



UNIVERSIDADE DO SUL DE SANTA CATARINA
ROGÉRIO DE SOUZA JÚNIOR

**APLICABILIDADE DO TETRABORATO DE SÓDIO E DO DIÓXIDO DE SILÍCIO
COMO AGENTES INIBIDORES DE CONTAMINAÇÃO POR “PINTA VERDE” EM
REVESTIMENTOS CERÂMICOS**

Tubarão/SC
2018



UNIVERSIDADE DO SUL DE SANTA CATARINA
ROGÉRIO DE SOUZA JÚNIOR

**APLICABILIDADE DO TETRABORATO DE SÓDIO E DO DIÓXIDO DE SILÍCIO
COMO AGENTES INIBIDORES DE CONTAMINAÇÃO POR “PINTA VERDE” EM
REVESTIMENTOS CERÂMICOS**

Relatório Técnico/Científico apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade do Sul de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Prof. Dr. Jonathan Alexander Bork (Orientador)

Tubarão

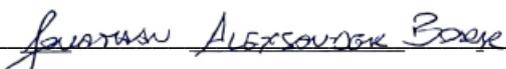
2018

ROGÉRIO DE SOUZA JÚNIOR

**APLICABILIDADE DO TETRABORATO DE SÓDIO E DO DIÓXIDO DE SILÍCIO
COMO AGENTES INIBIDORES DE CONTAMINAÇÃO POR “PINTA VERDE” EM
REVESTIMENTOS CERÂMICOS**

Este relatório técnico/científico foi julgado adequado à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade do Sul de Santa Catarina.

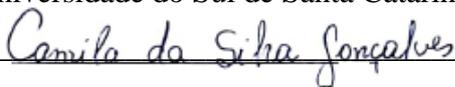
Tubarão, 19 de junho de 2018.



Dr. Jonathan Aleksander Bork (Orientador)
Universidade do Sul de Santa Catarina



Dr. Vladilen dos Santos Vilar (Avaliador)
Universidade do Sul de Santa Catarina



MSc. Camila da Silva Gonçalves (Avaliadora)
Universidade do Sul de Santa Catarina

Aos amigos e familiares.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao Senhor Deus pela vida, por estar presente durante todo meu caminhar, por me ajudar a vencer os obstáculos enfrentados e por converter minhas fraquezas em força para seguir sempre em frente. Agradeço ainda por minha família, família que tanto amo, que não há palavra no mundo que expresse tudo o que sinto por cada um.

Agradeço também ao curso de Engenharia Química por me permitir conhecer pessoas especiais ao longo dessa jornada, pessoas que se tornaram minha segunda família, com as quais passei junto por momentos difíceis. A essas pessoas serei eternamente grato!

Aos professores, agradeço por plantarem a semente da sabedoria e do conhecimento, pelo auxílio prestado quando solicitado e por exercerem de forma honrosa e brilhante a profissão de professor, oportunidade em que deixo meu especial obrigado ao Professor **Jonathan Alexander Bork**, por ser meu orientador e por servir como exemplo do que é ser um grande profissional e conhecedor da Engenharia Química.

Sou grato também aos meus amigos que me acompanharam por toda essa etapa, que jamais me deixaram desistir e me deram forças quando mais precisei. Meu especial obrigado à **Barbara Hübbe, Rafaela Brognara, Daniela Rufino e Thalita Martins**, bem como a todos que de alguma forma tornaram possível a realização desse sonho.

Agradeço também ao **Wesley Martello**, por estar ao meu lado durante a realização desse trabalho e principalmente por acreditar em mim quando eu não mais acreditava.

À empresa Itagres Revestimentos Cerâmicos pela atenção e oportunidade da realização desse trabalho em especial ao gerente industrial **Marcelo Marcon** e ao Técnico em cerâmica **Reinaldo Beluco**.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota” (Madre Teresa de Calcuta).

RESUMO

Neste trabalho foram analisados revestimentos cerâmicos (pisos), contendo o defeito denominado industrialmente como “pinta verde”. O defeito apresenta-se na forma de pontos de tonalidade esverdeada na superfície das placas cerâmicas. Os revestimentos cerâmicos compreendem artigos exclusivos para venda, importação e exportação de elevada qualidade técnica, tendo como consumidores finais pessoas físicas e principalmente o ramo da construção civil. A presença do defeito caracteriza peças de segunda qualidade e valor comercial inferior. Através da análise visual na etapa de inspeção, as amostras foram selecionadas e em seguida preparadas e analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), obtendo-se dados sobre a localização dos defeitos e sua composição química semiquantitativa (espectroscopia por dispersão de elétrons - EDS). Da análise, pôde-se constatar que a maioria dos defeitos provinha majoritariamente de inclusões de Ferro (Fe) e Cobre (Cu) na massa e/ou no esmalte.

Palavras-chave: Revestimentos Cerâmicos. Pinta verde. Defeito.

ABSTRACT

In this work ceramic tiles (floors) were analyzed, containing the defect denominated industrially as green spot. The defect is in the form of greenish-colored dots on the surface of the ceramic plates. Ceramic tiles comprise exclusive articles for sale, import and export of high technical quality, with final consumers as individuals and mainly in the construction industry. The presence of the defect features pieces of second quality and inferior commercial value. Through the visual analysis at the inspection stage, the samples were selected and then prepared and analyzed by scanning electron microscopy (SEM), obtaining data on the location of the defects and their semiquantitative chemical composition (electron scattering spectroscopy - EDS). From the analysis, it was verified that the majority of the defects came mainly from inclusions of Iron (Fe) and Copper (Cu) in the mass and/or in the enamel.

Keywords: Ceramic Coatings. Green Spot. Defect.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Vendas de Revestimentos Cerâmico no Mercado Interno em 2016.....	17
Figura 2: Produção Brasileira de Revestimentos Cerâmicos em 2016 e Evolução da Capacidade Produtiva.....	17
Figura 3: Fluxograma do Processo Cerâmico.....	18
Figura 4: Peça Cerâmica apresentando contaminação	28
Figura 5: Binil.....	30
Figura 6: Micrografia Amostra A.....	32
Figura 7: Espectrômetro área 706.....	33
Figura 8: Espectrômetro área 707.....	33
Figura 9: Micrografia Amostra B	34
Figura 10: Espectrômetro área 719.....	35
Figura 11: Espectrômetro área 720.....	35
Figura 12: Espectrômetro área 721.....	35
Figura 13: Espectrômetro área 722.....	36
Figura 14: Micrografia amostra C	36
Figura 15: Espectrômetro área 723.....	37
Figura 16: Espectrômetro área 724.....	37
Figura 17: Espectrômetro área 725.....	38
Figura 18: Espectrômetro área 726.....	38
Figura 19: Presença do elemento Cobre e Ferro nas microanálises da pinta verde.....	39
Figura 20: Mistura dos elementos que compõe a pinta verde formulada em laboratório	40
Figura 21: Pinta verde após sinterização em estufa.....	41
Figura 22: Resultado da amostra (1).....	41
Figura 23: (A) mistura de esmalte cerâmico com a presença do contaminante; (B) esmalte sem contaminação da pinta verde.	42
Figura 24: Teste utilizando 1,0 g da mistura dos inibidores e 0,1g de contaminante.....	43
Figura 25: Teste utilizando 2,0 g da mistura dos inibidores e 0,1g de contaminante.....	43
Figura 26: Teste utilizando 0,1g de contaminante sem a presença dos inibidores.....	44
Figura 27: Testes utilizando resíduo da retifica.....	45
Figura 28: Lodo residual do processo de polimento	45
Figura 29: Barbotina na etapa de peneiramento.	46

Figura 30: Barbotina após peneirada e seca.	46
Figura 31: Testes utilizando o pó da barbotina.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição dos inibidores da pinta verde	29
Tabela 2: Proporções de inibidores e contaminante	31
Tabela 3: Análise química referente as áreas da Figura 6 da Amostra A.....	32
Tabela 4: Análise química referente as áreas da Figura 9 da amostra B	34
Tabela 5: Análise química referente as áreas da Figura 14 da Amostra C	36
Tabela 6: Composição da pinta verde criada em laboratório	40

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 JUSTIFICATIVA E PROBLEMA	14
1.2.1 Objetivo Geral	15
2.2.1.1 Objetivos específicos.....	15
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	16
2.1 A PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS.....	16
2.3 O PROCESSO DE REVESTIMENTO CERÂMICO	18
2.3.1 Preparação da matéria-prima.....	18
2.3.2 Moagem.....	18
2.3.3 Atomização.....	19
2.3.4 Prensagem.....	19
2.3.5 Secagem.....	19
2.3.6 Esmaltagem.....	20
2.3.7 Sinterização.....	20
2.3.8 Acabamento e seleção.....	20
2.3.9 Embalagem e expedição.....	20
2.4 PROBLEMAS ENCONTRADOS NA PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS.....	21
2.4.1 Defeitos superficiais mais comuns encontrados na indústria de revestimentos cerâmicos	21
2.4.1.1 Manchas.....	21
2.4.1.2 Trincas	22
2.4.1.3 Defeitos decorrentes da oxidação do cobre e do ferro	22
2.4.1.3.1 <i>Oxidação do cobre e do ferro.....</i>	22
2.4.1.3.2 <i>Pinta preta</i>	23
2.4.1.3.3 <i>Pinta verde.....</i>	24
2.4.1.4 Inibidores de oxidação.....	24
2.4.1.4.1 <i>Inibidores anódicos</i>	25
2.4.1.4.2 <i>Inibidores catódicos.....</i>	25
2.5 TÉCNICAS DE ANÁLISE.....	25
2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	25

2.5.2 Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS)	27
3. METODOLOGIA.....	28
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISES DE MEV E EDS	28
3.1.1 Formulação do contaminante.....	29
3.1.2 Formulação dos inibidores da pinta verde.....	29
3.1.3 Preparação das amostras e teste do contaminante.....	30
3.1.4 Preparação das amostras e testes de atuação dos inibidores sobre a pinta verde.	30
3.1.5 Testes para detecção da pinta verde nos resíduos utilizados na produção das placas cerâmicas	31
3.1.6 Testes para verificar se há contaminantes na formulação da barbotina	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE MEV E EDS.....	32
4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura composição química EDS da amostra (A) .	32
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura composição química EDS da amostra (B) .	34
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura composição química EDS da amostra (C) .	36
4.2 RESULTADOS OBTIDOS DA APLICAÇÃO DO CONTAMINANTE FORMULADO EM LABORATÓRIO	39
4.3 FORMULAÇÃO DO INIBIDOR DA PINTA VERDE.....	41
4.4 APLICAÇÃO EM CAMPO	42
4.4.1 Testes do contaminante sintetizado em laboratório na indústria	42
4.4.2 Influências dos inibidores sobre a pinta verde na indústria	42
4.5 RESULTADO DOS TESTES PARA DETECÇÃO DA PINTA VERDE NOS RESÍDUOS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DAS PLACAS CERÂMICAS	44
4.6 TESTES PARA VERIFICAÇÃO DE CONTAMINANTES NA FORMULAÇÃO DA BARBOTINA.....	46
5. CONCLUSÃO.....	48
REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

O segmento de revestimentos cerâmicos integra o ramo de produtos que engloba a produção de materiais no formato de placas usados na construção civil para revestimento de paredes, pisos, bancadas e piscinas, em ambientes internos e externos, recebendo designações comerciais como pastilha, porcelanato, grés, lajota, piso, azulejo, etc.

Neste trabalho buscou-se caracterizar e identificar a principal causa do defeito denominado na indústria de produção de revestimentos cerâmicos como “pinta verde”, bem como traçar um perfil do uso do Tetraborato de Sódio e do Dióxido de Silício como agentes inibidores do problema.

Para a realização desse estudo, valeu-se da coleta de peças cerâmicas contendo a “pinta verde” cedidas pela empresa Itagres, bem como utilizado o histórico de estudos e análises outrora realizados por ela.

Ainda, consultas efetuadas diretamente a profissionais de larga experiência nesse setor, inclusive da própria empresa, serviram para completar lacunas de informações, bem como nortear o presente estudo.

As hipóteses de caracterização do defeito e seus possíveis inibidores foram formuladas através do cruzamento de informações obtidas por meio do estudo estatístico do defeito, das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS), bem como da literatura disponível pertinente.

1.1 JUSTIFICATIVA E PROBLEMA

A presença de pintas verdes corresponde a um dos principais defeitos visuais causadores do aumento da quantidade de peças de segunda qualidade. Como as peças de segunda qualidade são comercializadas a um valor inferior, a presença do defeito resulta em perda de qualidade da produção e perdas financeiras significativas.

Por se tratar de um defeito que se manifesta de forma aleatória nas placas de revestimento cerâmico, somado ao fato de que ainda permanecem desconhecidos a origem, assim como os componentes responsáveis pela formação da contaminação, a busca por uma solução incisiva para o problema vem sendo estudada de maneira gradual.

Em vista disso, fazendo-se um juízo precário sobre o tema, pode-se afirmar que a única informação sólida disponível a respeito da contaminação versa sobre o fato de que o esmalte ou a massa utilizado no processo pode estar sofrendo interferência, ou durante a fase de pré-fabricação – fase em que o agente contaminante está presente na matéria-prima – ou durante a fase de inicialização até a sinterização da peça cerâmica revestida.

Em outras palavras, quer-se dizer que o vício ainda não possui um ponto de ignição devidamente demarcado, porquanto somente detectado nas fases finais do processo cerâmico.

Todavia, não se pode negligenciar o fato de que às vezes o defeito pode não decorrer do aspecto químico propriamente dito, mas sim da atuação de agentes internos e/ou externos, ainda desconhecidos, presentes no maquinário, processamento ou até mesmo no próprio ambiente fabril.

Defronte a este cenário, é de grande valia obter informações completas sobre o problema e a caracterização deste defeito, sendo imprescindível a realização minuciosa de um levantamento dos componentes envolvidos no processo de fabricação, sobretudo no que diz respeito às etapas em que a massa/esmaltação está envolvida.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), aliada à espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS), pode ser uma ferramenta poderosa para auxílio na análise de problemas na indústria cerâmica de revestimentos. Por meio de alguns procedimentos, pode-se formular hipóteses coerentes acerca das principais origens e causas do defeito. Da avaliação dessas hipóteses pode-se identificar a origem do problema, realizando ações corretivas diretas que podem se traduzir em uma melhoria da qualidade do produto.

Portanto, a realização de um trabalho sistemático para a avaliação e solução do problema é importante já que pode evitar ações corretivas aleatórias pouco fundamentadas e na maioria dos casos ineficientes.

Em se tratando do exposto, a hipótese deste trabalho consiste na **possibilidade de utilização do Tetraborato de Sódio e do Dióxido de Silício como agentes inibidores de contaminação por “pinta verde” em revestimentos cerâmicos**, em estudo exploratório realizado para o Estágio Supervisionado de Engenharia Química, em Tubarão (SC), no ano de 2018.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Analisar a possibilidade de utilização do Tetraborato de Sódio e do Dióxido de Silício como agentes inibidores de contaminação por “pinta verde” em revestimentos cerâmicos.

2.2.1.1 Objetivos específicos

- a) Obter informações, a partir de análise macroscópica, sobre as características morfológicas e possível localização preferencial de ocorrência do defeito (pinta verde) nas peças;
- b) Caracterizar o defeito do ponto de vista microestrutural e químico por meio de técnicas pertinentes;
- c) Selecionar e analisar as principais e possíveis causas do defeito, utilizando como base os dados e evidências das caracterizações realizadas, de maneira a obter indicações que justifiquem ou que confirmem a origem do defeito considerado e a utilização do meio mais adequado para inibi-lo.
- d) Sintetizar a pinta verde em laboratório para experimentação em campo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 A PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Segundo Fiorito (1994), nos últimos anos, a indústria cerâmica apresentou um crescimento exponencial em seu setor de produção. Com base nos últimos dados que se tem acesso, mais precisamente correspondentes à década de 70, infere-se que a produção de revestimentos cerâmicos alcançou números na casa dos quase 35,5 milhões de metros quadrados ao ano, tendo praticamente triplicado nos últimos dez anos.

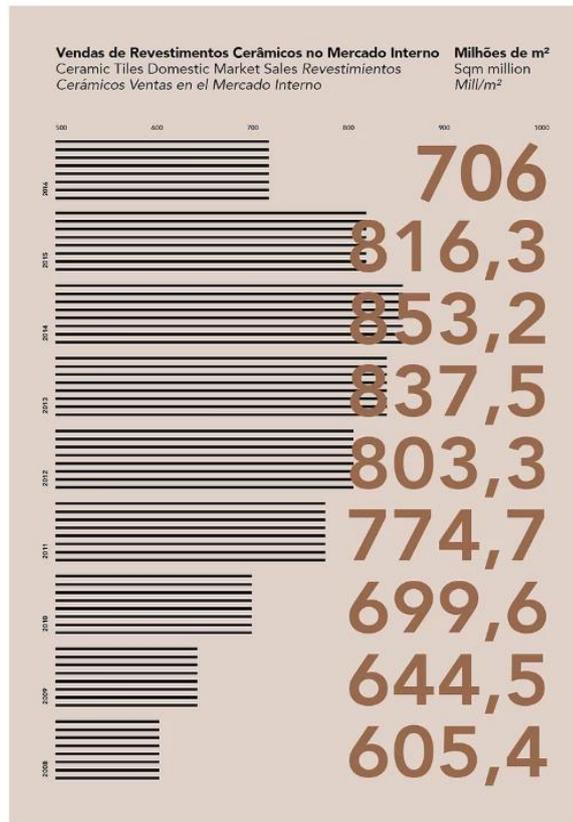
Defronte a esse cenário, destacaram-se países como a Itália, seguida pelo Brasil e Espanha, como pioneiros no mercado cerâmico mundial.

Já no que diz respeito aos reflexos desse aumento no contexto econômico brasileiro, verifica-se um aumento de 1% do PIB (Produto Interno Bruto) do país, sendo que neste nicho mercadológico revela-se a Cerâmica Estrutural e a Cerâmica de Revestimento como os principais seguimentos de produção. (BRESSIANI; BUSTAMANTE, 2000).

De acordo com a ANFACER (Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmicas para Revestimentos) o Brasil é mundialmente o segundo maior produtor de revestimentos cerâmicos, contando com noventa e duas empresas contabilizadas no ano de 2016, concentradas na região Sul e Sudeste do país e em expansão no Nordeste. Nesse mesmo ano, o país produziu cerca de 792 milhões de metros quadrados de revestimentos, atingindo a capacidade instalada de aproximadamente 76%. Já as vendas atingiram cerca de 800,3 milhões de metros quadrados, da qual 88,2% foi comercializada para o mercado interno e os outros 11,8% destinada ao mercado externo.

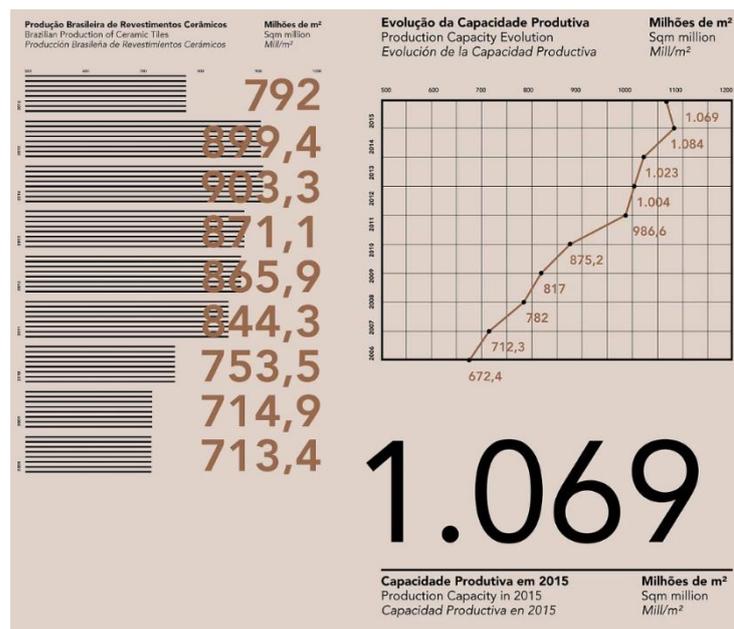
Para ilustrar o assunto, reproduz-se os gráficos abaixo demonstrando o crescimento do seguimento de revestimento cerâmico.

Figura 1: Vendas de Revestimentos Cerâmico no Mercado Interno em 2016.



Fonte: ANFACER, 2018.

Figura 2: Produção Brasileira de Revestimentos Cerâmicos em 2016 e Evolução da Capacidade Produtiva.

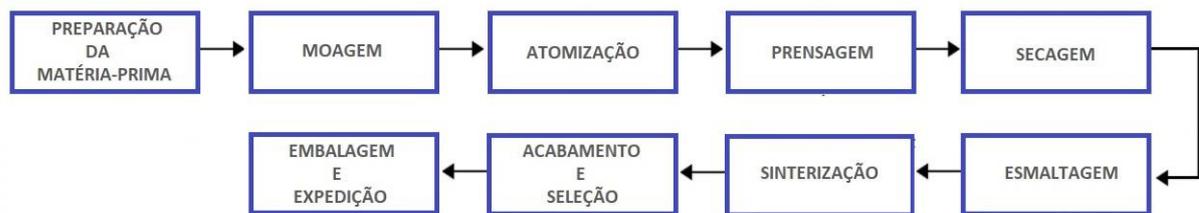


Fonte: ANFACER, 2018.

2.3 O PROCESSO DE REVESTIMENTO CERÂMICO

De acordo com Tolentino (2015), a produção de cerâmica de revestimento pode ser dividida em quatro etapas: recebimento e armazenamento da matéria-prima, prensagem das placas cerâmicas, tratamento térmico e acabamento.

Figura 3: Fluxograma do Processo Cerâmico



Fonte: do autor, 2018.

2.3.1 Preparação da matéria-prima

De acordo com a Associação Brasileira de Cerâmica – ABCERAM, a maior parte das matérias-primas utilizadas nas indústrias cerâmicas é tradicional, podendo ser encontradas por toda a superfície da crosta terrestre.

Dentre elas, destacam-se a argila, o feldspato e a areia como as três mais básicas utilizadas no processo de fabricação do revestimento cerâmico, subdividindo-se a argila em várias espécies minerais, segundo Shreve (2008).

O processo de produção do revestimento cerâmico inicia-se com o recebimento e armazenamento da matéria-prima. Após o processo de armazenagem da matéria-prima, ela é pesada de acordo com a formulação desejada e em seguida encaminhada para o processo de moagem.

2.3.2 Moagem

Esta fase consiste na mistura das matérias-primas do revestimento cerâmico com o objetivo de que as partículas tenham seu tamanho reduzido (TOLENTINO, 2015).

Na sequência, a mistura reduzida é levada ao moinho já misturada em água e depois da obtenção da granulometria desejada, obtém-se a massa cerâmica líquida denominada barbotina, a qual segue para armazenamento.

Geralmente, durante o processo de moagem, as partículas podem atingir granulometria na ordem de 1 mm (op cit.).

2.3.3 Atomização

Após o processo de moagem, a barbotina é filtrada em uma peneira vibratória para a remoção de particulados indesejados e em seguida, é depositada em tanques com agitação mecânica a fim de se evitar sua decantação.

Uma vez que o revestimento cerâmico ao final do processo dispensa a utilização de água para obter suas propriedades físicas, a barbotina então é bombeada para o atomizador. No interior do atomizador a barbotina segue de encontro com o fluxo de ar aquecido a temperatura de 500-600 °C, resultando na evaporação de praticamente toda água presente nas partículas cerâmicas. Finda essa etapa, sobra depositado no fundo da torre o granulado que então segue para os silos através de correias transportadoras.

2.3.4 Prensagem

É nesta parte do processo de produção dos revestimentos cerâmicos que o granulado obtido no atomizador é moldado nos mais diversos tamanhos e formatos em atenção à programação pré-estabelecida pelo setor de produção da fábrica. A essa etapa dá-se o nome de prensagem (id ibid.). Além da finalidade de formatação, a prensagem também se encarrega de eliminar o ar existente na massa.

2.3.5 Secagem

A eliminação de qualquer vestígio de água presente nos revestimentos cerâmicos se dá por meio do processo de secagem. A retirada da água se faz necessária para impedir que a evaporação resulte em imperfeições e deformidades nas peças cerâmicas durante o processo de sinterização. Com esse objetivo, as peças passam por uma secagem mais lenta, em temperatura aproximada dos 170 °C.

2.3.6 Esmaltagem

Responsável pela decoração desejada, é na esmaltagem que a peça crua recebe uma fundação consistente na aplicação de uma camada de engobe a fim de que sejam corrigidas imperfeições na superfície da peça. Finalizada a fundação com a aplicação da camada de engobe, a peça recebe então, uma camada de esmalte, nos casos de peças sem desenho. Já naquelas que terão arte, os desenhos são impressos através de impressoras HD. Ressalta-se que além da estética que o esmalte proporciona, este também garante melhor resistência e durabilidade à peça cerâmica contra choques mecânicos.

2.3.7 Sinterização

Baccelli Júnior (2010) explica que o processo de sinterização se resume na exposição das peças já esmaltadas a altas temperaturas dentro de fornos contínuos, pois é nesse cenário que ocorre a calcinação das peças cerâmicas, bem como a alteração de propriedades físico-químicas, como coloração e dimensionamento.

O processo de sinterização ocorre a uma temperatura de 600 a 1190 °C e por essa razão se faz necessária à remoção total da água presente nas peças durante a fase de secagem, pois uma vez presente durante a fase de sinterização, haverá grandes chances de ocorrerem deformidades causadas por evaporação.

2.3.8 Acabamento e seleção

Já na etapa de finalização, as peças recebem polimento e/ou retificações de acordo com a necessidade de cada cliente. Na sequência, passam por uma etapa de triagem para fins de identificação de peças que apresente eventuais irregularidades ou que estejam fora do padrão programado.

2.3.9 Embalagem e expedição

Realizada a triagem final, as peças são acondicionadas em caixas de papelão e carregadas em caminhões para então, por fim, serem destinadas aos consumidores/distribuidores.

2.4 PROBLEMAS ENCONTRADOS NA PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Com a expansão desenfreada das indústrias após a Revolução Industrial, ainda mais fomentada pelos avanços tecnológicos, a busca por um diferencial que permita a uma empresa se destacar entre as demais, é nos dias de hoje, requisito básico para manter-se em pé no mercado industrial fortemente globalizado.

É defronte a essa competitividade, que serve como ignição para a criação de novas ideias e projetos, que as empresas buscam incansavelmente atender as necessidades dos consumidores cada vez mais exigentes.

Embora os obstáculos nessa trajetória sejam inevitáveis, também se revelam necessários, porquanto uma vez superados, resultam em produtos de qualidade.

Porém, produzir com qualidade não é sinônimo de se produzir com facilidade.

A desvalorização de produtos por vícios/defeitos é um dos fatores com maior potencial de prejudicialidade em qualquer ramo da indústria e não deixaria de ser na indústria de revestimentos cerâmicos, principalmente quando se considera a ocorrência de defeitos visuais que comprometem a estética dos produtos.

Esse é o caso do defeito conhecido na indústria de revestimentos cerâmicos como “pinta verde”, que prejudica a estética das peças e pode ter origem em qualquer fase da produção embora sua detecção ocorra majoritariamente após a fase de sinterização, podendo ainda, decorrer de fatores externos como a contaminação da própria matéria-prima.

Palmonari (1989) relata que nos últimos anos os defeitos das indústrias cerâmicas tem sido tema de várias pesquisas a fim de solucionar ou amenizar os problemas encontrados dentro do setor produtivo.

2.4.1 Defeitos superficiais mais comuns encontrados na indústria de revestimentos cerâmicos

Abaixo serão citados os defeitos superficiais mais comuns encontrados nas indústrias de revestimentos cerâmicos.

2.4.1.1 Manchas

O surgimento de manchas na superfície da peça cerâmica pode ocorrer por diversos motivos.

Um deles pode ser a *mancha d'água*, visível na superfície da peça cerâmica e que tem ocorre abaixo do esmalte, mais precisamente na camada de engobe, que está localizada entre o esmalte e a massa cerâmica.

Segundo Gilbertoni, Menegazzo, Neto, Paschoal e Quinteiro, (2010), essas manchas só são visíveis quando utilizados esmaltes transparentes e/ou engobes brancos. A ocorrência desse tipo de defeito está associada à presença excessiva de umidade no ambiente, condição está que implica no escurecimento da superfície cerâmica, resultando em padrões de tonalidades diferentes do original.

Além disso, outro problema que pode contribuir para o aparecimento de manchas é a migração de corantes juntos com a água para a parte interna da peça, através do ajuntamento mal colocado ou de recorte da mesma quando já assentada na parede ou chão.

2.4.1.2 Trincas

A ocorrência de trincas em peças de revestimento cerâmico pode ser considerado um dos defeitos mais comum deste ramo. Segundo Aguiar, Bianchi e Schuller (2008), a ocorrência de trincas nas peças cerâmicas pode estar diretamente ligada à diferença de coeficientes de expansão térmica entre a matriz e as fases cristalinas, em outras palavras, as trincas decorrem da variação da temperatura no processo de queima, pois as partículas se contraem mais que a matriz, fazendo que se resulte em trincas ao redor das partículas.

2.4.1.3 Defeitos decorrentes da oxidação do cobre e do ferro

2.4.1.3.1 Oxidação do cobre e do ferro

A oxidação dos metais ocorre em decorrência do grau de afinidade com que o metal tem com o oxigênio. Quanto menor for essa relação, mais difícil será para o metal sofrer oxidação.

Um exemplo de metal que apresenta baixa interação com o oxigênio, é o Cobre e devido a essa pouca afinidade, o óxido de Cobre só pode ser obtido quando exposto ao oxigênio por grande período de tempo, juntamente com algum agente oxidativo (água, vapor d'água ou o próprio ar).

O processo oxidativo dos metais pode sofrer a incidência de fatores externos, que acabam modificando a velocidade da reação. Dentre esses fatores pode-se citar a temperatura, que em escala elevada, aumenta a mobilidade iônica, ou seja, aumenta a capacidade de

movimentação dos íons através do meio, sendo que quanto maior a agitação desses átomos, mais rápido dar-se-á o processo de oxidação. Como resultado da exposição do metal à altas temperatura, o grau de afinidade com o oxigênio aumenta, o processo oxidativo acelera, fazendo com que o Cobre ganhe uma cobertura de coloração esverdeada, eis que então, obtido o óxido de Cobre. O óxido de cobre tem aplicação na produção de vidrados devido ao seu alto poder de coloração (FERREIRA, 2011).

De conhecimento popular, a ferrugem nada mais é do que o processo oxidativo do Ferro. Esse metal tem como sendo uma das suas características mais conhecidas, a facilidade de oxidar-se. Tal fenômeno ocorre devido a grande afinidade que o Ferro possui com o oxigênio, ao passo que oxida facilmente mesmo quando exposto a temperatura ambiente e de forma ainda mais acelerada em temperaturas elevadas.

O óxido de Ferro pode ser encontrado em seu estado divalente (FeO), de coloração azul esverdeada, bem como em seu estado trivalente (Fe₂O₃), onde apresenta tonalidade amarela esverdeada. Em grandes quantidades revelam cores mais intensas e esverdeadas (id *ibid.*).

Na esfera da produção de revestimentos cerâmicos, o Ferro e o Cobre, atuam como contaminantes que acabam prejudicando a estética das peças cerâmicas. O processo oxidativo desses intrusos metálicos na massa e/ou esmalte aumenta gradativamente durante a fase de sinterização das peças cerâmicas, momento em que são expostas ao calor elevado.

2.4.1.3.2 *Pinta preta*

Considerada pela indústria cerâmica como um dos defeitos de maior ocorrência na produção de revestimentos cerâmicos, a pinta preta é responsável pela baixa na qualidade das peças, e conseqüentemente, contabiliza prejuízos financeiros para as empresas.

Segundo Cabrelon e Boschi (2005) durante análises, atribuíram ao alto teor de Ferro, a razão pela qual tais pintas aparecem nas peças cerâmicas. Todavia, os autores ressaltam que o Ferro não é o único protagonista no que diz respeito ao surgimento das pintas pretas, podendo elas advirem da existência de outros elementos.

Nesse contexto, Eppler (2001), aduz que existem várias fontes de contaminantes, citando por exemplo as matérias-primas, que transmitem esses elementos intrusos para a processo de produção, que acabam chegando ao esmalte, que após a sinterização, manifesta o defeito. Contudo, não se pode deixar de mencionar que as argilas utilizadas nas receitas das

massas para a fabricação das peças cerâmicas frequentemente apresentam impurezas, sendo eles o Ferro (Fe) e o Titânio (Ti).

Não fosse suficiente o autor lembra ainda que os equipamentos usados na produção das placas cerâmicas também podem introduzir contaminantes. Os moinhos são apontados como o principal equipamento transmissor desses contaminantes.

Por fim, registra-se a importância do cuidado que se deve ter na escolha da matéria-prima, na limpeza da superfície das peças, bem como dos equipamentos a fim de se evitar o contágio desses metais na produção dos revestimentos cerâmicos.

2.4.1.3.3 *Pinta verde*

Assim como a pinta preta, a pinta verde também é um defeito que se manifesta na maioria das vezes, na superfície da peça cerâmica, sendo que esse defeito decorre da incidência do Cobre e do Ferro como agentes contaminantes.

Ela difere da pinta preta justamente por ter o Cobre como contaminante majoritário.

Já Ferreira (2011) acrescenta ainda um terceiro elemento responsável como causador da pinta verde. O autor aponta juntamente com o Cobre, o Cromo como agente causador do defeito, apresentando ambos os metais níveis similares de participação no aparecimento da pinta verde. Entretanto atrela ao Cobre o percentual de maior participação no que diz respeito ao aparecimento dessa pinta, em razão da sua alta solubilidade, característica que facilita sua difusão nos esmaltes cerâmicos.

2.4.1.4 Inibidores de oxidação

Considera-se um inibidor de oxidação a substância ou mistura de substâncias que quando presentes no material a qual se deseja proteger, tem como função a diminuição ou eliminação da oxidação.

Segundo Andrade (1992), os inibidores têm a capacidade de bloquear a atividade da reação anódica e uma vez em contato com o material não poderão mudar substancialmente suas propriedades físicas, químicas e mecânicas.

Segundo Hansson, Mammoliti e Hope (1998), para que um inibidor seja definido como ideal para um processo, o mesmo terá que prevenir ou inibir a oxidação quando adicionado ao material que se deseja proteger.

Já Segundo Gentil (2003) discorre acerca da importância de se mensurar a quantidade de inibidores utilizados, porquanto a utilização de uma quantidade abaixo do essencial para a inibição do processo oxidativo, poderá apresentar efeito contrário e deflagrar a aceleração da oxidação do metal com ataques localizados, dos quais poderá se observar a corrosão puntiforme.

Classificam-se como inibidores de corrosão os Anódicos, Catódicos, Neutralizantes, Formadores de filme, Desaeradores (remoção de O₂) e os Fase vapor.

2.4.1.4.1 Inibidores anódicos

Inibidores anódicos são agentes que quando em contato com o produto de oxidação reagem com o mesmo formando um filme aderente e bastante insolúvel na área anódica, tendo como função o aumento da resistência do material e o favorecimento da passivação do mesmo, oferecendo maior resistência ao processo oxidativo.

O emprego dos inibidores anódicos ocorre somente em relação aos metais, especialmente quando expostos em meios altamente agressivos.

Alguns reagentes podem ser utilizados como inibidores anódicos, destacando para essa função o Bórax (Tetraborato de Sódio), os Silicatos, os Polifosfatos, o Benzoato de Sódio, Nitritos e o Molibdato.

2.4.1.4.2 Inibidores catódicos

Inibidores catódicos são agentes que quando em contato com o material formam um filme protetor advindo da reação dos íons metálicos da solução com os íons formados na região catódica. Esses agentes impedem a difusão do oxigênio e também a condução de elétrons.

Os Polifosfatos, os Compostos Organo-fosfonatos, Sais de Zinco e Ésteres de Fosfatos revelam-se como exemplos de reagentes catódicos que apresentam capacidade inibidora.

2.5 TÉCNICAS DE ANÁLISE

2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura consiste na técnica de análise, por meio da utilização de um microscópio eletrônico de varredura, capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Em outras palavras, torna visível aquilo que não é possível ser visto a olho nu.

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. (DEDAVID, 2007, p. 9).

De acordo com o mesmo autor (2007), o MEV é considerado um dos instrumentos mais versáteis para análises e observação das características microestruturais de materiais sólidos. Pode-se destacar que a principal razão de ser muito utilizado, se dá pela capacidade de gerar imagens de alta resolução, permitindo a observação de estruturas de valores na ordem de 2 a 5 nanômetros.

Essa técnica [microscopia por varredura eletrônica] revela-se mais vantajosa quando comparada, por exemplo, com a microscopia óptica, a qual utiliza lupas para observação das amostras, por três principais razões, segundo destaca Tomelin (2007): maior foco na área da análise, mesmo tendo as amostras superfícies irregulares; maior capacidade de ampliação sem perda do foco do alvo visualizado e opção de acoplagem a um espectroscópio, instrumento pelo qual se realiza a EDS (espectroscopia de dispersão de energia de raios-X), permitindo a determinação semiquantitativa da composição química dos ponto selecionados.

Na microscopia eletrônica de varredura, um canhão produz um feixe de elétrons com energia suficiente para ser captado pelos detectores. Os elétrons são produzidos pelo efeito termoiônico em um filamento de tungstênio, ou seja, é fornecido calor suficiente ao mesmo para que haja a liberação de elétrons pelo material. Esses elétrons são colimados por lentes eletromagnéticas e defletidos no sentido horizontal e vertical por bobinas defletoras, gerando a varredura do feixe através da amostra em análise. (TOMELIN, 2007, p. 32).

Arrematando, Maliska, (sem ano), corrobora a imprescindibilidade da MEV nos mais diversos campos da ciência e da pesquisa, como o da engenharia dos materiais, eletrônica, geologia, etc, haja vista sua capacidade de fornecer informações detalhadas da microestrutura dos materiais, o que se qualifica como sendo de grande valia aos profissionais dessas áreas.

2.5.2 Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS)

A Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X, popularmente conhecida no meio científico pela sigla EDS, permite a determinação da estrutura ambiente dos átomos, bem como a identificação do material, sua estrutura bem como seus íons. Isso se dá por que a EDS é capaz de analisar a radiação emitida ou absorvida por esses átomos.

Nesse sentido, explica Tomelin:

A microanálise por energia dispersiva é realizada através da detecção de raios-X característicos dos átomos da amostra, que são produzidos devido à ionização das camadas internas dos mesmos, devido à interação com os elétrons primários. A detecção dos raios-X emitidos pela amostra pode ser realizada tanto pela medida de sua energia (EDS) como do comprimento de onda (WDS), sendo o primeiro mais usado em função da rapidez na avaliação dos elementos. (TOMELIN, 2007, p. 32).

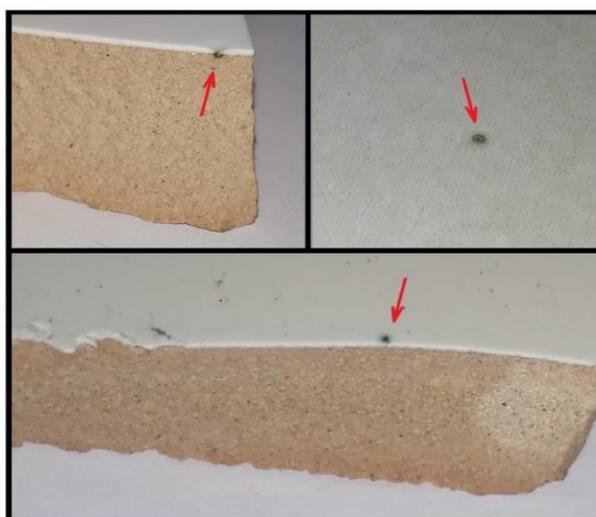
É da necessidade de caracterização dos elementos químicos que eventualmente podem estar inseridos em determinado meio, que decorre a utilização da Espectroscopia de Energia Dispersiva.

A referida técnica possibilita a análise do material estudado por meio das interações que este apresenta com as partículas, mais precisamente, em relação à energia emitida ou absorvida pelas partículas do meio.

3. METODOLOGIA

Considerando que o defeito “pinta verde” se manifesta ao fim do processo de sinterização das peças de revestimento cerâmico, o presente estudo partiu deste ponto para caracterização da referida anomalia.

Figura 4: Peça Cerâmica apresentando contaminação



Fonte: do autor, 2018.

O fato de que a pinta verde somente pode ser visualizada ao final do processo de sinterização tem sido motivo de grande preocupação para a empresa Itagres Revestimento Cerâmico, pois produzir revestimento cerâmico, sem saber onde se encontra o nascedouro de tal anomalia, torna-se um processo muito desvantajoso e custoso para a empresa.

Em vista disso, com o intuito de descobrir o que causa a contaminação dos revestimentos cerâmicos, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura em conjunto com a espectroscopia de dispersão de energia de raio-X, realizadas por laboratório terceirizado¹.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISES DE MEV E EDS

No processo de seleção de amostras foram selecionadas aleatoriamente placas cerâmicas que continham o defeito de interesse, advindas do processo de fabricação do material cerâmico.

Para as análises, foram extraídas das peças fragmentos de revestimento cerâmico contendo contaminação por “pinta verde”, das quais foi possível auferir a composição cada agente contido na pinta verde, sendo eles: Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Ferro (Fe), Cobre (Cu) e Zinco (Zn). Feito isso, procedeu-se o processo de sintetização do contaminante.

3.1.1 Formulação do contaminante

Uma vez identificados os possíveis agentes contaminantes responsáveis pelo aparecimento das pintas verdes nas peças cerâmicas, preparou-se uma mistura contendo as porcentagens analisadas de cada um, na qual foi adicionado Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) para obtenção de melhores resultado de fusão.

Na sequência, a mistura seguiu para sinterização em estufa à temperatura de 900 °C por 1 hora.

3.1.2 Formulação dos inibidores da pinta verde

Os inibidores utilizados na tentativa de neutralização do defeito foram o dióxido de silício (quartzo) e o borato de sódio (bórax), dos quais as formulações foram inicialmente projetadas por meio de testes experimentais no laboratório da Universidade do Sul de Santa Catarina – UNISUL.

A seguir, demonstra-se as proporções utilizadas nos testes em laboratório:

Tabela 1: Composição dos inibidores da pinta verde

	Contaminante (%)	Quartzo (%)	Bórax (%)
Amostra 1	20	40	40
Amostra 2	30	35	35
Amostra 3	40	60	0
Amostra 4	40	0	60
Amostra 5	40	30	30

Fonte: do autor, 2018.

¹ Laboratório de Análises Químicas e Ambientais (LAQUA).

3.1.3 Preparação das amostras e teste do contaminante

Obtida a formulação mais adequada e que preliminarmente apresentaria melhores resultados em termo de inibição do agente contaminante, partiu-se para aplicação em campo.

Da linha de produção, foram selecionadas peças contendo apenas a aplicação do engobe. Em seguida, adicionou-se 0,1 g do contaminante formulado em 100 mL de esmalte cerâmico, submetendo tal mistura à agitação mecânica para obtenção de maior homogeneidade.

Após a agitação, utilizou-se um binil com espessura de 0,2 mm como mostrado na Figura 5, para aplicação da mistura (esmalte + contaminante) sobre a peça cerâmica.

Figura 5: Binil



Fonte: do autor, 2018.

Após aplicação da mistura contaminada à peça contendo apenas engobe, a amostra seguiu para sinterização no forno cerâmico, esperando-se que o contaminante misturado ao esmalte formaria a pinta verde no final da sinterização.

3.1.4 Preparação das amostras e testes de atuação dos inibidores sobre a pinta verde

Nessa etapa, procedeu-se a aplicação de 0,1 g de contaminante misturado a 100 mL de esmalte, ainda acrescido por 1 g da formulação contendo 50% de cada inibidor. Após agitação, a mistura foi aplicada à peça cerâmica, repetindo-se a aplicação por toda a extensão da mesma e levada ao forno para sinterização para, na sequência, ser procedida a análise da atividade dos inibidores sobre o contaminante.

Repetiu-se esse procedimento alterando o teor de contaminante e de inibidores com as proporções abaixo:

Tabela 2: Proporções de inibidores e contaminante

	Bórax + Quartzo (g)	Pinta Verde (g)	Esmalte (mL)
Teste 01	0,5	0,2	100
Teste 02	1,0	0,2	100
Teste 03	1,5	0,2	100
Teste 04	2,0	0,2	100
Teste 05	0,5	0,1	100
Teste 06	1,0	0,1	100
Teste 07	1,5	0,1	100
Teste 08	2,0	0,1	100

Fonte: do autor, 2018.

3.1.5 Testes para detecção da pinta verde nos resíduos utilizados na produção das placas cerâmicas

Haja vista que alguns resíduos como o pó da retifica e o lodo da etapa de polimento são reutilizados na produção das placas cerâmicas, os mesmos também foram analisados para possível identificação de contaminantes presentes, bem como descarte de eventuais hipóteses de origem da pinta verde.

O teste foi realizado com aplicação de esmalte não contaminado seguido de uma camada do pó residual da etapa de retificação das peças cerâmicas.

Já com o lodo advindo do processo de polimento das peças, este foi peneirado em uma peneira de malha #200 com água corrente. Já seco o material peneirado em estufa a 150 °C, este foi depositado sobre a peça esmaltada.

Aplicados os resíduos sobre as peças, encaminhou-se as mesmas para o processo de queima e analisou-se posteriormente os resultados de forma visual.

3.1.6 Testes para verificar se há contaminantes na formulação da barbotina

Para este teste foram separados 10 litros de barbotina, peneirados em malha #200, e levado o material peneirado para secagem em estufa a 150 °C. Após aplicou-se a barbotina peneirada e seca sobre uma peça cerâmica esmaltada com esmalte não contaminado, seguindo a amostra para sinterização para posterior análise.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

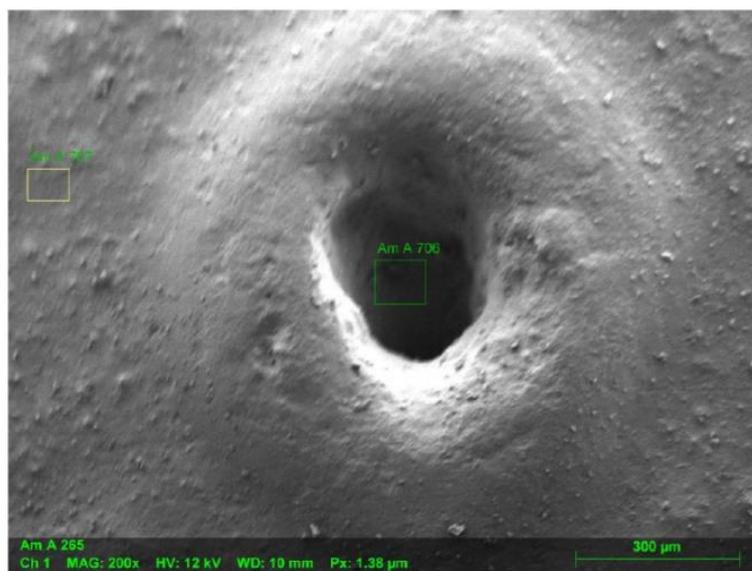
4.1 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE MEV E EDS

Os ensaios realizados consistiram na preparação de amostras para análise por MEV/EDS, pelos quais, extrai-se a análise química da contaminação. Ainda, foram criados gráficos sobre as características dos defeitos em análise. Por fim, procedeu-se à introdução intencional dos contaminantes na linha de produção, para testar a viabilidade da hipótese de trabalho. Tendo em consideração o que acima ficou dito, a sequência de ensaios observou uma lógica decorrente da abordagem estabelecida para o problema.

Obteve-se como resultado da primeira abordagem das análises dos defeitos nas imagens seguintes:

4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura composição química EDS da amostra (A)

Figura 6: Micrografia Amostra A



Fonte: LAQUA, 2018.

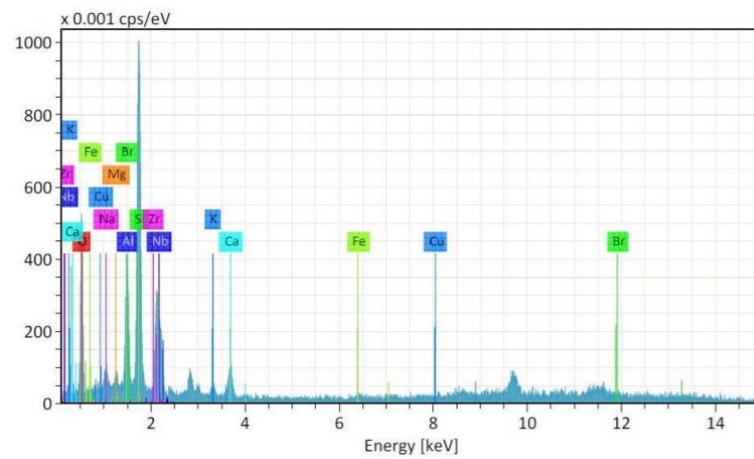
Tabela 3: Análise química referente as áreas da Figura 6: Micrografia Amostra A

Elemento	706 (%)	707 (%)
Silício	29,96	18,38
Oxigênio	36,18	39,00
Alumínio	6,67	7,74
Cálcio	11,68	20,51
Potássio	3,48	4,71

Sódio	1,78	2,16
Magnésio	0,70	1,04
Ferro	1,56	0,39
Cobre	0,37	0,00
Bromo	5,42	0,00
Nióbio	2,09	1,05
Rênio	0,00	1,71
Zircônio	0,16	0,00
Zinco	0,00	3,31
TOTAL	100	100

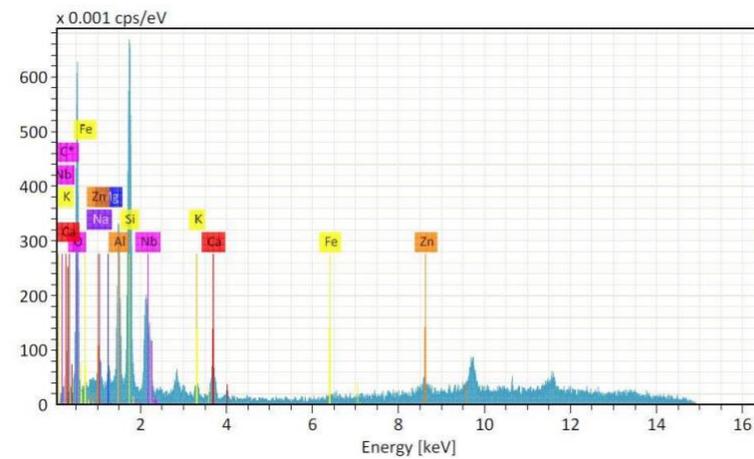
Fonte: LAQUA, 2018.

Figura 7: Espectrômetro área 706



Fonte: LAQUA, 2018.

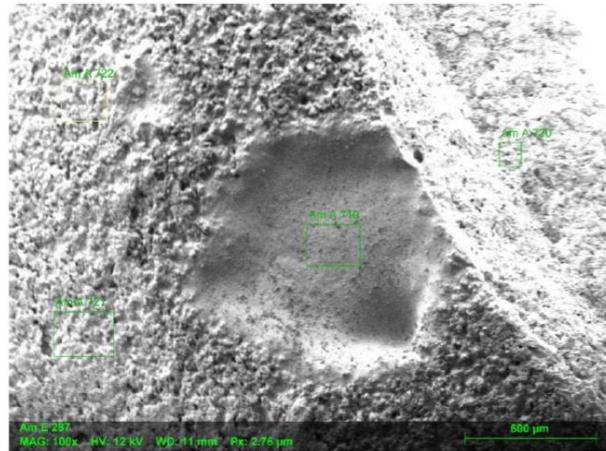
Figura 8: Espectrômetro área 707



Fonte: LAQUA, 2018.

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura composição química EDS da amostra (B)

Figura 9: Micrografia Amostra B



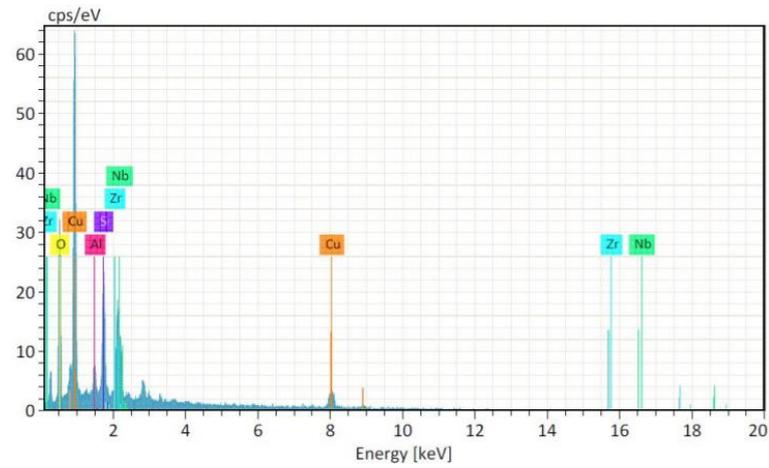
Fonte: LAQUA, 2018.

Tabela 4: Análise química referente as áreas da Figura 9 da amostra B

Elemento	719 (%)	720 (%)	721 (%)	722 (%)
Silício	8,24	18,20	18,78	17,81
Oxigênio	43,62	46,41	42,96	43,34
Alumínio	2,34	4,91	6,40	4,12
Cálcio	0,00	4,53	2,81	2,93
Potássio	0,00	1,07	1,63	1,59
Sódio	0,00	1,07	1,18	0,95
Magnésio	0,00	0,45	0,76	0,49
Cobre	25,85	0,00	0,00	0,26
Bromo	0,00	4,08	0,00	2,81
Nióbio	13,37	11,39	16,10	16,53
Zircônio	6,58	7,89	9,38	9,17
TOTAL	100	100	100	100

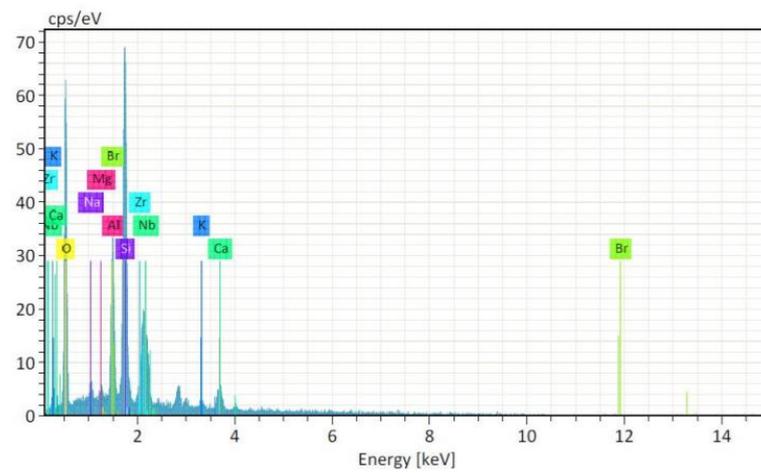
Fonte: LAQUA, 2018.

Figura 10: Espectrômetro área 719



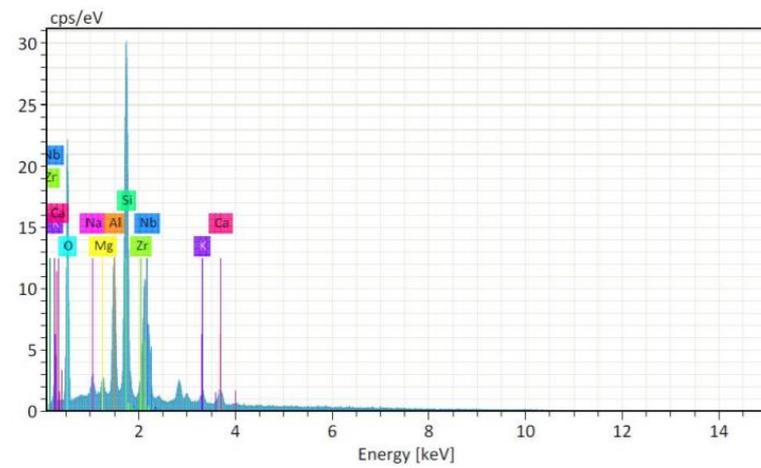
Fonte: LAQUA, 2018.

Figura 11: Espectrômetro área 720



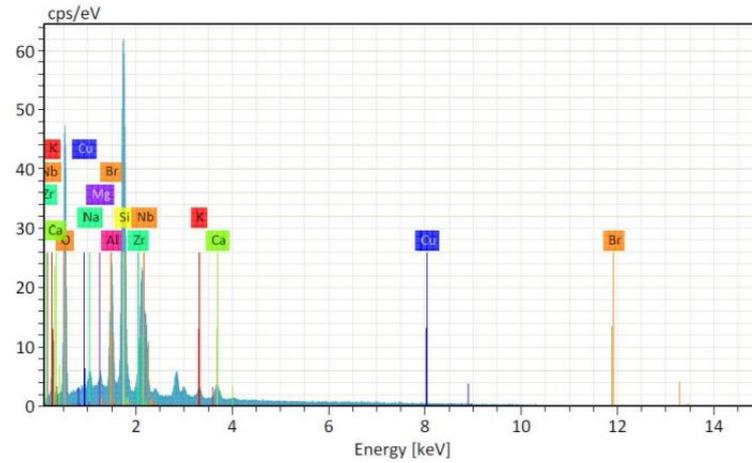
Fonte: LAQUA, 2018.

Figura 12: Espectrômetro área 721



Fonte: LAQUA, 2018.

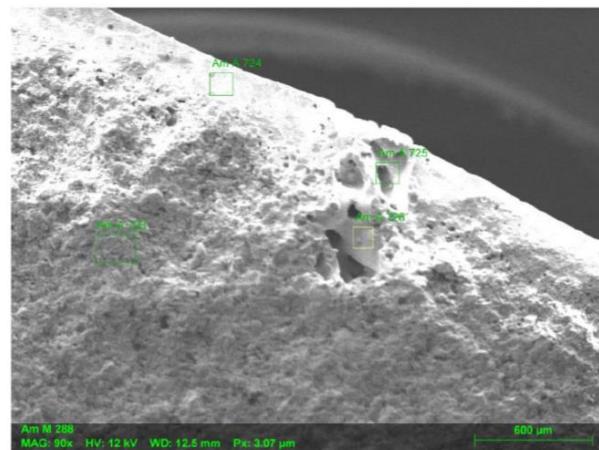
Figura 13: Espectrômetro área 722



Fonte: LAQUA, 2018.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura composição química EDS da amostra (C)

Figura 14: Micrografia amostra C



Fonte: LAQUA, 2018.

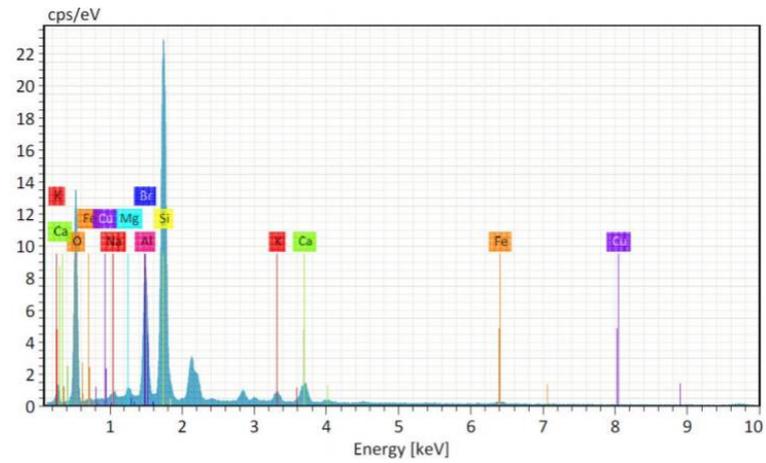
Tabela 5: Análise química referente as áreas da Figura 14 da Amostra C

Elemento	723 (%)	724 (%)	725 (%)	726 (%)
Silício	39,61	32,75	16,82	13,79
Oxigênio	33,92	29,16	30,35	30,10
Alumínio	5,92	7,16	2,69	4,46
Cálcio	5,62	9,22	5,62	3,69
Potássio	2,07	3,16	0,74	0,68
Sódio	0,57	4,01	1,44	0,58
Magnésio	0,74	0,00	2,40	2,75
Ferro	2,11	0,00	29,80	38,24
Cobre	0,00	0,08	0,01	0,06

Bromo	9,44	7,47	4,59	0,00
Manganês	0,00	0,00	5,54	5,65
Zinco	0,00	6,99	0,00	0,00
TOTAL	100	100	100	100

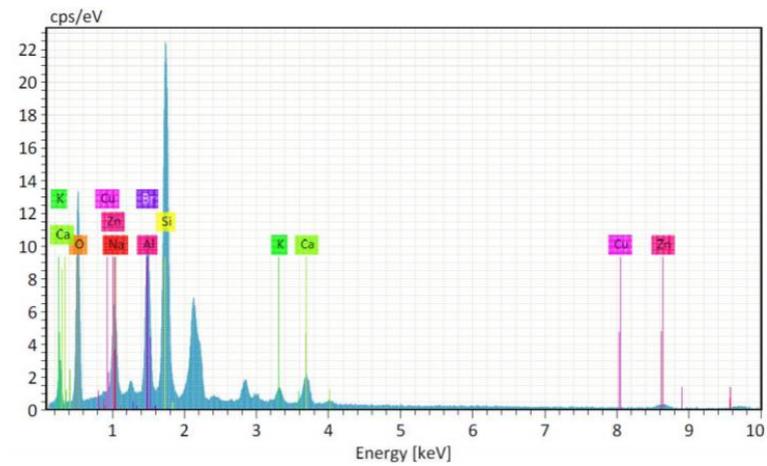
Fonte: LAQUA, 2018.

Figura 15: Espectrômetro área 723



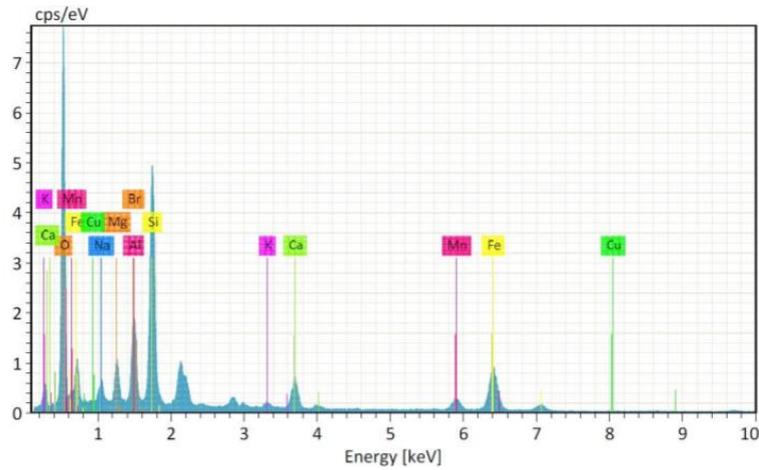
Fonte: LAQUA, 2018.

Figura 16: Espectrômetro área 724



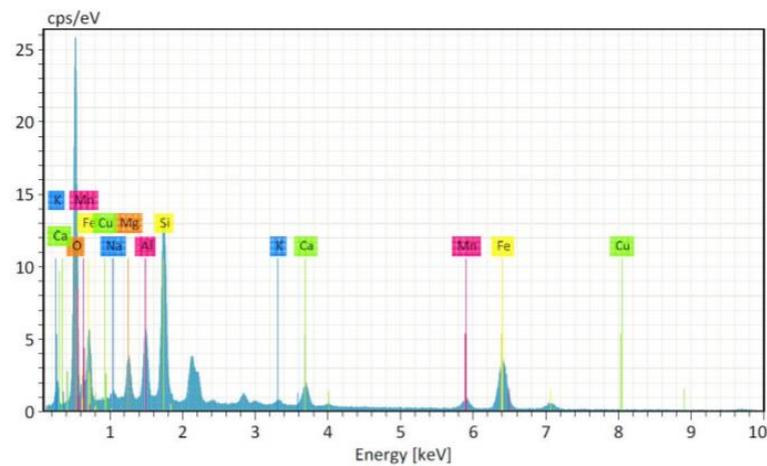
Fonte: LAQUA, 2018.

Figura 17: Espectrômetro área 725



Fonte: LAQUA, 2018.

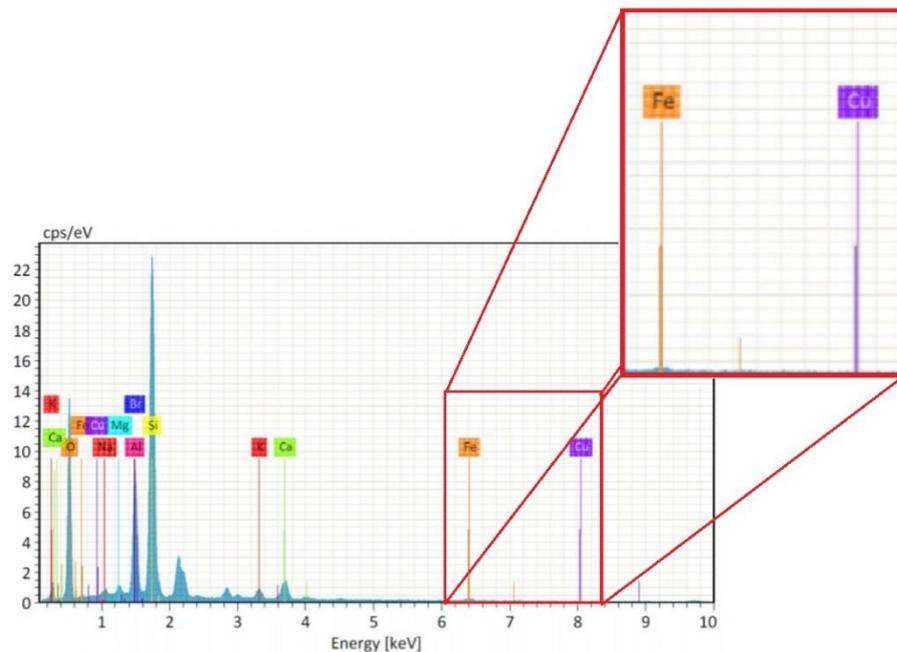
Figura 18: Espectrômetro área 726



Fonte: LAQUA, 2018.

Através das microanálises da pinta verde presentes nas placas cerâmicas, foi possível detectar a presença dos elementos Ferro, Cobre e pequenos traços de outros metais, sugerindo então, que o responsável pelo defeito seja algum tipo de liga metálica.

Figura 19: Presença do elemento Cobre e Ferro nas microanálises da tinta verde



Fonte: LAQUA, 2018.

Na amostra (B), revelou-se apenas a presença do elemento Cobre, não havendo vestígios de Ferro. Com esse resultado, concluiu-se que a tinta verde pode ter diferentes fontes contaminantes, vez que ambos elementos não estão basicamente interligados como mostrado nas análises da amostra (B). Já nas amostras (A) e (C), ambas apresentaram a presença tanto do Cobre quanto do Ferro, porém, a amostra (C) foi a que apresentou maior teor desses metais.

4.2 RESULTADOS OBTIDOS DA APLICAÇÃO DO CONTAMINANTE FORMULADO EM LABORATÓRIO

A opção pela formulação do contaminante na sua versão sintética se justifica pela dificuldade de isolamento do contaminante “natural” que se apresenta em quantidades ínfimas em meio ao grande volume de massa e esmalte.

Com as análises da MEV e EDS foi possível sintetizar os agentes contaminantes utilizando-se das maiores porcentagens dos elementos considerados estranhos na massa e esmalte. Abaixo segue a formulação com os teores dos elementos utilizados para a sintetização da tinta verde:

Tabela 6: Composição da pinta verde criada em laboratório

Elemento	(%)
Cálcio	13,06
Magnésio	3,40
Ferro	42,22
Cobre	36,63
Zinco	4,69
TOTAL	100

Fonte: do autor, 2018.

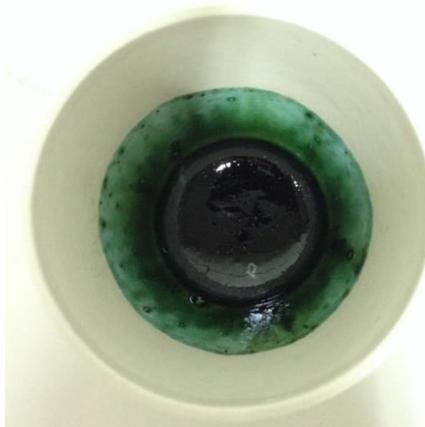
Figura 20: Mistura dos elementos que compõe a pinta verde formulada em laboratório



Fonte: do autor, 2018.

Misturados os elementos que compõe a contaminação, a mesma seguiu para a estufa à temperatura de 900 °C por 1 hora com o objetivo de se reproduzir o ambiente da indústria cerâmica na produção das placas. A estufa teve como principal função simular a sinterização do defeito, papel feito nas indústrias pelos fornos cerâmicos. Abaixo segue o resultado obtido na sintetização do defeito:

Figura 21: Pinta verde após sinterização em estufa



Fonte: do autor, 2018.

Como pode-se perceber, a formulação de um componente sintético que simula o agente causador do defeito pinta verde apresentou resultado positivo, destacando-se que o respectivo resultado permitirá à empresa estudos mais aprofundados das propriedades dos agentes que contaminam as peças de revestimentos cerâmicos, atendendo dessa forma a hipótese formulada no presente estudo.

4.3 FORMULAÇÃO DO INIBIDOR DA PINTA VERDE

Foram utilizados como inibidores o dióxido de silício (quartzo) e o borato de sódio (bórax), ambos os mais indicados pela literatura como inibidores anódicos.

A mistura que apresentou melhores resultados foram as misturas da amostra (1) que continha 20% do contaminante, 40% de bórax e 40% de quartzo; e da amostra (2) contendo 30% de contaminante, 35% de bórax e 35% de quartzo.

Figura 22: Resultado da amostra (1)



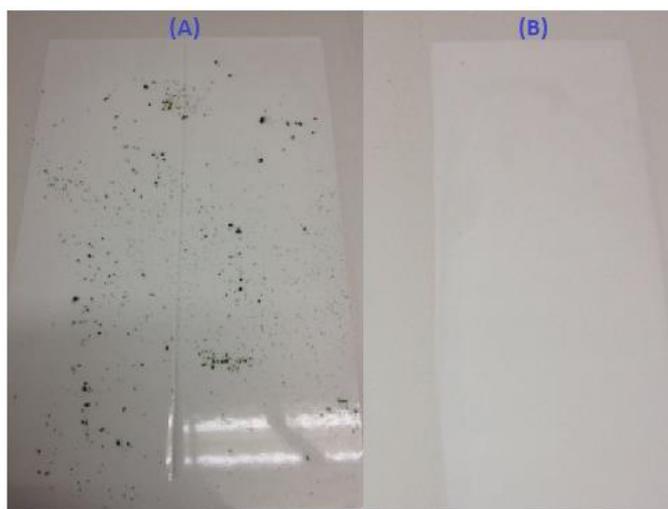
Fonte: do autor, 2018.

As misturas das amostras (3), (4) e (5) não apresentaram resultados desejados, tendo como hipótese, o alto teor de contaminante presente nas misturas.

4.4 APLICAÇÃO EM CAMPO

4.4.1 Testes do contaminante sintetizado em laboratório na indústria

Figura 23: (A) mistura de esmalte cerâmico com a presença do contaminante; (B) esmalte sem contaminação da pinta verde.



Fonte: do autor, 2018.

Como pode ser observado na imagem acima, o resultado da pinta verde formulada em laboratório utilizando-se os teores apresentados nas análises de MEV/EDS, também apresentaram resultados positivos quando misturado ao esmalte cerâmico.

4.4.2 Influências dos inibidores sobre a pinta verde na indústria

Os testes utilizando o borato de sódio e o dióxido de silício não obtiveram o resultado esperado como agentes inibidores da contaminação por pinta verde.

Figura 24: Teste utilizando 1,0 g da mistura dos inibidores e 0,1g de contaminante



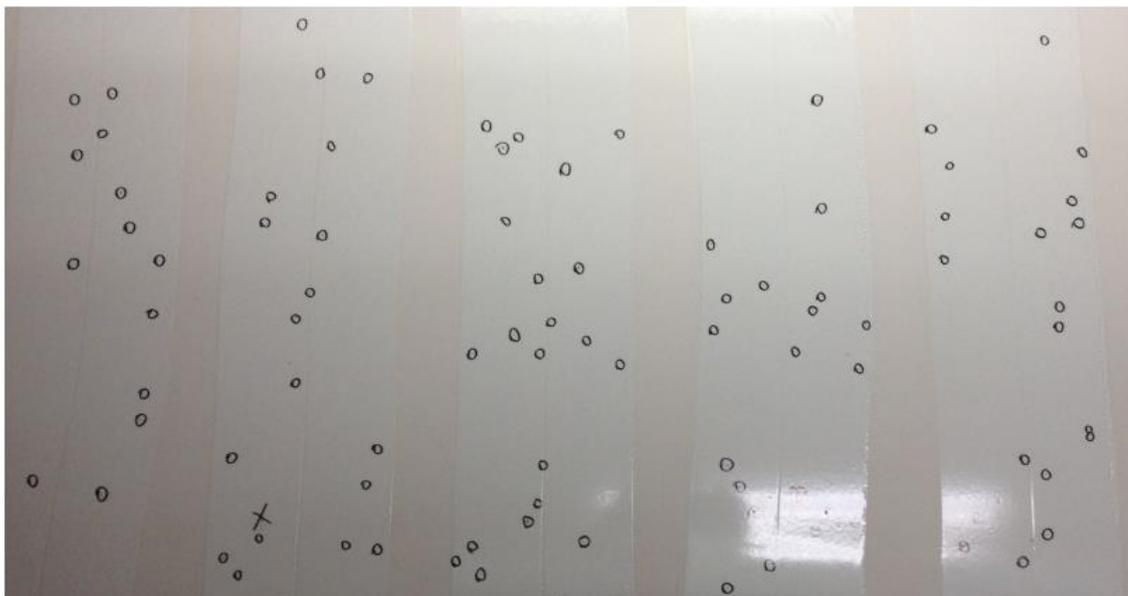
Fonte: do autor, 2018.

Figura 25: Teste utilizando 2,0 g da mistura dos inibidores e 0,1g de contaminante.



Fonte: do autor, 2018.

Figura 26: Teste utilizando 0,1g de contaminante sem a presença dos inibidores



Fonte: do autor, 2018.

Fazendo uma análise comparativa entre a peça esmaltada contendo apenas o contaminante com as peças contendo o contaminante mais a formulação para sua inibição, pode-se verificar que a formulação inibidora não surtiu efeito sobre a contaminação, diferentemente dos resultados obtidos nos testes para a formulação da mistura dos inibidores no laboratório da universidade, na qual a formulação inibidora foi introduzida diretamente sobre os agentes contaminantes, estes não estando misturados ao esmalte/massa.

4.5 RESULTADO DOS TESTES PARA DETECÇÃO DA PINTA VERDE NOS RESÍDUOS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DAS PLACAS CERÂMICAS

Os testes utilizando-se os resíduos da produção das placas cerâmicas apresentaram os seguintes resultados:

Figura 27: Testes utilizando resíduo da retifica.



Fonte: do autor, 2018.

Figura 28: Lodo residual do processo de polimento



Fonte: do autor, 2018.

Como pode-se observar, o teste feito com o pó residual da retifica aparentemente não indicou a presença da pinta verde, sendo ele descartado como hipótese de ser responsável pela origem da contaminação no processo.

Já nos testes onde foi utilizado o lodo da etapa de polimento, verificou-se no final da sinterização a contaminação por pinta verde, podendo então ser ele o causador ou uns dos causadores da contaminação das placas cerâmicas.

4.6 TESTES PARA VERIFICAÇÃO DE CONTAMINANTES NA FORMULAÇÃO DA BARBOTINA

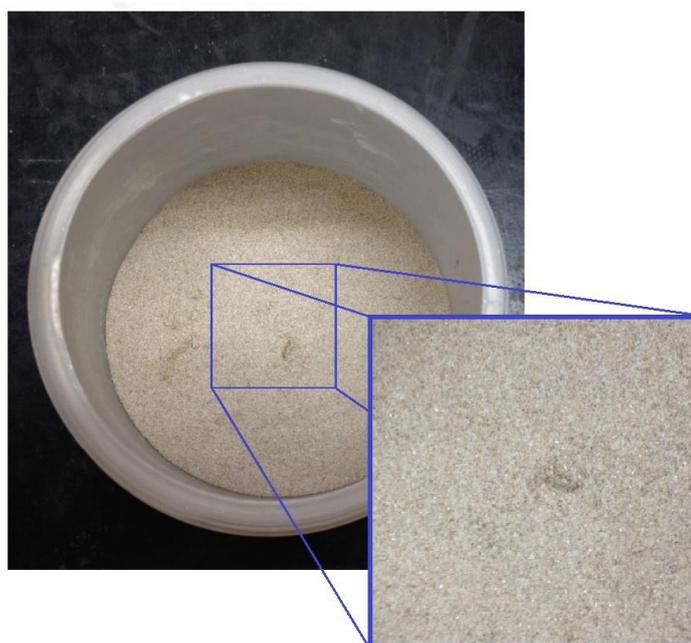
Como pode-se perceber na imagem abaixo, o teste utilizando o pó da barbotina apresentou a contaminação por tinta verde, podendo ser ele um dos motivos de origem do defeito, porém, para que se possa ter a certeza dessa origem, é necessária uma análise mais aprofundada abrangendo todas as matérias-primas envolvidas no processo, haja vista a barbotina não englobar a totalidade das matérias-primas utilizadas.

Figura 29: Barbotina na etapa de peneiramento.



Fonte: do autor, 2018.

Figura 30: Barbotina após peneirada e seca.



Fonte: do autor, 2018.

Figura 31: Testes utilizando o pó da barbotina



Fonte: do autor, 2018.

5. CONCLUSÃO

As técnicas de MEV juntamente com as de EDS foram de suma importância na detecção das características do defeito pinta verde, pois através delas, foi possível detectar a presença de Cobre e Ferro como elementos majoritários estranhos presentes na composição das massas e do esmalte cerâmico utilizados na fabricação das placas cerâmicas.

Ao examinar potenciais fontes de contaminação presentes nos resíduos da retífica e no lodo do polimento, com o objetivo de descartá-los como causadores da anomalia, restou evidenciada a presença do contaminante apenas no lodo, podendo ele ser responsável parcial ou total pelo aparecimento de “pintas verdes” nas peças cerâmicas.

Já em relação aos testes realizados utilizando-se o pó da barbotina, também se verificou a contaminação por pinta verde. Contudo, essa contaminação pode ser de origem do lodo do polimento (usado na fabricação da barbotina). Em vista disso, se fazem necessários maiores análises de todas as matérias-primas utilizadas no processo para se confirmar ou descartar a hipótese de que os contaminantes estão presentes apenas no lodo residual, para tanto, testando individualmente cada matéria-prima e analisando seus resultados no final do processo de sinterização.

No tocante aos inibidores utilizados para a eliminação do defeito, com base nos experimentos realizados dentro da empresa até o presente momento, foi possível inferir que tanto o dióxido de silício quanto o borato de sódio não obtiveram os resultados esperados, uma vez que as misturas contendo os inibidores não apresentaram a eliminação e nem a diminuição da pinta verde.

De todo o exposto, a fim de responder a tese formulada no presente estudo, conclui-se pela inaplicabilidade/inefetividade do uso do Tetraborato de Sódio e do Dióxido de Silício como agentes inibidores de contaminação por “pinta verde” em revestimentos cerâmicos.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, P.R.; BIANCHI, E. C.; SCHULLER, D. **Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas**. Publicado em 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v54n332/08.pdf>. Acesso em: 03/05/2018.
- ANDRADE, C. **Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras**. Trad. De Antonio Carmona e Paulo Helene. São Paulo, Pini, 1992.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES (ANFACER). **O Mercado Brasileiro: A indústria brasileira de cerâmica para revestimento**. São Paulo, SP, n.d. Disponível em: <https://www.anfacer.org.br/historia-ceramica>. Acesso em: 03/05/2018.
- BASTOS, Ercília. O que são clusters? Publicado em 26/05/2015. Disponível em <https://www.portal-gestao.com/artigos/7688-o-que-s%C3%A3o-clusters.html>. Acesso em 03/06/2018.
- BRESSIANI, José Carlos; BUSTAMANTE, Glastone Motta. **A Indústria Cerâmica Brasileira**. São Paulo, 2000.
- CABRELON, M. D., BOSCHI, A. O. **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Acoplada a Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS): Uma Ferramenta Poderosa para a Eliminação Efetiva de Defeitos em Produtos Cerâmicos**. Cerâmica Industrial, Setembro/Dezembro, 2005.
- DEDAVID, Berenice Anina. **Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]** / Berenice Anina Dedavid, Carmem Isse Gomes, Giovanna Machado. – Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007.
- EPPLER, Richard. **Análise de defeitos comuns em vidrados cerâmicos**. Cerâmica Industrial, 2001.
- FERREIRA, André Filipe Santos. **Análise de defeitos em vidrados de pavimento**. Universidade de Aveiro, 2011.
- FIORITO, Antonio J. S. I., **Manual de Argamassas e Revestimentos: estudos e procedimentos de execução**. São Paulo: Ed. Pini, 1994.
- GENTIL Vicente. **Corrosão**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2003.
- GILBERTONI, Claudia; MENEGAZZO, Ana Paula Margarido; NETO, Osmar Teixeira; PASCHOAL, José Octávio Armani; QUINTEIRO, Eduardo. **O manchamento do engobe em placas cerâmicas esmaltadas para revestimentos – parte 1: a mancha d'água**. Cerâmica Industrial, 2010.

HANSSON, C. M., MAMMOLITI, L.; HOPE, B. B. **Corrosion Inhibitors in Concrete – Part 1: The Principles**. Cement and Concrete Research. Canada. v. 28, n.. 12, pp. 1775–1781. August, 1998.

LAQUA - Laboratório de Análises Químicas e Ambientais. Criciúma, janeiro de 2018.

MALISKA, Ana Maria. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Disponível em: http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf. Acesso em: 25/04/2018.

TOMELIN, Jony Cesar. **Análise do defeito pinta preta em porcelanas de mesa: Um estudo de caso**. Florianópolis, UFSC, Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, 2007.