

Determinação do Teor Ótimo de Zirconita em Massa de Grés Porcelânico

Ocirã Castro Franco^{a,b,*}, Dachamir Hotza^{b,*}

^aPortobello Revestimentos Cerâmicos, Tijucas - SC

^bPrograma de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGMAT

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC –, Florianópolis - SC

*e-mail: franco@portobello.com.br, hotza@enq.ufsc.br

Resumo: A zirconita é amplamente utilizada nas composições de engobes e massas cerâmicas em função de suas características de opacificação, atribuída a seu alto índice de refração, porém seu elevado preço sempre causou impacto negativo nas planilhas de custo da fabricação de pisos cerâmicos. Alternativas de diminuir os custos estão sendo estudadas por diversas fontes, porém os produtos de coloração branca continuam a ter um alto custo para as indústrias cerâmicas. Este trabalho busca uma alternativa para a redução destes custos, através da diminuição do teor da zirconita presente em composições de massas de porcelânico, a partir da substituição parcial ou total por outras matérias-primas levando em consideração o mecanismo de opacificação de massas cerâmicas. Neste trabalho, apresenta-se um estudo do teor ótimo de zirconita em massa base de grés porcelânico considerando o ganho de opacificação em relação ao custo do produto. Com base nos resultados obtidos, conclui-se que para teores acima de 14%, o custo da adição de zirconita à massa de grés porcelânico não compensa o pequeno ganho na opacificação do material. Além disso, o custo do produto com teores acima de 14% de zirconita também será elevado pela parcela relacionada a gastos com energia, já que a massa de grés porcelânico ficou 10 °C mais refratária (queima a 1230 ao invés de 1220 °C).

Palavras-chave: zirconita, silicato de zircônio, grés porcelânico

1. Introdução e Objetivos

Após o desenvolvimento da queima rápida (biqueima e mono-queima), que caracterizou o final dos anos 70 e boa parte dos anos 80, a segunda grande revolução no setor cerâmico deu-se com a concepção do grés porcelânico, um material que surgiu na década de 80.

A produção de cerâmicas não esmaltadas com absorção de água próxima a zero para pequenos formatos não é exatamente uma novidade. Esses produtos eram normalmente recomendados para uso em áreas comerciais e industriais, com pouquíssimas opções de cores. A substituição dos tradicionais fornos túnel por modernos fornos a rolo, permitindo a fabricação de produtos com grandes formatos, desde 20 x 20 cm até 120 x 60 cm, deu início a uma grande revolução no setor. De maior significado foi a transformação do grés porcelânico em um material de características modernas e versáteis, através do processo de polimento e da introdução de técnicas de decoração. O desenvolvimento deste tipo de produto foi de grande significado, pois estendeu o uso da cerâmica para locais de domínio das pedras naturais, que possuem uma resistência a abrasão mais elevada do que produtos cerâmicos esmaltados.

O grés porcelânico destaca-se pelas seguintes características:

- Altíssima resistência a abrasão;
- Resistência ao gelo;
- Resistência a ácidos e álcalis;
- Uniformidade de cores;
- Impermeabilidade;
- Facilidade de manutenção; e
- Amplas possibilidades de composições.

Devido ao alto nível de qualidade de suas matérias-primas, elevado grau de moagem, alto teor de fundentes e alta pressão de compactação, o processo de fabricação resulta em produtos com baixa porosidade (inferior a 0,5%) e elevado desempenho técnica.

O nome grés porcelânico derivou das seguintes terminologias:

- “Grés”, que consiste em um material cerâmico com estrutura compacta, característica de uma fase cristalina imersa em uma fase vítrea; e
- “Porcelânico”, terminologia esta que se refere às características técnicas do produto, os quais se assemelham às da porcelana.

A produção mundial de revestimentos cerâmicos apresenta uma concentração acentuada em cinco países: China, Itália, Espanha, Brasil e Turquia, os quais respondem por cerca de 60% desta produção. Neste contexto, o Brasil apresentou uma produção de 684 milhões de m² durante o ano de 2005 e tende, nos próximos anos, a superar Itália e Espanha, tornando-se o segundo produtor mundial².

Segundo a Anfacer², a indústria brasileira de revestimentos cerâmicos se consolidou como uma das principais de todo mundo ao ultrapassar a cifra de meio bilhão de m² produzidos ao longo do ano. O setor desenvolveu um parque fabril peculiar, onde expressiva parte de sua produção é fabricada pelo processo de via seca. Esse método, menos oneroso e de qualidade à altura das exigências das normas internacionais de qualidade, contribuiu para desenvolver o maior mercado consumidor do mundo ocidental, com vendas no território nacional em 2004 da ordem de 574 milhões de m². Estudos mostram que cerca de US\$ 2,2 bilhões sejam movimentados pelas 117 plantas industriais de revestimentos cerâmicos no Brasil, considerando toda a cadeia produtiva, comercial e de serviços².

Com todo esse crescimento obtido nos últimos anos, as demandas de matérias-primas aumentaram consideravelmente, causando assim problemas de mercado principalmente para materiais nobres como o silicato de zircônio, que possui um poder de opacificação muito bom

para materiais cerâmicos^{3,6,14}. Líder no mercado mundial, a Austrália é detentora de 43% das reservas e 52% da produção de zirconita em 2004. Outros grandes produtores são África do Sul (35%), Brasil (4,1%) e Ucrânia (4,0%)⁵.

A produção brasileira de concentrado de zirconita nos últimos anos foi efetuada somente por duas empresas: Millennium Inorganics Chemicals, na Paraíba, cujo produto apresenta um teor de ferro muito alto para uso em cerâmica; e Indústrias Nucleares do Brasil - INB, no Rio de Janeiro⁵. Estes fabricantes fornecem o concentrado de zirconita para novo processamento para empresas que atuam em diversos setores, sendo algumas delas:

- Johnson Matthey, multinacional inglesa, localizada em Vargem Grande Paulista/SP. Seus produtos – areia de zircônio, farinha de zircônio e zircônio micronizado – processados por vias úmida e seca, são consumidos pelos setores cerâmico (80%) e fundição (20%);
- Trebol, empresa mexicana que adquiriu a divisão de zircônio da francesa Atofina, localizada em Rio Claro/SP. O processamento da zirconita é físico, por via úmida, resultando num opacificante que atende os setores cerâmico de revestimento (90%) e de metalurgia e fundição (10%); e
- Zirconbras é uma empresa nacional, localizada em Tietê/SP. A moagem da zirconita é por via úmida e a tecnologia específica da empresa direciona sua produção a várias finalidades: revestimentos cerâmicos, louças sanitárias, coloríficos cerâmicos, refratários especiais, microfusão de aço, fundição, polimento ótico e siderurgia.

Mesmo com a inserção de novas reservas, a produção não atende à grande demanda do mercado, notadamente do setor cerâmico. Com todos esses aspectos, o preço da zirconita é bastante elevado e o fato de a procura ser maior que a oferta obriga a importações desse minério que é cada vez mais raro. Neste contexto, o presente projeto de pesquisa tem como objetivo reduzir, com a utilização de outros agentes opacificantes, o teor de silicato de zircônio das massas cerâmicas, baixando dessa forma o custo e abrindo novas possibilidades para obtenção de massas brancas.

2. Processo de Fabricação

O processo utilizado para a fabricação de grés porcelânico é apresentado esquematicamente na Figura 1. O desafio na produção do grés porcelânico começa na seleção das matérias-primas. É fundamental manter a homogeneidade do lote e atender às especificações, a fim de evitar variações de tonalidade e variações na fundência da composição. As demais etapas do processo também precisam ser entendidas e controladas a fim de se poder prever as características do produto final^{10,12}.

A moagem é uma etapa crítica, na qual o controle sobre a granulometria deve ser mantido para garantia das condições de compactação e características do produto pós-queima. Na atomização, é preciso manter a viscosidade da barbotina numa faixa estreita, a fim de garantir a estabilidade do padrão do atomizado. Variações no tamanho do grânulo significam variações na tonalidade do produto acabado. O tempo de repouso da massa recém atomizada não poderá ser inferior a 36 horas, de forma a garantir a homogeneização da umidade.

A prensagem é a etapa na qual, além da conformação, busca-se uma redução da porosidade interna. A pressão de compactação varia de 400 a 550 Kg/cm², requerendo-se para esta finalidade prensas hidráulicas com capacidade de até 5000 t. A variação da densidade aparente deverá ser mínima para evitar deformações e desvios na ortogonalidade. O uso de estampos isostáticos é imprescindível. Nos casos de confecção de produtos decorados com sais solúveis, a temperatura da peça deve ser rigorosamente controlada de forma a garantir uma penetração de 1,5 a 2,0 mm. Os produtos decorados são críticos, pois o desvio na planaridade das peças deverá ser mínimo, já

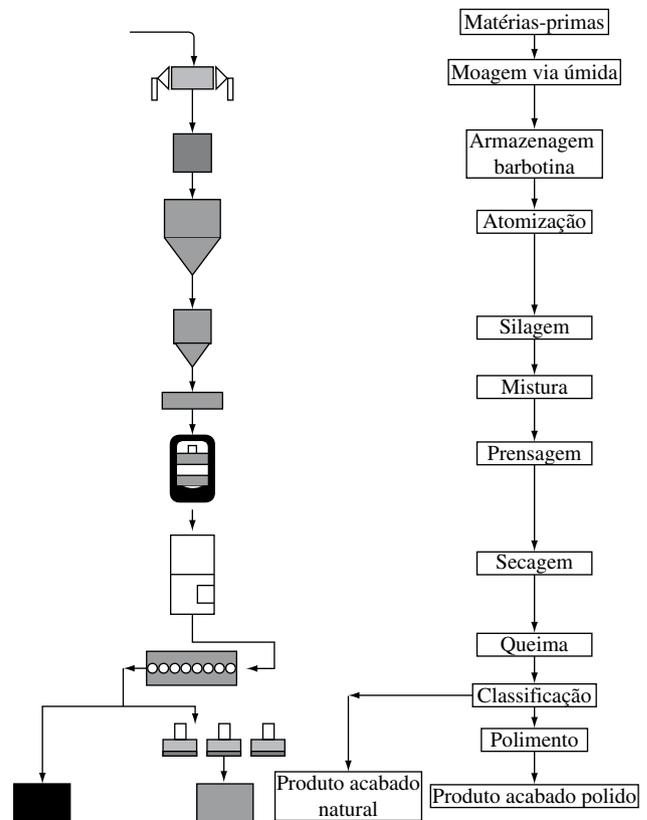


Figura 1. Fluxograma do processo de fabricação de grés porcelânico⁷.

que no processo de polimento a camada removida deverá ser uniforme para evitar diferenças de tonalidade.

A sinterização é feita em fornos a rolo, monoestrado, com ciclos de 60 a 70 minutos e temperaturas de 1200 a 1250 °C. Na queima do grés porcelânico, a sinterização em presença de fase líquida viscosa é o processo de densificação que mais contribui para a baixa porosidade final das peças e que confere as propriedades desejadas. Para que a composição apresente um intervalo de sinterização adequado, é imprescindível que apresente as seguintes características na queima⁷:

- Desenvolvimento de fase líquida suficiente com viscosidade apropriada para que a peça possa alcançar a porosidade desejada; e
- Variação da quantidade de fase líquida e sua viscosidade gradual com a temperatura, no intervalo de queima, para que as alterações de retração linear, absorção de água e deformação pirolástica também o sejam.

A etapa seguinte é o polimento. O brilho é uma característica bastante procurada pelos consumidores de revestimento, pois além do efeito estético facilita também a limpeza. O equipamento usado para conferir brilho às peças vem acoplado a outro equipamento que as retifica de forma que todas possuam exatamente o mesmo tamanho. Esta retificação também está sendo realizada nas peças de grés porcelânico natural (produto não polido).

No polimento, alguns poros fechados que se encontram distribuídos no interior da peça são abertos para a superfície, podendo levar a uma diminuição da resistência a manchas, o que é indesejável, pois com o uso isso poderia significar a deterioração da superfície. Como mencionado anteriormente, o controle do tamanho, o formato e a interligação dos poros são fundamentais. O produto ideal é aquele que apresenta uma microestrutura composta de poros isolados e de tamanho inferior a 15 µm⁷.

A classificação é feita em máquinas semi-automáticas, nas quais o operador avalia somente os defeitos estéticos e a tonalidade. Os defeitos relativos a planaridade e dimensão são avaliados por sensores eletrônicos.

O grés porcelânico é um produto de revestimento que combina características estéticas e técnicas, o que o torna indicado para ambientes de alto tráfego como escolas, hospitais, shopping, supermercados, indústrias e câmaras frigoríficas, dentre outros. Devido à sua beleza e versatilidade na combinação de cores, é especialmente indicado para ambientes residenciais onde o efeito estético é um requisito importante.

3. Efeito Opacificante

Quando um raio de luz incide sobre um corpo com partículas cristalinas e bolhas de ar dispersas na fase vítrea, Figura 2, o mesmo sofre uma dispersão, desviando-se da sua direção inicial por reflexão, refração e difração, que finalmente o olho humano percebe como opacidade.

Por essa razão, para se obter uma massa vítrea opaca, é necessário o desenvolvimento de uma microestrutura em que haja partículas dispersas no interior de uma matriz vítrea e para isso deve-se utilizar matérias-primas com as seguintes características⁸:

- Tendência a devitrificar produzindo fases cristalinas de propriedades adequadas; e
- Insolubilidade ou solubilidade parcial na fase vítrea, para que permaneçam em estado cristalino na matriz vítrea, provocando opacificação.

O grau de opacificação de um corpo vítreo depende da relação entre os índices de refração de ambas as fases e do número e tamanho das partículas da fase dispersa. O Índice de refração (IR) de alguns compostos opacificantes está mostrado na Tabela 1.

A adição de componentes cristalinos finamente moídos, cuja temperatura de fusão seja superior a do corpo vítreo fundido, e cuja solubilidade na massa fundida seja muito pequena, produz o efeito opaco no material. Existem poucas substâncias que não são dissolvidas nem atacadas pela massa vítrea fundida, sendo algumas delas:

- Óxido de estanho (SnO_2);
- Óxido de cério (CeO_2);
- Óxido de antimônio (Sb_2O_3);
- Óxido de zircônio (ZrO_2); e
- Silicato de zircônio ($\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$);

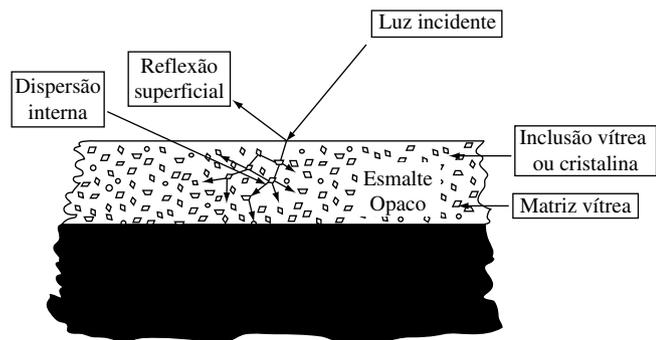


Figura 2. Esquema de funcionamento da dispersão da luz em um meio vitrocrystalino⁸.

Tabela 1. Índice de refração (IR) de alguns compostos opacificantes⁸.

	Al_2O_3	Sb_2O_3	ZrO_2	$\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$	CeO_2	TiO_2
IR	1,76 a 1,77	2,18 a 2,60	2,20 a 2,40	1,92 a 2,05	2,33	2,50 a 2,67

O tamanho de partículas desses materiais deve ser ajustado às propriedades fundentes da massa vítrea, porque se é necessário que tenham um tamanho muito pequeno de partículas para provocar uma maior opacificação, por outro lado, quanto mais finos são, maior a solubilidade na massa vítrea. Por esta razão, não é possível estabelecer a concentração ótima de cada óxido, já que essa depende da massa vítrea⁸.

4. Definição e Medida de Cor

A palavra cor tem diversos significados em função de quem a utiliza. Assim, por exemplo, para um químico a cor pode ser um corante ou um pigmento para um físico um tipo de vibração de onda e para um médico apenas um estímulo da retina. A cor pode ser interpretada de três formas¹¹:

- Cor de um objeto:** aspecto da aparência de um objeto distinto de forma, tamanho, posição, ou brilho que dependem da composição espectral da luz incidente, da refletância ou da transmitância do objeto, da resposta do observador, do iluminante, e da geometria óptica de visualização;
- Cor percebida:** atributo de percepção visual que pode ser descrito por nomes de cores, tais como branco, cinza, preto, amarelo, marrom, vermelho vivo, púrpura avermelhada, ou pela combinação destes nomes; e
- Cor psicofísica:** características de um estímulo de cor (isto é, a luz produzindo uma sensação de cor) denotada pela especificação colorimétrica com três valores (valores tristímulos).

A percepção da cor implica em uma fonte de luz, um objeto que é iluminado e um olho e um cérebro que percebem a cor. Uma fonte de luz se caracteriza pela energia irradiada em diferentes comprimentos de onda. O raio de luz ilumina o objeto e é modificado mediante processos físicos, tais como transmissão, reflexão, absorção, difração, dependendo da proporção em que se dá cada um desses processos e das características do material. Finalmente, a energia irradiante é absorvida pelos pigmentos fotossensíveis da retina que enviam um impulso ao cérebro.

Na prática colorimétrica, o principal objetivo é obter resultados válidos para um grupo de observação tricromática normal. Para essa finalidade, as propriedades de igualdade de cores de um observador tricromático ideal são definidas especificando-se três funções independentes de comprimento de onda que são identificadas como “funções de comparação de cores ideais para observador”. Os valores dessas funções ideais de observação, como funções de comprimento de onda, são fixados de forma que os resultados de determinadas equações representem a comparação de cores de um observador normal ou da média de um grupo de observadores. Elas foram obtidas indiretamente em experimentos de comparação de cores feitos por uma série de observadores.

Por um consenso geral, em todos os países as especificações de padrões de observação para uso em colorimetria e fotometria são providas pela CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage* – Comissão Internacional de Iluminação). A CIE é uma organização autônoma que tem sido aceita como a maior autoridade no que se refere à iluminação e é reconhecida pela ISO como um corpo internacional de produção¹³.

Algumas escalas uniformes de cor foram desenvolvidas, entre elas o espaço de cor CIE L, a, b (CIELAB), em 1976. Esse espaço de cor, aproximadamente uniforme, baseia-se em representar em coordenadas retangulares as magnitudes L, a, b. A unidade de medida é uma estimativa da diferença de cor mínima que pode detectar o olho humano (Figura 3).

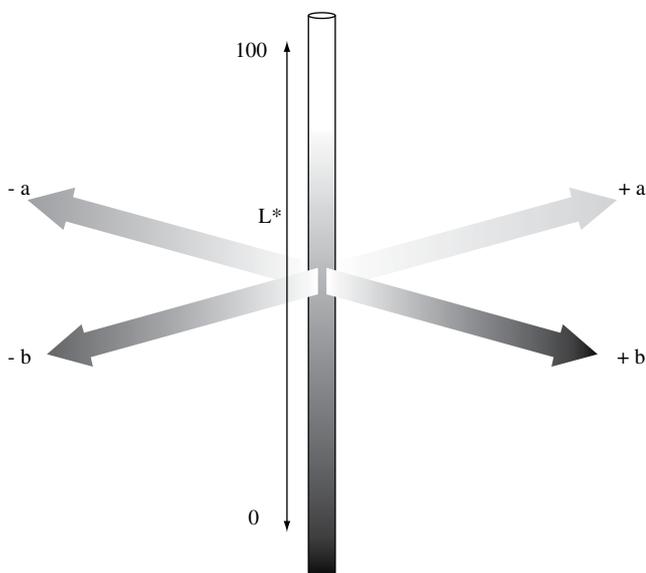


Figura 3. Espaço de cores CIELAB⁴.

5. Procedimento Experimental

Os ensaios e análises foram realizados nas instalações do laboratório de produto acabado da Cerâmica Portobello.

5.1. Materiais

Para o desenvolvimento do presente trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- Massa base de grés porcelânico cedida pela empresa Portobello; e
- Silicato de zircônio ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) da empresa Trebol.

5.2. Método de Ensaio

Foram adicionados percentuais de silicato de zircônio à massa base de grés porcelânico na seguinte escala: 10, 12, 14, 16, 18, 20 e 22% em peso seco. Em seguida, foram misturados em moinho periquito por 5 minutos juntamente com água e, então, secos totalmente em estufa com temperatura constante de 120 °C.

Posteriormente, o material sofreu adição de 5% de água e foi homogeneizado para prensagem com pressão de 90 kgf/mm² em formato circular com diâmetro de 50 mm. Após a prensagem, as amostras foram novamente secas em estufa, a 110 ± 5 °C, por 3 horas, no mínimo para remoção completa de umidade. A queima foi feita em forno de laboratório em temperaturas de 1180 a 1240 °C, com patamar constante de 3 minutos na temperatura máxima.

Para obtenção do diagrama de gresificação das amostras, foram medidas a densidade aparente, retração linear e absorção de água, segundo normas respectivas^{9,1}.

As amostras selecionadas de produtos queimados foram analisadas em espectrofotômetro (Minolta, CM 3600d) para obtenção dos parâmetros L, a, b do espaço de cor CIELAB.

6. Resultados e Discussão

Para se determinar a curva de máxima densificação foram avaliados os diagramas de gresificação (Figuras 4, 5 e 6).

Na Figura 4, densidade aparente, nota-se que o aumento do teor de silicato de zircônio faz com o produto fique mais refratário. Para teores de 10 e 12% de zirconita, a densidade aparente máxima corresponde à temperatura de queima de 1220 °C. Já para teores de

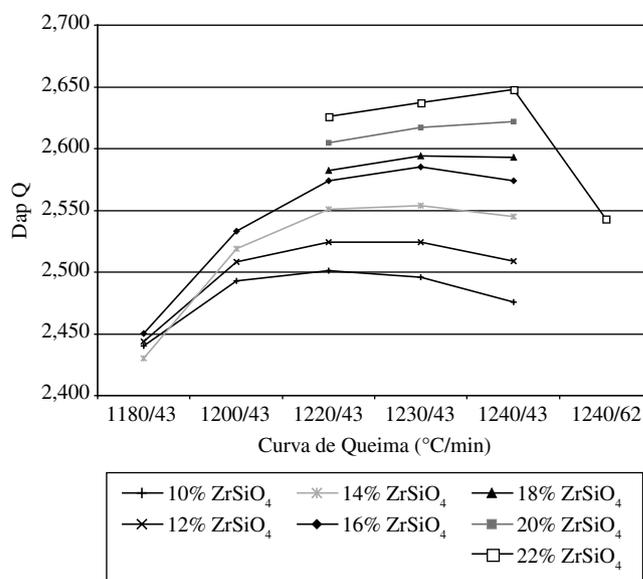


Figura 4. Densidade aparente das amostras em diferentes condições de queima para teores de 10 a 22% de zirconita.

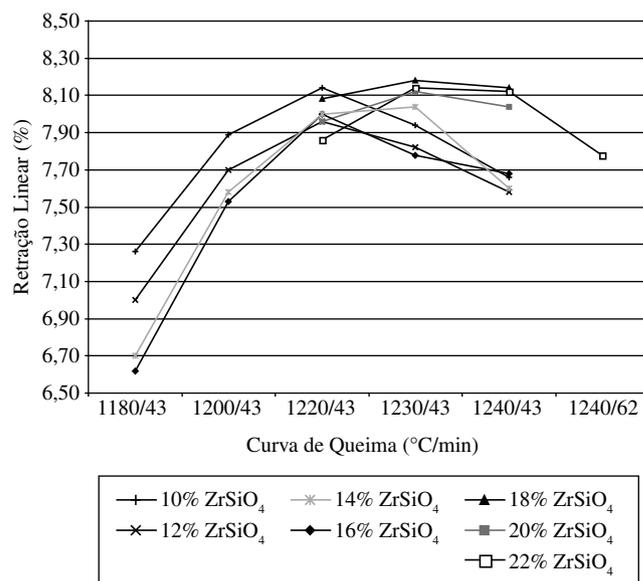


Figura 5. Retração linear das amostras em diferentes condições de queima para teores de 10 a 22% de zirconita.

14 a 20% de zirconita, a temperatura relativa à densidade aparente máxima aumenta para 1230 °C. Por fim, há um novo incremento de 10 °C desta temperatura para teores de zirconita a partir de 22%. Para se confirmar que a máxima densificação ocorreu, neste caso, a 1240 °C, o ciclo de queima passou de 43 para 62 minutos, já que a temperatura máxima de utilização do forno tinha sido atingida.

Na Figura 5, retração linear, nota-se que o aumento no teor de zirconita até o patamar de 16% ocasionou uma diminuição na retração linear máxima das amostras. Para os teores de 18 a 22%, a retração linear máxima sofreu uma elevação, retornando a valores entre 8,1 e 8,2%. Verifica-se também que as curvas de retração linear das amostras ficam mais suaves a medida que aumenta o teor de zirconita, mostrando assim um comportamento mais estável com variações de temperatura significativas.

Na Figura 6, absorção de água, verifica-se que para teores de até 16% de zirconita, as amostras somente atingiram absorção característica de grés porcelânico (< 0,5%) a partir da temperatura de 1200 °C. Acima dessa temperatura, a absorção para teores de zirconita entre 10 e 16% nas amostras foi zerada apenas em queima com temperatura de 1230 °C. Para as amostras com teores de zirconita entre 18 e 22%, o valor zero para absorção foi atingido já na primeira temperatura de queima que é de 1220 °C.

Foi então selecionada uma amostra de cada material em sua melhor condição de queima: 10 e 12% zirconita/1220 °C; 14, 16, 18 e 20% zirconita/1230 °C; 22% zirconita/1240 °C. Estas amostras foram levadas ao colorímetro e comparadas para verificação da opacificação das massas. Avaliando os valores obtidos no eixo L do espaço de cores, Tabela 2, percebe-se que uma variação significativa (> 1,0) acontece até o percentual de 14% de zirconita adicionado. Portanto, conclui-se que para teores acima de 14% de silicato de zircônio, o custo da adição de opacificante não compensa para o pequeno ganho na opacificação da massa cerâmica.

7. Conclusões

Neste trabalho, foi determinado o teor ótimo de silicato de zircônio em uma massa base de grés porcelânico, considerando os aspectos de ganho em opacificação e elevação de custo do produto obtido.

Foram feitas curvas de gresificação das propriedades de retração linear, absorção d'água e densidade aparente em função da temperatura de queima.

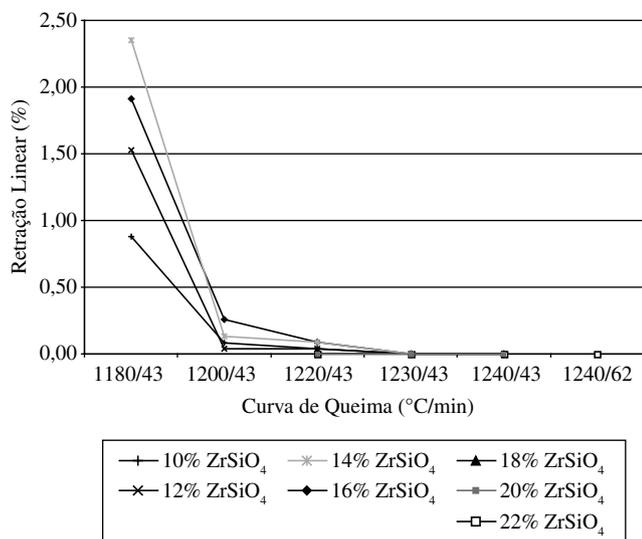


Figura 6. Absorção de água das amostras em diferentes condições de queima para teores de 10 a 22% de zirconita.

de queima. Posteriormente, foi realizada uma análise colorimétrica para verificação da opacidade do produto obtido.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- Para teores acima de 14%, o custo da adição de mais zirconita à massa de grés porcelânico não compensa o pequeno ganho na opacificação do material; e
- O custo do produto com teores acima de 14% de zirconita também será elevado pela parcela relacionada a gastos com energia, já que a massa de grés porcelânico ficou 10 °C mais refratária.

Referências

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: **NBR 13818:** Placas Cerâmicas Para Revestimento - Especificação e Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro, 1997, 11 p, Anexo B.
2. ANFACER. **Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento.** Disponível em: <http://www.anfacer.org.br>. Acesso em: março 2006.
3. Aparisi, J.; Sánchez, L. F.; Amorós, J. L.; Escardino, A.; Orts, M. J.; Mestre, S. Obtenção de Recobrimentos Vidrados Brancos e Lisos, para Pavimentos Cerâmicos, a partir de Fritas Isentas de Zircônio. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 4, p. 7, 2001.
4. Bernardin, A. M. **Curso de Teoria da Cor.** Criciúma-SC, UNESC. 2002.
5. Silva, M. B. F. **Zircônio.** Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br>. Acesso em: 19 abril 2006.
6. Gonçalves, P. S.; Suster, M.; Flor, R. S.; Reformulação de Engobes Visando a Substituição de Zirconita. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 1, p. 48, 2000.
7. Heck, C. Grés Porcelanato. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 4, p. 21, 1996.
8. Hevia, R.; Centritto, N.; Oliveira, P. A. N.; Bernardin, A. M.; Duran, A. Introducción a Los Esmaltes Cerâmicos. **Faenza Editrice**, Castellón, p. 32, 2002.
9. INSTITUTO DE TECNOLOGIA CERAMICA. **Manual Para El Control De La Calidad De Materias Primas Arcillosas.** Castellón, 1998, p. 159.
10. INSTITUTO DE TECNOLOGIA CERAMICA. **Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerâmicas.** 2 ed. Castellón, 2002.
11. ITG Comércio e Importação LTDA. **Glossário Sobre Cor e Colorimetria.** Disponível em <http://www.itgcom.com>. Acesso em: 02 de abril de 2005;
12. Menegazzo, A. P. M.; Lemos, F. L. N.; Paschoal, J. O. A.; Gouvêa, D.; Carvalho, J. C.; Nóbrega, R. S. N. Grés Porcelanato – Uma Abordagem Mercadológica. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 5, p. 07, 2000.

Tabela 2. Análise colorimétrica da massa base de grés porcelânico com diferentes percentuais de silicato de zircônio.

	10% Zr	12% Zr	14% Zr	16% Zr	18% Zr	20% Zr	22% Zr
L	82,89	83,95	85,12	85,75	85,84	86,42	87,09
a	1,01	0,85	0,54	0,40	0,51	0,43	0,22
b	8,41	8,14	7,57	7,28	7,28	7,08	6,73
DL	-	1,06	2,23	2,86	2,94	3,53	4,20
Da	-	- 0,15	- 0,47	0,61	- 0,49	- 0,58	- 0,78
Db	-	- 0,26	- 0,84	- 1,13	- 1,13	- 1,33	- 1,68
DEab	-	1,10	2,43	3,13	3,19	3,41	4,59
OBS	referência	+ claro					
	referência	- vermelho					
	referência	- amarelo					

13. Perez, A. A. **Segmentação e Quantificação de Tecidos em Imagens Coloridas de Úlceras de Perna**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2001.
14. Schabbach, L. M.; Bernardin, A. M.; Fredel, M. C. Utilização da Espectrofotometria no Estudo da Influência do Percentual de Zirconita na Opacificação de um Esmalte Cerâmico. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 2, p. 35, 2002.