

## Estudo de Opacificantes em Materiais Cerâmicos

Simon Cook<sup>a</sup>, Didier Arseguet<sup>b</sup>, Denham Ferguson<sup>c</sup>, Encarna Bou Solsona<sup>d</sup>, Fco. Javier García-Ten<sup>d\*</sup>, A. Moreno<sup>d</sup>, M. José Vicente Carrasco<sup>d</sup>

<sup>a</sup> *Rio Tinto, London, Reino Unido*

<sup>b</sup> *Rio Tinto Iron & Titanium, Sorel-Tracy, Quebec, Canadá*

<sup>c</sup> *Rio Tinto Iron & Titanium, Richards Bay, KwaZulu-Natal, África do Sul*

<sup>d</sup> *Instituto de Tecnología Cerámica – ITC, Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas – AICE, Universitat Jaume I – UJI, Castellón, Espanha*

\*e-mail: [javier.garcia@itc.uji.es](mailto:javier.garcia@itc.uji.es)

### Resumo

Os opacificantes são matérias-primas, naturais ou sintéticas, adicionadas às composições cerâmicas para aumentar a opacidade e o grau de brancura dos suportes, engobes e esmaltes. Os opacificantes utilizados no setor cerâmico tem evoluído devido à necessidade de otimizar a relação opacidade/custo. Atualmente os opacificantes mais utilizados são o silicato de zircônio e a alumina. A utilização de ambos opacificantes nas composições cerâmicas depende de vários fatores, entre os quais o custo, o tipo de composição onde é introduzido, a reatividade do opacificante com a matriz cerâmica, seu índice de refração, o tamanho de partícula, sua composição química e o efeito que produz sobre o comportamento e propriedades cerâmicas. No presente trabalho é realizado um estudo sistemático sobre a influência de diversos fatores sobre a opacificação em suportes e esmaltes de grés porcelânico. Foi estudado o efeito do tamanho de partícula do opacificante e a quantidade adicionada sobre a brancura e opacidade do material cerâmico, bem como sobre seu comportamento no processo cerâmico e propriedades finais. Ao ensaiar suportes de grés porcelânico foi observado que a redução do tamanho de partícula é muito mais efetiva para opacificar quando se utiliza zircônia do que quando se utiliza alumina. Além disso, para pequenos tamanhos de partícula ( $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$ ) a alumina é dissolvida parcialmente, enquanto que a zircônia permanece estável. No caso dos esmaltes, a principal diferença entre ambos os opacificantes é a elevada refratariedade e rugosidade que a alumina causa em comparação à zircônia.

**Palavras-chave:** opacificante, zircônia, alumina, esmaltes, porcelanato.

## 1. Introdução

O design e estética das placas cerâmicas é uma das características mais valorizadas ao se escolher um material para a decoração de edifícios. Estas propriedades são obtidas pela utilização de pigmentos, naturais ou sintéticos, que são incorporados nos materiais cerâmicos por diferentes procedimentos<sup>1,2</sup>. Para que estes pigmentos desenvolvam cor de forma adequada, em muitos casos é necessário ter um substrato branco, sendo este um dos principais pigmentos utilizados em suportes, esmaltes e engobes.

O silicato de zircônio ou zirconita é um dos pigmentos brancos mais utilizados em cerâmica devido a seu elevado índice de refração (1,92-1,97)<sup>3</sup> e a sua elevada refratariedade (temperatura de fusão ~2100-2300 °C)<sup>4</sup>. O tamanho de partícula utilizado depende do mecanismo de opacificação utilizado. Quando o mecanismo é o de “partículas inertes” o tamanho de partícula deve ser pequeno para que exista uma maior superfície de interação com a luz. Um dos mais utilizados para suportes de grés porcelânico, esmaltes e engobes é o denominado “five”, com um valor de  $d_{50} = 1,8 \mu\text{m}^{5-8}$ . Existe um segundo mecanismo denominado “devitrificação”, utilizado para a fabricação de fritas, no qual se emprega zirconita com

tamanho maior ( $d_{50} = 15 \mu\text{m}$ ). Neste caso, a zirconita forma parte da estrutura da frita durante o processo de fusão da mesma. Quando a frita é utilizada como matéria-prima em engobes e esmaltes ocorre a devitrificação da zirconita durante o aquecimento das placas a temperaturas superiores a 900 °C<sup>9-11</sup>. A vantagem deste mecanismo é o pequeno tamanho de partícula da zirconita devitrificada ( $d_{50} \sim 0,5 \mu\text{m}$ ), que potencializa o desenvolvimento da cor branca (opacificação).

Nos últimos anos a utilização de zirconita tem diminuído devido a vários fatores, como a elevada volatilidade de seu preço no passado<sup>12</sup>. O principal substituto da zirconita na fabricação de placas cerâmicas é a alumina calcinada que, embora resulte em menor alvura (brancura) e modifique algumas características das peças, apresenta um preço mais competitivo<sup>12-15</sup>. Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi quantificar as vantagens e desvantagens da utilização de ambos opacificantes em formulações de suportes e esmaltes cerâmicos normalmente utilizados para fabricar grés porcelânico, quando se modifica sua fração e tamanho de partícula.

## 2. Experimental

### 2.1. Materiais

Para realizar o trabalho foi utilizada uma formulação de suporte e uma de esmalte, representativa daquelas utilizadas para fabricação de grés porcelânico. A composição do suporte (composição base, em % em massa) era formada por 35% de argila, 50% de feldspato sódico e 15% de caulim, e a composição de esmalte continha 32% de frita mate (sem zirconita), 21% de wollastonita, 28% de nefelina, 8% de quartzo e 11% de caulim. A Tabela 1 mostra a análise química de ambas as composições.

Como opacificantes foram utilizados zirconita e alumina calcinada com uma superfície específica de 7,5 m<sup>2</sup>/g. Ambos opacificantes foram moídos via úmida com água, em um moinho de bolas ou de micro bolas (em função do tamanho final de partícula) até se obter um tamanho médio de partícula ( $d_{50}$ ) próximo a 5, 1,8 ou 0,5  $\mu\text{m}$ . A Figura 1 mostra a distribuição de tamanho de partícula dos opacificantes moídos, sendo incluídos os valores dos diâmetros característicos ( $d_{90}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{10}$ ).

### 2.2. Preparação e caracterização das composições do suporte

Inicialmente foi preparada a composição do suporte sem opacificante pela mistura das matérias-primas indicadas na seção anterior, e por sua moagem com água em moinho de bolas planetário, até ser obtido um resíduo de 1% em malha de 40  $\mu\text{m}$ . Sobre esta composição base foram adicionadas frações crescentes de zirconita, 3, 6 e 9% (percentuais em adição). Para se determinar o teor de alumina que proporcionaria uma brancura igual àquela obtida com a zirconita, para cada um dos tamanhos de partículas foram preparadas novas composições adicionando-se alumina

sobre a composição base. A quantidade de alumina adicionada variou entre 2 e 18%.

Para estudar o comportamento na prensagem e queima, foram conformadas amostras cilíndricas (4 cm de diâmetro e 7 mm de espessura) por prensagem unidirecional, com umidade de 5,5% (em base seca), a uma pressão de 400 kgf/cm<sup>2</sup> (~40 MPa). As amostras foram secas a 110 °C em uma estufa elétrica com recirculação de ar. Em seguida, foi determinada a densidade aparente pelo método de imersão em mercúrio. As amostras foram queimadas em um forno elétrico em um ciclo de queima rápido com um tempo de permanência em máxima temperatura de 6 minutos. A velocidade de aquecimento foi de 25 °C/min.

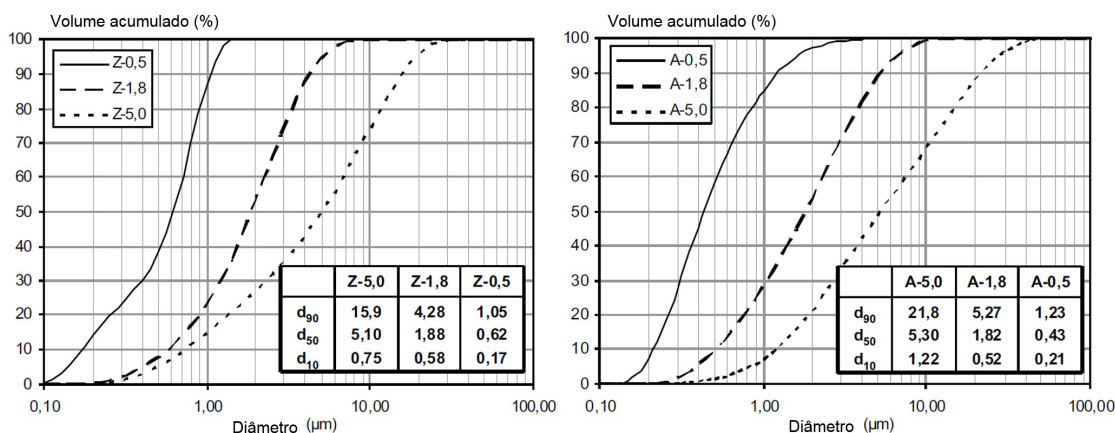
Para as amostras queimadas foram determinadas as coordenadas cromáticas, a densidade aparente e a absorção de água, medindo-se o ganho de massa das amostras as serem introduzidas em água fervente por um período de duas horas. Em seguida, foram obtidos os diagramas de gresificação para determinar a temperatura de máxima densificação ( $T_{\text{máx}}$ ), que é próxima à da queima industrial. Finalmente, foram calculadas as coordenadas cromáticas a esta temperatura para comparar o efeito da fração e tamanho de partícula do opacificante.

### 2.3. Preparação e caracterização das composições de esmalte

A preparação dos esmaltes foi feita moendo-se as composições por via úmida, a um teor de sólidos de 70% em massa, em um moinho planetário de laboratório com bolas de alumina. Carboximetilcelulose sódica foi utilizada como ligante, e como defloculante foi utilizado tripolifosfato de sódio, ambos a 0,3% em massa em relação aos sólidos. Sobre a composição de esmalte base, tomada como referência, foi adicionada zirconita a 3, 6 e 9%

**Tabela 1.** Análise química das composições de suporte e esmalte (% em massa).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	ZnO	PF
Suporte	63,8	23,6	-	0,43	0,41	0,25	5,02	1,01	0,57	-	4,68
Esmalte	58,9	16,5	0,15	0,20	13,5	0,30	4,90	2,0	0,05	1,55	1,86



**Figura 1.** Distribuição de tamanho de partícula da zirconita (esquerda) e alumina (direita).

(em massa). A alumina foi adicionada à composição de base a 1 e 9% em massa, com objetivo de igualar a opacidade proporcionada pela zirconita.

Cada esmalte foi aplicado sobre suportes crus de grés porcelânico utilizando-se um aplicador (binil) com abertura de 400  $\mu\text{m}$ . As amostras foram esmaltadas e queimadas em um forno elétrico de laboratório em distintas temperaturas máximas (1180 e 1200  $^{\circ}\text{C}$ ). Foram determinadas as coordenadas cromáticas para as peças queimadas, como indicado na seção anterior. O brilho foi determinado utilizando-se um reflectómetro com ângulo de leitura de 60 $^{\circ}$ .

### 3. Resultados

#### 3.1. Composições do suporte

A Figura 2 mostra a evolução da densidade aparente a seco com o teor de opacificante. A zirconita aumenta a densidade aparente a seco das amostras, com exceção quando o tamanho de partícula é pequeno ( $d_{50}=0,5 \mu\text{m}$ ). A alumina reduz a densidade aparente para todos os tamanhos ensaiados. O efeito de ambos opacificantes sobre a densidade aparente depende de dois fatores. Por um lado, a maior densidade real de ambos os opacificantes em relação à composição de base – 4,62 e 3,98  $\text{g/cm}^3$  para a zirconita e a alumina em relação a 2,65  $\text{g/cm}^3$  para a composição de base – tende a aumentar a densidade aparente das peças. Por outro, o tamanho de partícula do opacificante afeta o empacotamento das partículas da composição. Quando é utilizada alumina, predomina o fator empacotamento sobre o fator densidade real, o que diminui a densidade aparente. Ao ser utilizada zirconita, o fator densidade real é mais importante para tamanhos médios ( $d_{50}$ ) de 5,0 e 1,8  $\mu\text{m}$ . Para zirconita fina ( $d_{50}=0,5 \mu\text{m}$ ) a magnitude de ambos fatores é igual, resultando em uma mínima variação de densidade aparente nas amostras.

Para eliminar o fator de densidade real foi calculada a porosidade das peças secas a partir dos valores da densidade aparente e da densidade real. Os resultados são mostrados na Figura 3. Pode-se concluir que ambos os opacificantes diminuem o empacotamento da composição base, tanto quanto maior for seu teor na composição. Isto indica que na composição base existe um excesso de partículas pequenas.

As temperaturas de máxima densificação ( $T_{\text{máx}}$ ) obtidas a partir dos diagramas de gresificação são mostrados na Figura 4. À medida que aumenta o teor de opacificante aumenta a temperatura de máxima densificação como consequência da maior refratariedade de ambos materiais com relação à matriz cerâmica (composição base). Quando é utilizada zirconita, o aumento em  $T_{\text{máx}}$  não é muito grande (a inclinação das linhas é pequena), e a influência de seu tamanho de partícula não é significativa. Ao contrário, a utilização de alumina aumenta  $T_{\text{máx}}$  (maior inclinação das linhas), e a influência de seu tamanho de partícula é mais elevada.

O efeito do tamanho de partícula da alumina pode ser relacionado com alguns trabalhos publicados<sup>15</sup>, que indicam que, em composições de grés porcelânico, à medida que aumenta o tamanho de partícula, são obtidas microestruturas em estado cru que contêm poros de maior tamanho e em maior proporção. O aumento do tamanho de poro no estado cru atrasa o processo de sinterização, sendo necessárias maiores temperaturas de queima para se obter o estado de máxima densificação. No entanto, dado que os tamanhos de partículas da zirconita e da alumina são similares, e quando é utilizada zirconita não é observado efeito significativo de seu tamanho de partícula sobre  $T_{\text{máx}}$ , o maior efeito que a alumina produz pode ser devido a certa dissolução desta durante a queima, o que aumenta localmente a viscosidade da fase líquida e dificulta o processo de sinterização. A realização do

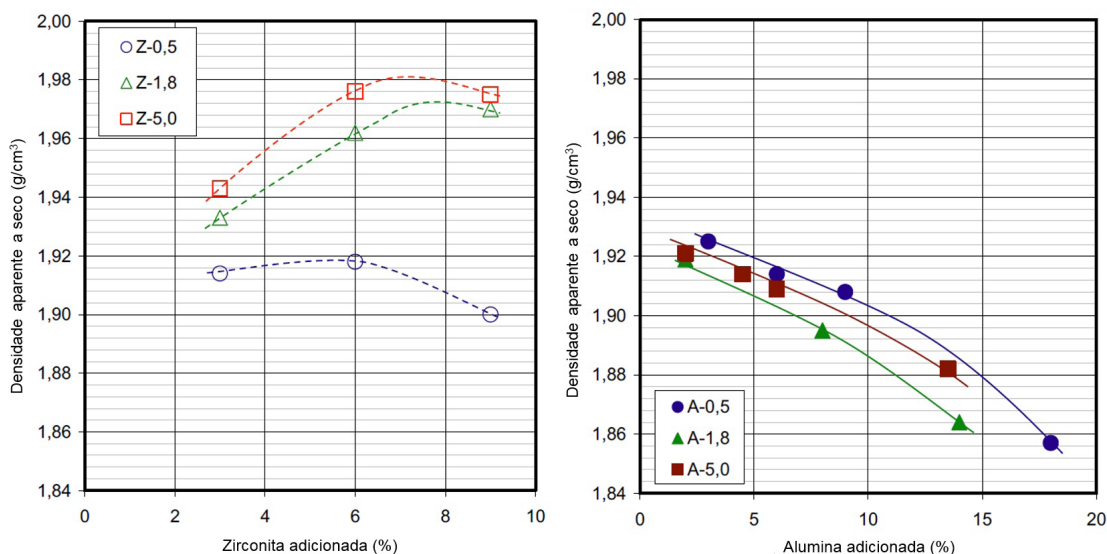
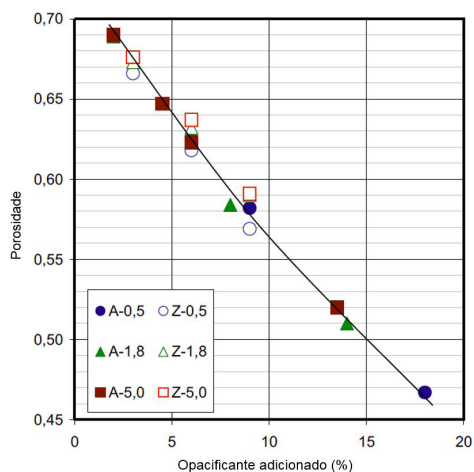
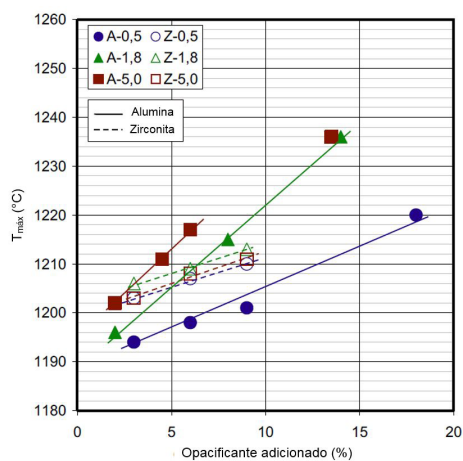


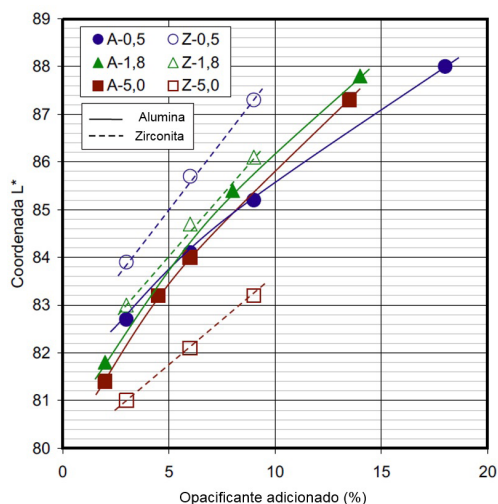
Figura 2. Evolução da densidade aparente com o teor de zirconita (esquerda) e alumina (direita).



**Figura 3.** Evolução da porosidade das peças secas com o teor de opacificante.



**Figura 4.** Variação de  $T_{max}$  em função do opacificante adicionado e de seu tamanho de partícula.

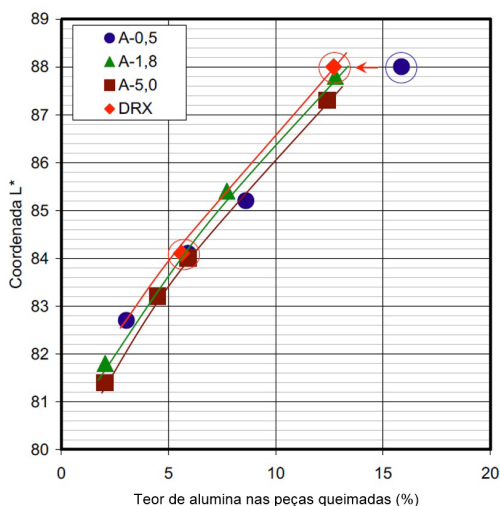


ensaio de DRX comprovou que existe certa dissolução de alumina, que não é observada para a zircônia.

A Figura 5 mostra os valores da coordenada  $L^*$  em função do opacificante adicionado e de seu tamanho de partícula. A coordenada  $L^*$  aumenta ao se aumentar o teor de zircônia e ao diminuir seu tamanho de partícula, como consequência da maior superfície de opacificante que interage com a luz. Quando alumina é utilizada, a coordenada  $L^*$  também aumenta com o teor de opacificante, mas neste caso a influência do tamanho de partícula é pequena, e se observa uma diminuição da inclinação à medida que aumenta o teor de alumina. Esta diminuição é mais acentuada quando se utiliza alumina de menor tamanho de partícula ( $d_{50}=0,5 \mu\text{m}$ ). Desta forma, quando a adição de alumina é superior a 5% a brancura obtida é menor ao se utilizar menor tamanho de partícula.

Para conhecer a razão do porquê a utilização de alumina de menor tamanho de partícula resulta em brancura menor em relação às outras duas aluminas ensaiadas, foram realizados ensaios de DRX em amostras queimadas contendo alumina, as composições A-5,0/6%, A-0,5/6% e A-0,5/18%. Foi observada a existência de uma pequena dissolução de alumina quando o tamanho de partícula é grande ( $d_{50}=5,0 \mu\text{m}$ ) e uma grande dissolução para o menor tamanho de partícula ( $d_{50}=0,5 \mu\text{m}$ ), principalmente quando o teor de alumina na amostra é muito elevado e, portanto,  $T_{max}$  também é muito elevada. A Figura 5 mostra a evolução da coordenada  $L^*$  em função do teor real de opacificante nas peças queimadas. Os losangos vermelhos representam os valores determinados por DRX. As linhas que representam a variação da coordenada  $L^*$  com o teor de alumina são paralelas e não se cruzam, como ocorre para a Figura 5, à esquerda.

Ao se comparar ambos opacificantes pode-se ver que, para grandes tamanhos de partículas ( $d_{50}=5,0 \mu\text{m}$ ), a alumina aumenta o valor da coordenada  $L^*$  em relação à zircônia devido a maior presença de impurezas corantes nesta última. Porém, a maior influência do tamanho de



**Figura 5.** Evolução da coordenada  $L^*$  com o teor e tamanho de partícula do opacificante. Esquerda: dados experimentais; Direita: dados corrigidos por DRX.

partícula da zirconita sobre a coordenada  $L^*$  resulta em que, para tamanho intermediário e médio ( $d_{50}=1,8$  e  $0,5 \mu\text{m}$ ) seja obtido um valor de coordenada  $L^*$  maior ao se utilizar zirconita.

Os valores das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  são mostrados na Figura 6. Observa-se que o aumento do teor de ambos opacificantes reduz o valor de ambas coordenadas como consequência de seu efeito opacificante na composição base, sendo que esta apresenta uma leve tonalidade avermelhada e amarelada. Com relação ao tamanho de partícula, a tendência é similar à comentada para a coordenada cromática  $L^*$ . O tamanho de partícula da zirconita mostra um efeito significativo sobre ambas coordenadas, enquanto que para a alumina não são observadas diferenças significativas ao se modificar seu tamanho de partícula. Do mesmo modo, para tamanhos grandes de opacificante ( $d_{50}=5,0 \mu\text{m}$ ), a alumina promove menor opacidade (menores valores das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$ ), enquanto que para tamanhos menores ( $d_{50}=1,8$  e  $0,5 \mu\text{m}$ ) é a zirconita que mostra um maior poder opacificante.

Para finalizar esta etapa, foi calculada, para cada tamanho de opacificante, a quantidade de alumina que deve ser adicionada para se obter uma brancura (coordenada  $L^*$ ) igual à proporcionada pela zirconita, Figura 7. Também foi feita uma comparação entre as propriedades das amostras com a mesma brancura, utilizando-se os opacificantes com tamanho de partícula atualmente em uso pela indústria ( $d_{50}=5,0 \mu\text{m}$  para a alumina e  $d_{50}=1,8 \mu\text{m}$  para a zirconita). Foi tomada como referência a composição com 6% de zirconita.

### 3.2. Composições de esmalte

Para o caso dos esmaltes, as principais variáveis de estudo foram a coordenada cromática  $L^*$ , relacionada com a opacidade e brancura da camada de esmalte, e o brilho. Foram realizadas queimas a 1180 e 1200 °C.

Os esmaltes preparados com zirconita como opacificantes se encontravam todos selados, mesmo na temperatura de ensaio mais baixa. No entanto, a introdução de alumina aumentou tanto a refratariedade que os esmaltes com maior teor de alumina não estavam selados na máxima temperatura de ensaio. A Figura 8 mostra as composições que não estavam seladas a 1200 °C. Como se pode observar, o aumento de refratariedade que a alumina causa é mais acentuado à medida que diminui o tamanho de partícula. Para o tamanho de 5  $\mu\text{m}$  a máxima quantidade que se pode adicionar é de 9%, enquanto que para tamanho de 0,5  $\mu\text{m}$  a quantidade máxima é reduzida para 4%, aproximadamente.

Na Figura 8 também são comparados os resultados obtidos a 1200 °C ao se adicionar alumina e zirconita. Pode-se comprovar que a zirconita com 5  $\mu\text{m}$  de tamanho resulta em vidrados pouco opacos, sendo sua opacidade inferior àquela obtida quando se utiliza alumina com este mesmo tamanho de partícula. Os resultados obtidos com 1,8  $\mu\text{m}$  de tamanho são muito similares, embora os esmaltes com teores de alumina superiores a 6% não se encontrem selados. Para o caso do menor tamanho, 0,5  $\mu\text{m}$ , a alumina proporciona vidrados mais opacos que a zirconita, mas seu uso é limitado a uma adição de 4% em massa, aproximadamente.

A Figura 9 mostra o brilho dos vidrados selados a 1200 °C em função da quantidade de opacificantes adicionado. Em geral, observa-se que a adição de zirconita resulta em vidrados com maior brilho em relação à adição de alumina, como consequência da reação desta com determinados componentes da fase vítrea<sup>14</sup>, e a zirconita comporta-se como um material inerte. Além disto, à medida que o tamanho de partícula diminui, são obtidos menores valores de brilho para ambos opacificantes.

A Figura 9 mostra os valores de  $L^*$  e brilho a 1200 °C para cada esmalte ensaiado. A adição de zirconita com

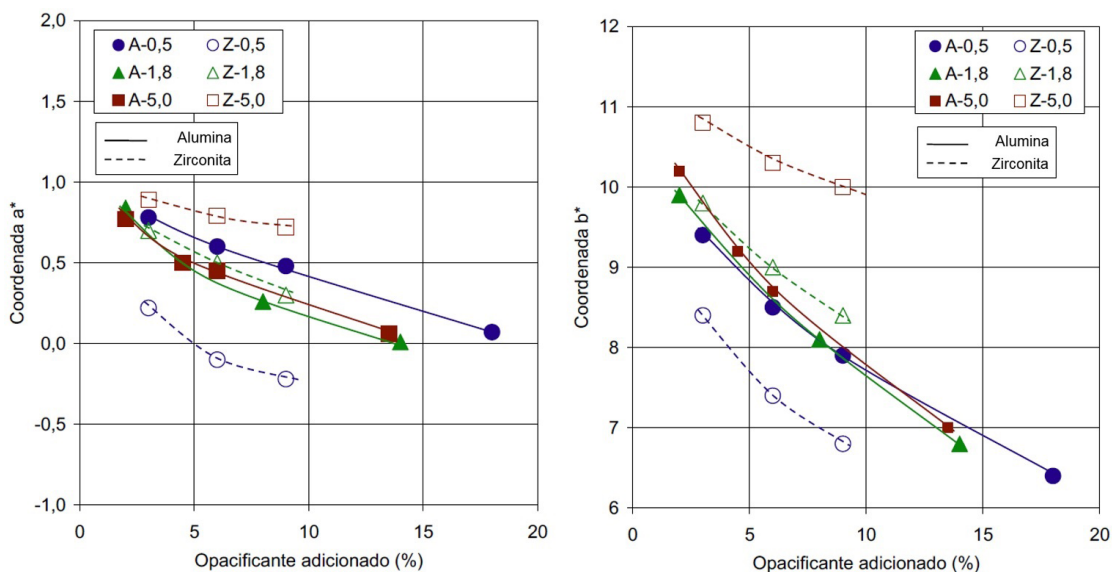
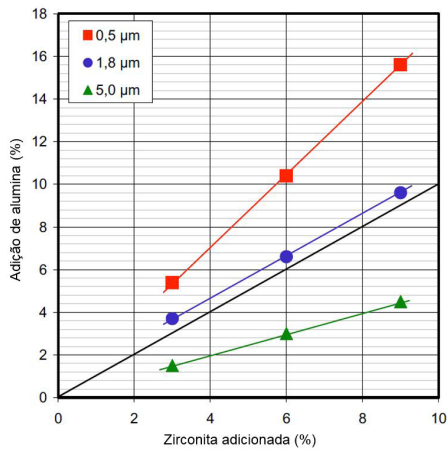


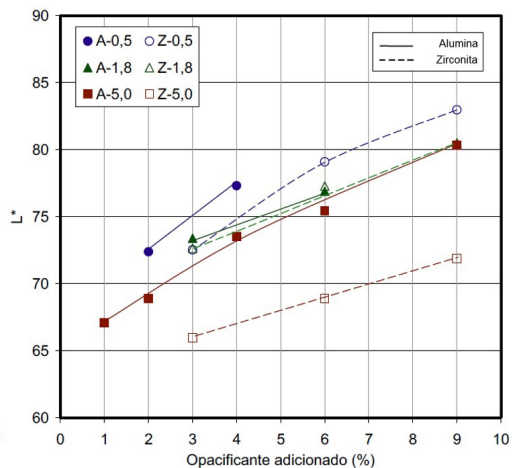
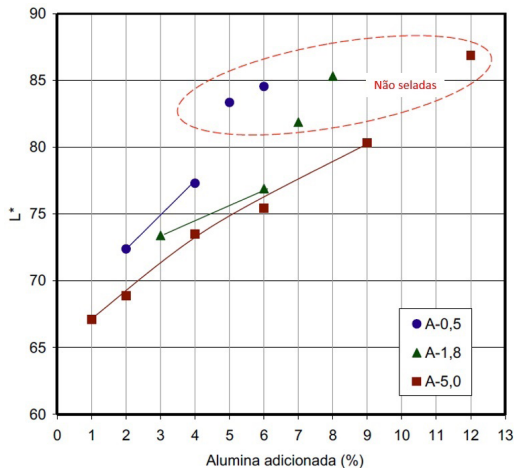
Figura 6. Evolução da coordenada  $a^*$  (esquerda) e  $b^*$  (direita) com o teor e tamanho de partícula do opacificante.



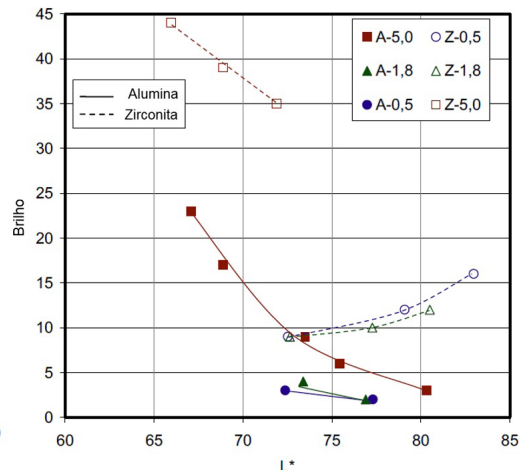
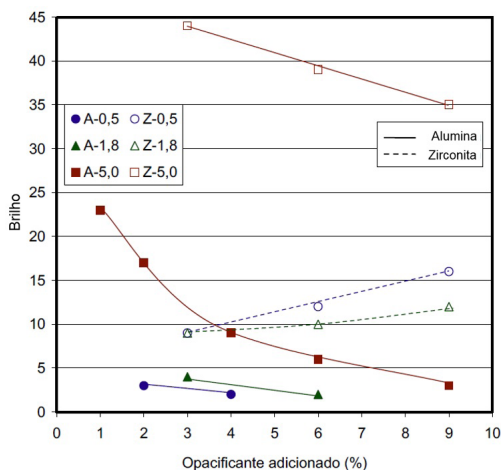
**Figura 7.** Adição de alumina que proporciona uma coordenada  $L^*$  igual à mostrada pela zircônia para cada um dos tamanhos de partículas ensaiados.

tamanho de 5 µm resulta em alto brilho. No entanto, os valores da coordenada cromática  $L^*$  são muito baixos, resultando em esmaltes pouco opacos. A capacidade opacificantes da alumina com 5 µm é superior. Porém, à medida que aumenta o valor da coordenada cromática  $L^*$  ocorre uma redução muito acentuada do brilho, resultando em esmaltes com elevada opacidade ( $L^*=80$ ) e baixo brilho (inferior a 5 unidades). A alumina com 5 µm adicionada a 4% resulta em vidrados com opacidades e brilhos similares aos obtidos com zircônia com tamanhos de 1,8 e 0,5 µm. Para as amostras de alumina de menor tamanho foram obtidos vidrados com opacidade intermediária e brilho muito baixo, não sendo obtidos esmaltes com propriedades similares às obtidas com a zircônia devido às limitações pelo aumento da refratariedade e diminuição do brilho.

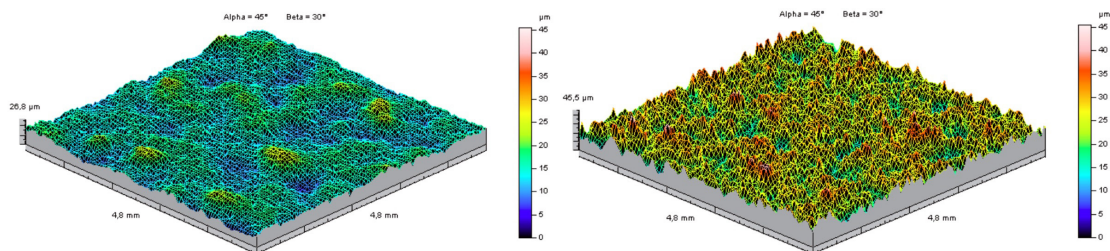
Os valores de  $L^*$  (opacidade) que podem ser obtidos com o uso da zircônia como opacificante são maiores e os vidrados apresentam maior brilho e textura mais lisa do que quando se utiliza alumina como opacificante. Para



**Figura 8.** Variação da coordenada cromática  $L^*$  para as amostras esmaltadas e queimadas a 1200 °C em função da quantidade de opacificantes adicionado.



**Figura 9.** Variação do brilho com a quantidade de opacificante adicionado (esquerda) e com o valor da coordenada cromática  $L^*$  (direita) do esmalte a 1200 °C.



**Figura 10.** Mapa topográfico dos esmaltes preparados com 9% de zirconita com 1,8 μm (esquerda) e com 9% de alumina com 5 μm (direita) que resultam em um mesmo valor de  $L^*$  a 1200 °C.

**Tabela 2.** Propriedades das composições com alumina ( $d_{50}=5,0 \mu\text{m}$ ) e zirconita ( $d_{50}=1,8 \mu\text{m}$ ) que apresentam o mesmo valor de  $L^*$  (84,7) à  $T_{\text{máx}}$ .

Opacificante	Zirconita	Alumina
Adição (%)	6,0	7,3
$T_{\text{máx}}$ (°C)	1209	1218
Contração linear (%)	8,5	8,6
$a^*$	0,5	0,4
$b^*$	9,0	8,4

mostrar as diferenças entre as texturas obtidas, a Figura 10 mostra os mapas topográficos das amostras contendo 9% de zirconita com 1,8 μm e de alumina com 5 μm, ambas com valores das coordenadas cromáticas  $L^*$  similares, como mostra a Tabela 2. Pode-se observar claramente a maior rugosidade do esmalte com alumina.

#### 4. Conclusões

Para as composições do suporte, as conclusões deste trabalho foram:

A zirconita não afeta significativamente o valor de  $T_{\text{máx}}$  quando se modifica seu teor ou tamanho de partícula. Ao contrário, a alumina tem forte influência sobre  $T_{\text{máx}}$  ao se aumentar seu teor ou ao se diminuir seu tamanho de partícula. Esta diferença é associada à dissolução parcial da alumina durante a queima.

A diminuição do tamanho de partícula da zirconita permite um elevado grau de brancura sem modificar a  $T_{\text{máx}}$ . Este procedimento não pode ser utilizado com a alumina devido à baixa influência do tamanho de partícula sobre o grau de brancura (alvura).

A substituição da zirconita comumente utilizada ( $d_{50}=1,8 \mu\text{m}$ ) por alumina ( $d_{50}=5,0 \mu\text{m}$ ) permite uma brancura similar, mas implica em se aumentar a quantidade de opacificante e a temperatura de queima, resultando em maior retração de queima.

Para os esmaltes, as conclusões obtidas foram:

O efeito opacificante da zirconita é mais efetivo quando são utilizados os tamanhos 1,8 e 0,5 μm, com efeito opacificante quase nulo para o tamanho 5,0 μm. A zirconita permite a adição de quantidades consideráveis de opacificante, tendo sido utilizados até 9% em massa sem modificar substancialmente a fundência do esmalte. O uso de zirconita como opacificante resulta em vidrados opacos

com brilho entre 10 e 15 unidades, aproximadamente. É esta a razão dele ser considerado um opacificante adequado para a obtenção de esmaltes satinados ou mates com textura suave.

A utilização de alumina como opacificante em esmaltes aumenta muito sua refratariedade, e este aumento é mais acentuado à medida que o tamanho de partícula da alumina é reduzido. Este efeito limita o uso da alumina a percentuais inferiores aos da zirconita.

As amostras de alumina ensaiadas com tamanhos inferiores a 5,0 μm causam uma diminuição acentuada de seu brilho, não sendo viável a obtenção de vidrados opacos e mates com brilhos superiores a 5 unidades.

#### Referências

- BATALLA, P. et al. Fundamentos: Cerámica para la arquitectura. Castellón: ASCER; ITC, 2009.
- SÁNCHEZ, E. et al. Porcelain tile: almost 30 years of steady scientific-technological evolution. *Ceramics International*, v. 36, 831-845, 2010.
- <http://webmineral.com/data/Zircon.shtml#.Vfq5qpcvmf5>
- [http://usfcam.usf.edu/CAM/exhibitions/1998\\_12\\_McCollum/supplemental\\_didactics/62.Zircon.pdf](http://usfcam.usf.edu/CAM/exhibitions/1998_12_McCollum/supplemental_didactics/62.Zircon.pdf)
- DONDI, M. et al. The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware. *Ceramics International*, v. 30, 953-963, 2004.
- ATKINSON, I., SMITH, M. E., ZAHARESCU, M. Examining correlations between composition, structure and properties in zircon-containing raw glazes. *Ceramics International*, v. 38, 1827-1833, 2012.
- BOU, E. Alternativas al uso del circón como materia prima para preparar recubrimientos vidriados opacos, con el fin de reducir su consumo [PhD dissertation]. Castellón: UJI, 2006.
- SOPRAN, J. R., MELCHIADES, F. G., BOSCHI, A. O. The influence of the average particle size of zircon on its opacifying capability in ceramic glazes. In: Qualicer 2008: X World Congress on Ceramic Tile Quality. Volume 3. Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 2008, pp. Pos221-Pos223.
- WANG, S. et al. Microstructural evolution and crystallization mechanism of zircon from frit glaze. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 35, n. 9, 2671-2678, 2015.
- ESCARDINO, A. et al. Estudio de la formación de fases cristalinas en vidrados blancos de circonio. *Cerámica Información*, v. 225, 14-22, 1996.

11. APARICI, J. et al. Estudio de la opacificación en vidriados cerámicos de circonio utilizados en la fabricación de baldosas de revestimiento por monococción. **Cerámica Información**, v. 197, 2-10, 1994.
12. ADAMS, R. Roskill's two reports devote in-depth coverage to zircon, zirconia & ZOC, forecasting healthy demand growth. **Focus on Pigments**, v. 2015, n. 3, 1-4, 2015.
13. A formulated solution for zircon substitution. ALTEO's ARZ Aluminas. *Cfi/Ber. DKG 90*, nº3, 2013.
14. BOU, E. et al. Influence of alumina characteristics on glaze properties. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 49, n. 4, 271-278, 2010.
15. AMORÓS, J. L. et al. Effect of green porous texture on porcelain tile properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, 2295-2301, 2007.