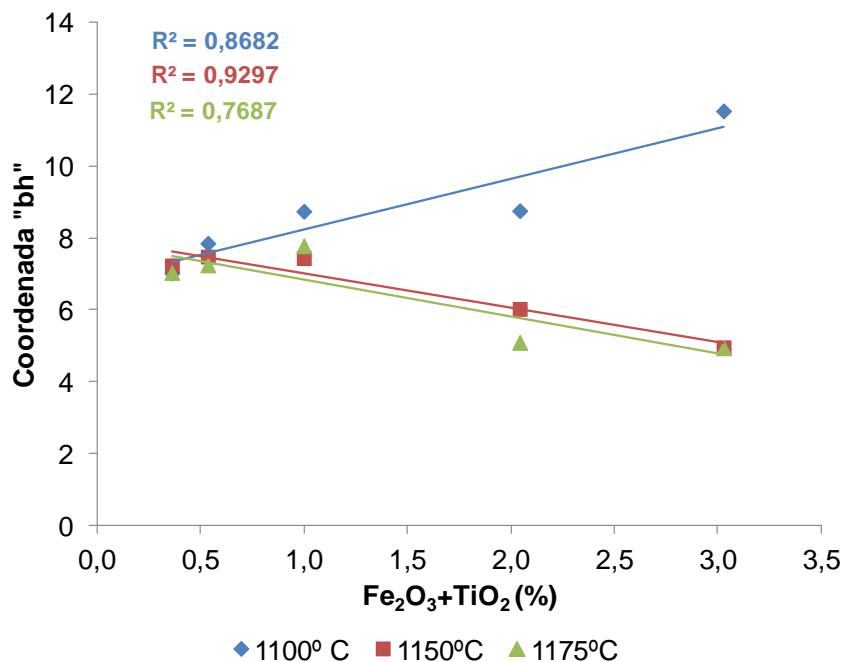
**Figura 03** – Variação da coordenada “ah” em função do percentual de óxidos e da temperatura de queima.



Na Figura 04 pode-se perceber uma acentuada mudança na coordenada bh, em função da concentração dos óxidos corantes, mas principalmente, no que se refere a contribuição da temperatura de queima, pois em temperaturas mais baixas (1100°C), as amostras apresentaram uma tendência ao amarelo, ou seja, um aumento positivo no valor da coordenada BH, pois no sistema de cor CMYK, a quantidade de amarelo presente no tom avermelhado aumenta. Em temperaturas mais altas, como em 1150°C e 1175°C ocorreu o aparecimento da cor marrom, que segundo o sistema de cor CMYK, o marrom é

considerada uma cor terciária, ou seja, uma mistura de duas cores primárias em proporções diferentes ou uma mistura das três cores primárias (azul cian, vermelho magenta e amarelo limão). Nestas temperaturas o valor da coordenada bh tende a um aumento da quantidade da cor azul, pois ocorre uma redução no valor da coordenada bh.

**Figura 04** – Variação da coordenada “bh” em função do percentual de óxidos e da temperatura de queima.

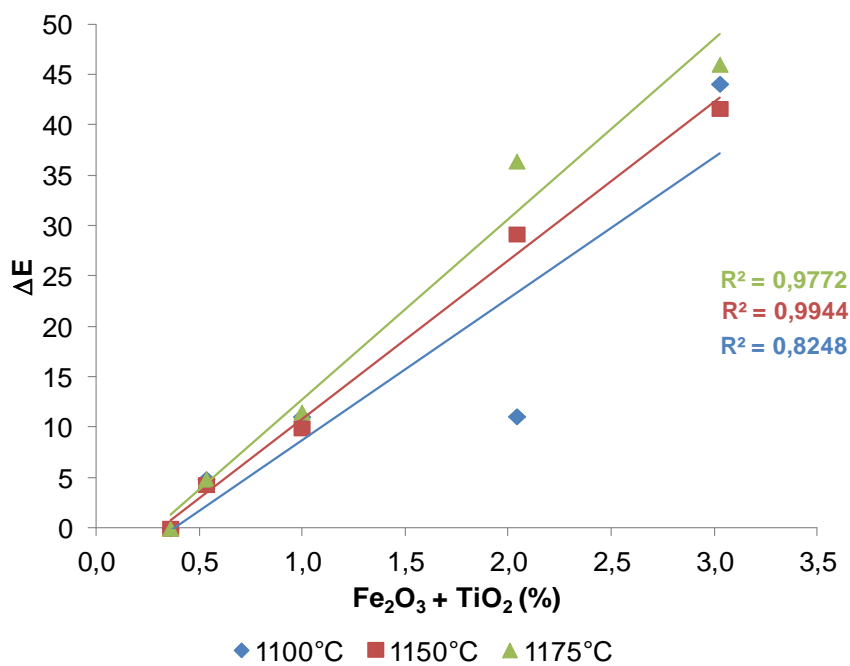


Na Figura 05 é possível avaliar a variação de tonalidade com o aumento do percentual de óxidos de ferro e titânio e também pela variação da temperatura de queima. Em alguns casos a variação de tonalidade se torna muito grande, que pode-se observar a olho nu, sem equipamento, como no caso da formulação F4 que contém 3,03% de óxidos em sua composição, por este motivo há uma grande influência dos mesmos na coloração. Porém em alguns casos o percentual de óxidos corantes não permite que eles influenciem de forma considerável na tonalidade, como no caso da formulação F1 com 0,53%, mas com o auxílio de um espectrofotômetro é possível avaliar esta diferença. Com o aumento da temperatura e da concentração dos óxidos corantes, a tendência da variação de tonalidade ( $\Delta E$ ) é cada vez maior.

Portanto, é necessário controlar a quantidade de óxidos corantes na composição das matérias-primas, mas principalmente identificar um limite de controle aceitável, para não descartar uma matéria-prima que possa ser utilizada. Neste trabalho

pode-se perceber que em pequenas quantidades e temperaturas mais baixas, pode-se utilizar este tipo de matéria-prima.

**Figura 05** – Variação da tonalidade ( $\Delta E$ ) em função do percentual de óxidos e da temperatura de queima.



#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste projeto pode-se analisar a influência da presença de óxidos corantes, como os óxidos de ferro e titânio, assim como a variação de temperatura na coloração de massas cerâmicas. Os resultados mostram que variações de cor são sentidas mais pela variação da quantidade dos óxidos e em temperaturas mais altas, a contribuição da temperatura não é significativa. Portanto, um controle no tipo de matéria-prima utilizada e também em sua análise química é fundamental para obter colorações mais claras.

#### AGRADECIMENTOS

A equipe abre espaço para agradecer a todas as pessoas que se envolveram durante a elaboração deste projeto, a empresa Eliane S/A Revestimentos Cerâmicos por disponibilizar as matérias-primas e aos profissionais do Colégio Maximiliano Gaidzinski, nosso muito obrigado.



## REFERÊNCIAS

OLIVEIRA, Antônio Pedro Novaes de; HOTZA, Dachamir. **Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos**. Florianópolis: Ed. Da UFSC, 2011.

MOTTA, J.F.M. et. al. As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.7, n.1, p. 33-40, jan./fev. 2002.

BARBA, A. et. al. **Materias primas para La fabricación de soportes de balbosas cerâmicas. Castellón**. Instituto de Tecnología Cerámica – AICE, 1997.

DAL BÓ, M. et. al. Utilização do método de aditividade para formulações cerâmicas: aplicações e restrições. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.16, n.2, p.24-28, mar./abr. 2011.

ROVERI, C.D. et. al. Variação da cor e propriedades cerâmicas com o aumento da temperatura de queima de uma argila proveniente da formação Corumbataí, região de Piracicaba, SP. **Revista Cerâmica**, São Paulo, v.53, n.328, p.436-441, out./dez. 2007.