

## Íons Cromóforos e a Cor de Queima de Porcelanatos Esmaltados

*Lisandra R. S. Conserva<sup>a</sup>, Suelen Nastri<sup>a</sup>, Álvaro P. Leite<sup>a</sup>,*

*Fábio G. Melchiadés<sup>a</sup>, Anselmo O. Boschi<sup>a\*</sup>*

*<sup>a</sup>Laboratório de Revestimentos Cerâmicos – LaRC, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMA, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, SP, Brasil*

*\*e-mail: daob@ufscar.br*

**Resumo:** Um dos fatores que coloca os porcelanatos no topo da preferência comercial é a beleza estética. Neste quesito, a cor, inclusive a do suporte, no caso de porcelanatos esmaltados, desempenha papel fundamental na decisão de compra: quanto mais clara e menos avermelhada, maior a valorização do produto. É fato bastante conhecido que o teor de íons cromóforos (principalmente ferro e titânio) presentes nas matérias-primas, principalmente argilas e filitos, componentes majoritários da massa, influenciam consideravelmente a cor de queima dos suportes dos porcelanatos esmaltados. Por isso essa característica, teor de íons cromóforos, é fator decisivo na escolha das matérias-primas. Entretanto, a literatura especializada menciona outras variáveis que também podem influenciar a cor de queima. Nesse contexto o objetivo do presente trabalho foi avaliar o grau de influência exercida pelos íons cromóforos na cor de queima de porcelanatos esmaltados e identificar outras variáveis que influenciam a cor de queima dessa tipologia de produto. Os resultados obtidos mostram que outras variáveis, além do teor de íons cromóforos, influenciam consideravelmente a cor de queima.

**Palavras-chave:** *porcelanato esmaltado, cor de queima, íons cromóforos.*

### 1. Introdução

Nos porcelanatos técnicos as cores e os efeitos decorativos estão presentes em todo o volume das peças. Já os porcelanatos esmaltados recebem camadas de esmaltes especiais sobre uma base cerâmica, possibilitando uma grande variedade de efeitos decorativos, paginações com diferentes texturas e intensidade de brilho.

A versatilidade do porcelanato esmaltado, aliada às suas excelentes características técnicas e preços inferiores aos dos porcelanatos técnicos, aumentou consideravelmente sua participação no mercado nos últimos anos. A presença das camadas de engobe e esmalte na superfície dos porcelanatos esmaltados, ainda que consideravelmente menos espessas que as das outras tipologias de revestimentos cerâmicos, permitem a utilização de matérias-primas com teores de íons cromóforos relativamente mais elevados do que nos porcelanatos técnicos, como mostra a Tabela 1 Entretanto a coloração avermelhada e/ou escura do suporte, mesmo que não influencie a decoração da superfície, compromete o valor de mercado desses produtos.

De um modo geral acredita-se que a brancura dos suportes depende do teor dos íons cromóforos na massa. Nesse sentido usualmente procura-se manter os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  abaixo de 2,5%. O óxido de ferro é o principal agente cromóforo encontrado e está presente principalmente em argilas e filitos, componentes majoritários das massas típicas dessa tipologia de produto no Brasil<sup>1</sup>, como pode ser observado na Tabela 2.

As argilas e filitos raramente são encontrados naturalmente com teores reduzidos de ferro, visto que, no próprio processo de formação geológica entram em contato com água que contém ferro que se incorpora à superfície das partículas<sup>1,2</sup>. Mesmo teores reduzidos, por volta de 1% de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , são suficientes para que as argilas se tornem amareladas. Para teores mais elevados essa coloração se intensifica para tons avermelhados. O ferro também pode estar contido na estrutura cristalina de alguns minerais argilosos, como é o caso das argilas íliticas, que, durante a queima, libera o ferro de seu interior na forma de hematita<sup>1,3</sup>.

Durante a queima, todos os compostos de ferro, de um modo geral, em atmosfera oxidante, se convertem em hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e adquirem coloração avermelhada. Em temperaturas mais elevadas,

com a diminuição da pressão parcial de oxigênio no forno, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se transforma em FeO. A hematita residual juntamente com o 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 de coloração de rosa a acinzentada, de acordo com os teores das 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, provocando novas mudanças novamente da coloração da peça<sup>4</sup>.

**Tabela 1.** Composições químicas típicas de porcelanatos técnicos e esmaltados.

Óxidos	Técnico (%)	Esmaltado (%)
Perda ao fogo	2 - 4	4 - 6
$\text{SiO}_2$	65 - 70	65 - 70
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17 - 20	15 - 20
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	< 1,0	< 1,5
$\text{TiO}_2$	< 1,0	< 1,0
CaO	< 0,5	< 1,0
MgO	< 1,0	1 - 3
$\text{Na}_2\text{O}$	2 - 4	1 - 2
$\text{K}_2\text{O}$	2 - 4	2 - 3

**Tabela 2.** Teores das matérias-primas utilizadas em massas típicas de porcelanatos técnicos e esmaltados.

Matérias-primas	Técnico (%)	Esmaltado (%)
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

Após a queima o ferro contido na massa pode estar presente em várias formas: 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, além da composição da massa, dependem das características do ciclo térmico (tempo total, temperatura máxima, patamares, atmosfera do forno, etc)<sup>5</sup>.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência exercida pelos íons cromóforos na cor de queima de porcelanatos esmaltados e identificar outras variáveis que influenciam a cor de queima dessa tipologia de produto.

## 2. Materiais e Métodos

No presente trabalho estudou-se a evolução da cor<sup>6</sup> durante a queima de diferentes massas de porcelanato esmaltado oriundas de trabalhos anteriores realizados no LaRC. Dentre as massas, procurou-se selecionar as que apresentavam condições semelhantes de preparo e sinterização: resíduo inferior a 1,0% em peneira ABNT #230 (abertura de 63 µm), granuladas com teor de água entre 6,5 e 7,5%, prensagem a 380 Kgf/cm<sup>2</sup> e queimadas em quatro temperaturas para a curva de gresificação.

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

- Análise colorimétrica: determinação das coordenadas cromáticas L\*, a\* e b\*, conforme o sistema CIELab, em espectrofotômetro MINOLTA 2500d com iluminante D65 a 10° dos corpos de prova queimados nas diferentes temperaturas, a fim de acompanhar a evolução cromática<sup>6</sup>;
- Análise mineralógica por difração de raios X, utilizando radiação CuKα, intervalo de varredura (2θ) de 4° a 70° em equipamento Siemens D5005. Esse ensaio foi realizado apenas em algumas formulações selecionadas de acordo com os resultados obtidos. O intuito dessa análise foi buscar identificar as fases cristalinas formadas após o ciclo térmico.

## 3. Resultados e Discussões

As Tabelas 3 a 5 apresentam os teores dos íons cromóforos, expressos em porcentagem de óxidos, das peças queimadas obtidos por fluorescência de raios X.

Como se pode observar, algumas das massas avaliadas apresentaram teores de ferro e titânio compatíveis com o usualmente encontrado na fabricação de porcelanatos esmaltados, ou seja, inferiores a 2,5%. Adicionalmente também foram avaliadas peças com teores mais elevados em relação ao normalmente utilizado.

Os valores de absorção de água, retração de queima e coordenadas colorimétricas dos corpos de prova queimados na temperatura de máxima densificação estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 3.** Teores óxidos de ferro e titânio das massas porcelânicas F01 a F05.

Óxidos	F01	F02	F03	F04	F05
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
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> (%)	2,63	2,26	2,57	2,18	2,60

**Tabela 4.** Teores óxidos de ferro e titânio das massas porcelânicas F07 a F10.

Óxidos	F07	F08	F09	F10
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
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> (%)	2,01	2,00	2,02	2,01

**Tabela 5.** Teores óxidos de ferro e titânio das massas porcelânicas F15 a F20.

Óxidos	F15	F16	F17	F18	F19	F20
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
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> (%)	2,66	2,61	2,64	2,60	2,79	2,53

**Tabela 6.** Temperaturas de queima de máxima densificação e correspondentes características técnicas das massas F01 a F20.

Nome	T(°C)	AA	RLq	L*	a*	b*
F01	1240	0,24 ± 0,01	6,4 ± 0,3	61,9	0,6	11,4
F02	1220	0,19 ± 0,01	6,0 ± 0,2	61,6	1,2	12,1
F03	1240	0,32 ± 0,03	6,4 ± 0,2	65,6	0,8	11,0
F04	1220	0,27 ± 0,01	6,2 ± 0,4	65,5	1,3	12,2
F05	1220	0,26 ± 0,01	5,6 ± 0,6	61,9	1,0	12,4
F07	1120	0,48 ± 0,10	7,8 ± 0,2	64,5	4,7	14,0
F08	1140	0,42 ± 0,13	5,4 ± 0,2	64,2	4,2	14,1
F09	1160	0,13 ± 0,03	8,0 ± 0,1	62,3	2,7	11,9
F10	1160	0,29 ± 0,06	7,6 ± 0,2	65,1	3,2	14,2
F15	1130	0,23 ± 0,15	6,8 ± 0,2	56,0	7,5	17,0
F16	1130	0,31 ± 0,11	7,4 ± 0,2	57,5	7,4	17,7
F17	1160	0,13 ± 0,04	7,1 ± 0,2	56,3	4,7	14,7
F18	1190	0,51 ± 0,05	6,1 ± 0,1	58,8	2,5	13,0
F19	1160	0,24 ± 0,05	7,0 ± 0,2	55,5	5,2	14,5
F20	1160	0,34 ± 0,05	7,2 ± 0,2	59,2	4,3	15,6

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

Cabe salientar que algumas massas com teores relativamente elevados de íons cromóforos, como por exemplo, a F03, apresentaram brancuras ( $L^*$ ) relativamente elevadas. Em contrapartida, formulações com teores relativamente baixos de ferro atingiram brancuras inferiores às esperadas. A diferença de tonalidade entre as formulações F03 e F09 foi de  $\Delta E = 4,0$ .

As Figuras de 1 a 3 apresentam a variação da brancura ( $L^*$ ) com a absorção de água das massas estudadas. Os valores entre parênteses nas legendas representam os teores de óxido de ferro. É importante esclarecer que, como, por norma<sup>7</sup>, os porcelanatos esmaltados devem apresentar absorção de água (AA) inferiores a 0,5%, optou-se por analisar os resultados obtidos dessa forma ( $L^* \times AA$ ) independentemente da temperatura de queima necessária para atingir essas absorções de água.

É importante observar que, como esperado, em todos os casos, a brancura ( $L^*$ ) diminui com a diminuição da absorção de água (AA). Entretanto, a brancura das amostras e a taxa com que a mesma diminui com a absorção de água varia consideravelmente de uma massa para outra e essas diferenças não podem ser explicadas única e exclusivamente pelos teores de íons cromóforos. Nesse sentido, como pode ser visto na Figura 1, muito embora o teor do óxido de ferro das massas variasse entre 1,55 e 1,81, nas temperaturas de máxima densificação, as brancuras ( $L^*$ ) das massas F01, F02 e F05 com as mesmas absorções de água foram bastante próximas. As massas F03 e F04 também apresentaram valores de  $L^*$  similares para distintos teores de ferro. Como pode ser visto na Figura 2, muito embora as massas F07 a F10 apresentassem teores de óxido de ferro similares a brancura ( $L^*$ ) das mesmas, na temperatura de máxima densificação, variou significativamente. O  $\Delta E$  entre as amostras das massas F07 e F09 foi de 3,7. Como pode ser visto na Figura 3, 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.

A Figura 4 apresenta a variação do grau de brancura com o teor de íons cromóforos para corpos de prova com absorção de água inferior a 0,5%, como exige a norma. Pode-se notar que, como esperado, a tendência geral é que a brancura ( $L^*$ ) diminua com o aumento do teor de íons cromóforos. Entretanto a grande dispersão dos resultados sugere que há outras variáveis envolvidas. Para pequenas variações do teor de ferro é possível encontrar diferenças significativas do valor de  $L^*$ . Como exemplo de discrepâncias significativas em tonalidades, podemos citar as massas F01 e F17 ( $\Delta E = 7,7$ ) e entre F03 e F18 ( $\Delta E = 7,2$ ).

Na tentativa de se identificar as razões para os resultados encontrados algumas formulações foram selecionadas para análise das fases presentes nas peças queimadas, o que foi feito por meio de difração de raios X de amostras queimadas na temperatura de máxima densificação e %AA inferior a 0,5%. A Figura 5 apresenta os difratogramas de algumas amostras.

Como era de se esperar, as fases encontradas foram quartzo e mullita, pois são as principais fases resultantes da queima de porcelanatos. Muito embora a fase vítrea seja o constituinte majoritário nos porcelanatos ela não é detectável por difração de raios X. Nas amostras das massas F07 e 10 também foram identificadas a fases albita.

Segundo a literatura especializada<sup>1,5</sup>, uma das formas de se atenuar a coloração resultante da presença de íons cromóforos é aumentar o teor da fase mullita que pode absorver parte desses íons. Para verificarmos a efetividade dessa manobra podemos comparar os resultados obtidos para as amostras das massas F03 e F05, com teores de  $Fe_2O_3$  bastante próximos, 1,73 e 1,78, respectivamente. Como pode ser visto na Figura 4 a altura dos picos correspondentes à fase mullita, um indicativo do teor dessa fase, é consideravelmente diferente sendo

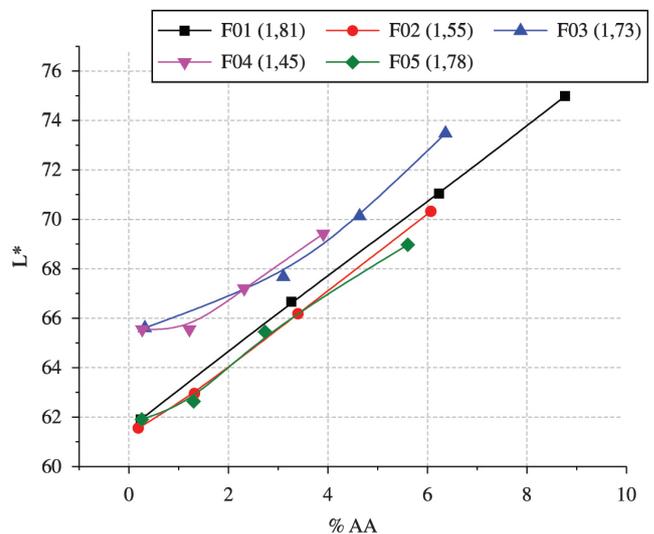


Figura 1. Variação da coordenada  $L^*$  com a absorção de água. Massas F01 a F05.

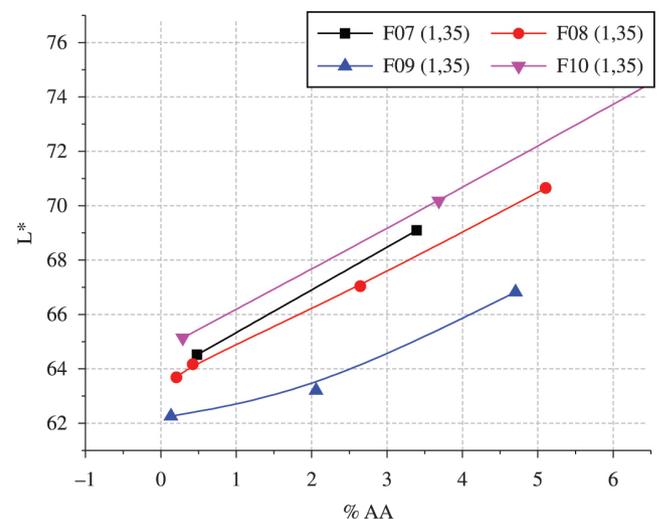


Figura 2. Variação da coordenada  $L^*$  com a absorção de água. Massas F07 a F10.

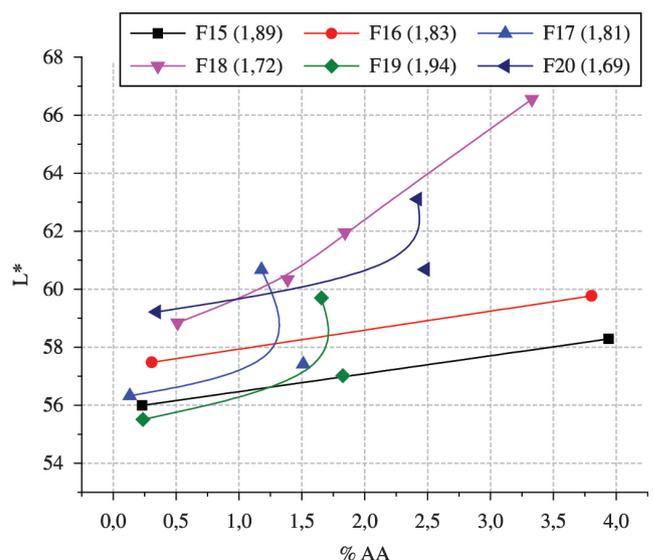


Figura 3. Variação da coordenada  $L^*$  com a absorção de água. Massas F15 a F20.

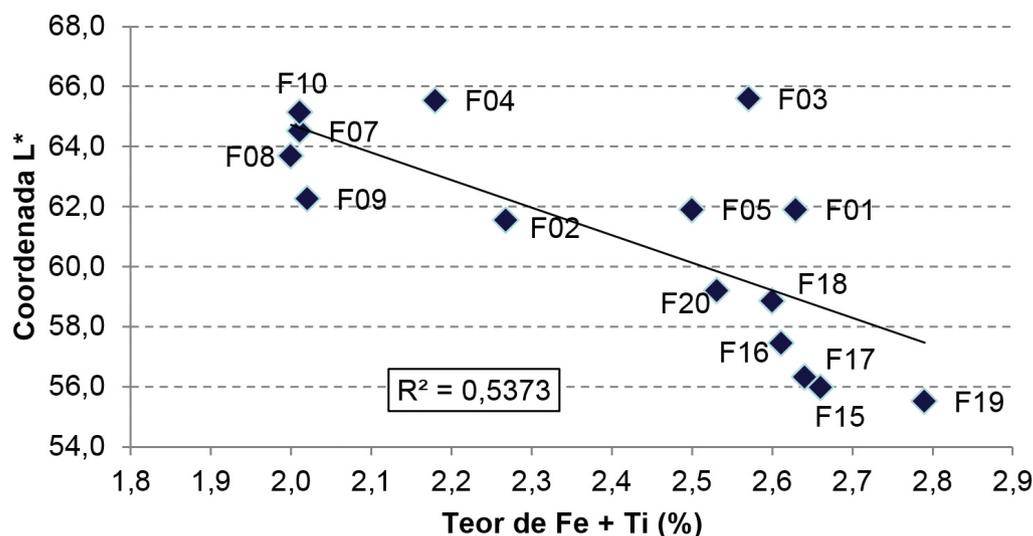


Figura 4. Relação entre o teor de ferro e titânio e a coordenada L\*.

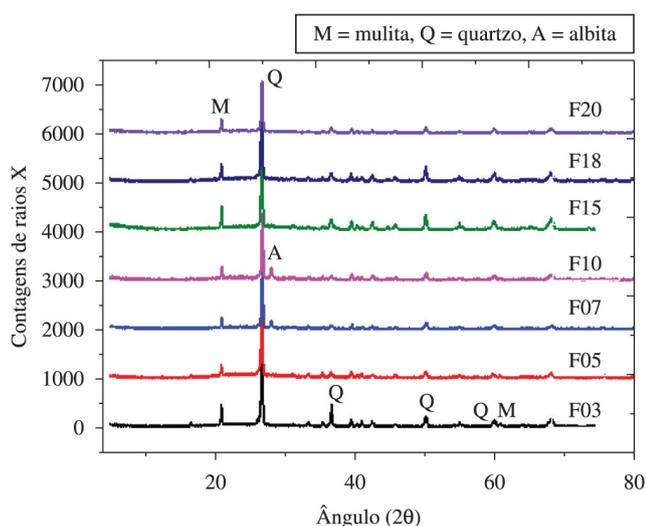


Figura 5. Difratogramas de Raios X das massas selecionadas.

que o mesmo é significativamente maior na amostra da massa F03. Ou seja, é de se esperar que se o mecanismo de dissolução dos íons cromóforos na mulita for efetivo a brancura da amostra da massa F03 seja maior do que a da F05. Os valores de L\* medidos foram F03 = 65,6 e F05 = 61,9, uma diferença considerável. Para reforçar ainda mais esse argumento cabe destacar que a temperatura de queima da amostra da massa F03 foi ligeiramente superior à da massa F05 (Tabela 6), o que deveria ter contribuído para a redução da brancura da mesma. Ou seja, esses resultados sugerem que o aumento do teor da fase mulita de fato pode levar ao aumento da brancura (L\*).

#### 4. Conclusões

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir:

- O teor de íons cromóforos influenciou significativamente a cor de queima das massas de porcelanatos esmaltados estudadas, principalmente o grau de brancura (L\*).
- Outras variáveis, dentre elas a natureza das fases formadas durante a queima, neste caso a mulita, podem afetar consideravelmente a cor de queima.
- A seleção das matérias-primas, no que se refere à cor de queima, não pode se basear única e exclusivamente nos teores de íons cromóforos.

#### Referências

1. BARBA, A. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 1997. 291 p.
2. 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**, v. 62-63, p. 7-21, 2008.
3. SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras**. São Paulo: Edgard Blucher, 1975. 340 p. v. 1: Fundamentos.
4. PETERSOHN, B. Reduction and reoxidation colours of heavy clay products in fast firing. **Ceramic Forum International**, n. 9, p. 486-489, 1996.
5. 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.
6. MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Cores e tonalidades em revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 4, n. 1-6, p. 11-18, 1999.
7. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 15463: placas cerâmicas para revestimento: porcelanato. Rio de Janeiro: ABNT, 2007.