

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

EFEITOS DA DIMINUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULAS DA  
FRITA NAS PROPRIEDADES DOS ESMALTES CERÂMICOS VISANDO  
APLICAÇÃO NA ESMALTAÇÃO DIGITAL

Leidy Johana Jaramillo Nieves

São Carlos

2017



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

EFEITOS DA DIMINUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULAS DA  
FRITA NAS PROPRIEDADES DOS ESMALTES CERÂMICOS VISANDO  
APLICAÇÃO NA ESMALTAÇÃO DIGITAL

Leidy Johana Jaramillo Nieves

Tese apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTORA EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Anselmo Ortega Boschi

Coorientador: Dr. Fábio Gomes Melchiades

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2017



## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho à memória de meu pai Raul Jaramillo, quem sempre me ensinou a dar o melhor de mim.

Minha mãe, irmãos e família que me apoiaram e acompanharam desde a distância

Meu namorado Santiago, que com seu amor e compreensão me ajudou nesta jornada.

## **VITAE DA CANDIDATA**

Mestra em Engenharia de Materiais e Processos (2012) pela Universidad Nacional de Colombia, Engenheira Química pela Universidad Nacional de Colombia (2009).





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Leidy Johana Jaramillo Nieves, realizada em 04/08/2017:

---

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi  
UFSCar

---

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli  
UFSCar

---

Profa. Dra. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami  
UFSCar

---

Profa. Dra. Ana Paula Margarida Menegazzo  
CCB

---

Prof. Dr. Eduardo Quinteiro  
UNIFESP



## AGRADECIMENTOS

Gostaria, primeiramente, de agradecer ao Prof. Dr. Anselmo O. Boschi, pela orientação, apoio e confiança depositada.

Ao Dr. Fábio G. Melchades, pela co-orientação, ajuda e compromisso com este trabalho de pesquisa.

À CNPq pelo apoio financeiro.

Ao PPG-CEM e DEMA pela estrutura e suporte.

Aos amigos e colegas do LaRC: Suelen, Flávia, Ana Virgínia, Lisandra, Álvaro, Douglas, Vanessa, Miguel e Patrícia por toda a colaboração, sugestões e discussões para a realização dessa pesquisa e pela amizade.

Ao pessoal do SENAI de Rio Claro, Paulo Sergio, Bruno, Rita e Daniela pela disponibilidade e ajuda com os ensaios de Microscopia de aquecimento.

Aos meus amigos de Materiais Juan Pablo, Adriana, Felipe, Claudia, Rafael, Margaret, pelas horas de estudo compartilhadas nas matérias.

Ao Santiago pela paciência, compreensão e por estar ao meu lado em todos os momentos.

À minha mãe, meus irmãos Jhon Jairo, Hector e Edwin, minha cunhada Erika, e meus sobrinhos, por todo amor e carinho sempre.

Finalmente agradeço a todas as pessoas que conheci aqui no Brasil, professores, amigos, colegas e demais pessoas pelo acolhimento.



## RESUMO

O Brasil é atualmente o segundo maior produtor e consumidor de revestimentos cerâmicos no mundo. No processo de produção de revestimentos, a decoração e a esmaltação têm um papel de destaque, pois são conferidas certas propriedades técnicas e estéticas ao produto. A decoração de revestimentos cerâmicos sofreu uma revolução com a chegada da tecnologia digital. Essa tecnologia começou a ser foco de interesse também para a esmaltação e, assim, surgiu a possibilidade de se ter uma linha digital completa no processo de fabricação. Nesse sentido, os esmaltes devem ser adaptados aos requerimentos dessa nova tecnologia. Um ponto importante refere-se ao tamanho de partícula das suspensões que são empregadas na tecnologia digital, inferior as que são utilizadas nos esmaltes tradicionais. Nesse contexto, este projeto avalia o efeito da redução do tamanho médio de partícula nas propriedades dos esmaltes, desde a sua preparação, aplicação, sinterização e produto final. A metodologia do projeto consistiu em usar uma frita industrial utilizada para esmaltes transparentes. A frita foi moída para obter quatro granulometrias diferentes de partícula para o preparo dos esmaltes. Os materiais foram caracterizados pela análise reológica, camada aplicada e a interação da mesma com as tintas digitais. Por fim, foi feito um acompanhamento do processo de sinterização e das características do produto queimado. O trabalho mostrou que um dos principais efeitos da diminuição do tamanho de partícula foi sobre a distribuição na curva granulométrica, o que afetou o empacotamento de partículas e, este, por sua vez, afeta a estrutura de poros o que afeta o empacotamento da suspensão, ou seja, comportamento reológico e as características da camada aplicada, mostrando que mudanças na camada aplicada afetaram a etapa subsequente como a decoração e a queima.

**Palavras-chave:** Frita; distribuição de tamanho de partículas; empacotamento; permeabilidade; sinterização.



## **EFFECTS OF PARTICLES SIZE REDUCTION OF FRIT IN THE PROPERTIES OF CERAMIC GLAZES AIMING APPLICATION IN DIGITAL GLAZING**

### **ABSTRACT**

Nowadays Brazil is the second largest producer and consumer of ceramic tiles in the world. In the process of tile's production, the decoration and glazing play a prominent role since they are responsible for technical and aesthetic properties of the product. Ceramic tile decoration underwent a revolution with the arrival of ink-jet technology. This technology has also started to become a focus of interest for glazing, creating the possibility of having a completely digital line in the manufacture processing. Accordingly, glazes must be adapted to requirements of this new technology. Among them, the particle size of the suspensions employed in the ink jet technology should be lower than that used in traditional glazes. In this context, this project evaluates the effect of the average particle size reduction on the properties of glazes, from their preparation, application, sintering and final product. The methodology of the project consisted in using an industrial frit applied to transparent glazes. The frit was ground to obtain four different granulometry particle sizes for the preparation of glazes. The materials were characterized by rheological analysis, applied layer and their interaction with digital inks. Finally, the sintering process and the characteristics of the fired product were monitored. The study showed that the main effect of the decrease in particle size was on the particle size distribution curve, which affected the packing of particles and this, in turn, affects the pore structure which affects the packing of the suspension, That is, rheological behavior and the characteristics of the applied layer of the glazes, showing that changes in the applied layer affected the subsequent stage as the decoration and the firing.

**Keywords:** Frit; particles size distribution; packing; permeability; sintering.



## **PUBLICAÇÕES**

LOT, A.V.; NIEVES, L.J.J.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Comparative Evaluation of the Performance of Commercial Inks Used in Digital Decoration of Ceramic Tiles. *Interceram: International Ceramic Review*, v. 65, p. 220-222, 2016.

LOT, A.V.; NIEVES, L.J.J.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Searching for the Causes for the Differences in Performance of Commercial Inks Used in Digital Decoration of Ceramic Tiles. *Interceram: International Ceramic Review*, v. 65, p. 223-225, 2016.

LOT, A.V.; JARAMILLO NIEVES, L.J.; CONTARTESI, F.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Tintas para Decoração Digital (Jato de Tinta) de Revestimentos Cerâmicos: Parte I - Avaliação Comparativa do Desempenho. *Ceramica Industrial*, v.21, p. 7-13, 2016. DOI: 10.4322/cerind.2016.008.

LOT, A.V.; JARAMILLO NIEVES, L.J.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Tintas para Decoração Digital (Jato de Tinta) de Revestimentos Cerâmicos: Parte 2 – Fatores Responsáveis pelo Desempenho. *Ceramica Industrial*, v.22, p.15-18, 2017. DOI: 10.4322/cerind.2017.008.

## **ANAIS PUBLICADOS EM CONGRESSOS**

MELCHIADES, F.G.; SOUZA, D.F.; CONSERVA, L.R.; NASTRI, S.; JARAMILLO NIEVES, L.J.; DONDI, M.; BOSCHI, A.O. Expansión por humedad: el método de evaluación. XVI CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERÁMICO, 2016, Castelló. Espanha, Qualicer'16, p.1-3, 2016.

LOT, A.V.; NIEVES, L.J.J.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Metodologia para avaliação do desempenho de tintas para decoração digital de revestimentos cerâmicos. 60º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Águas de Lindóia, SP, Brasil. Maio 15 a 18, p. 704-715, 2016.

JARAMILLO NIEVES, L.J.; LOT, A.V.; NASTRI, S.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Efeitos da diminuição do tamanho de partícula nas características de um esmalte transparente visando aplicação em tecnologia digital. 60º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Águas de Lindóia, SP, Brasil. Maio 15 a 18, p. 2241-2251, 2016.

BOSCHI, A.O.; LOT, A.V.; MELCHIADES, F.G.; NIEVES, L.J.J. A decoração de revestimentos cerâmicos por impressão digital (jato de tinta). 60º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Águas de Lindóia, SP, Brasil. Maio 15 a 18, p. 757-768, 2016.

## SUMÁRIO

	Pág
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO .....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA .....	5
2.1 Esmaltes .....	5
2.2 Processo de fabricação e aplicação.....	6
2.3 Tecnologia de aplicação digital .....	11
2.4 Adaptação dos esmaltes para a esmaltação digital .....	13
2.5 Comportamento Reológico.....	14
2.6 Características da camada de esmalte antes da queima.....	18
2.7 Características do esmalte durante e após queima .....	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 Redução do tamanho médio das partículas de frita. ....	33
3.2 Comportamento reológico dos esmaltes .....	34
3.3 Características da camada de esmalte aplicada.....	36
3.4 Comportamento do esmalte na queima .....	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	43

4.1	Redução do tamanho médio das partículas de frita .....	43
4.2	Comportamento reológico dos esmaltes .....	45
4.3	Características da camada de esmalte aplicada .....	52
4.4	Comportamento do esmalte na queima .....	59
4.4.1	Evolução da microestrutura .....	59
4.4.2	Comportamento na fusibilidade e no escorrimento dos esmaltes .....	73
4.4.3	Sinterização e comportamento dilatométrico dos esmaltes...	76
4.4.4	Efeito da granulometria e temperatura nas características finais: Brilho e Transparência .....	79
5	CONCLUSÕES .....	85
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	87
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	89
	ANEXO A .....	97

**ÍNDICE DE TABELAS**

	Pág
Tabela 4.1. Dados da distribuição de tamanho das partículas ( $D_{50}$ , $D_{10}$ e $D_{90}$ percentiis) das fritas moídas. ....	43
Tabela 4.2. Características das suspensões dos esmaltes medidas na máxima dispersão.....	47
Tabela 4.3. Densidade a verde dos esmaltes por imersão em mercúrio. ....	54
Tabela 4.4. Formas características do processo de fusão dos esmaltes G, M, F e MF acompanhado pela microscopia de aquecimento. ....	77
Tabela 4.5. Temperaturas de referência para os esmaltes e coeficientes calculados da equação de VFT.....	78
Tabela 4.6. Unidades de brilho dos esmaltes G, M, F e MF queimados em 1070°C, 1100°C e 1130°C.....	80
Tabela 4.7. Transparência das camadas de esmaltes em função da coordenada cromática $L^*$ . ....	81



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág
Figura 1.1. Principais Países produtores e consumidores de revestimentos cerâmicos nos anos 2012 a 2015. ....	1
Figura 1.2. Evolução das vendas e produção de revestimentos cerâmicos no Brasil nos últimos anos .....	1
Figura 2.1. Diagrama do processo de fabricação de pavimentos e revestimentos esmaltados [8].....	8
Figura 2.2. Aplicação de esmalte por campana [16]. ....	9
Figura 2.3. Equipamento de aplicação de esmalte por disco [2]. ....	10
Figura 2.4. Equipamento de aplicação de granilhas [2]. ....	11
Figura 2.5. Bocais de cabeçote usado na esmaltação digital [24].....	13
Figura 2.6. Comportamento reológico de uma suspensão de esmalte cerâmicos para aplicação por campana [2]. ....	16
Figura 2.7. Distribuição de tamanhos de partícula de uma suspensão de esmalte cerâmico aplicada por campana [2]. ....	16
Figura 2.8. Curvas de fluxo para a frita FF4. (●-Rampa de subida;■ - Rampa de descida). a) 18 min, b) 21 min, c) 25 min [29]. ....	17
Figura 2.9. Variação do tempo de secagem superficial da camada de um esmalte em função da tensão crítica de fluência para as diferentes fritas usadas [33]. ....	20
Figura 2.10. Aumento da densidade relativa do compacto com tempo reduzido para um material viscoso [41]. ....	22
Figura 2.11. Determinação experimental da diferença de contração, ( $\Delta C$ ), entre o vidrado e o suporte cerâmico [43]. ....	24
Figura 2.12. Influência da distribuição granulométrica do esmalte sobre o progresso de sinterização [38]. ....	26
Figura 2.13. Curva de variação de área e DTA em função da temperatura de um esmalte cristalino [46]. ....	27
Figura 2.14. Micrografias de MEV da superfície do esmalte cristalino [46]. ....	28
Figura 2.15. Reflexão especular do esmalte em função de seu tempo de moagem [51]. ....	30

Figura 3.1. Montagem experimental para aplicação das tintas digitais sobre a superfície de esmalte seca. ....	38
Figura 3.2. Microscópio de aquecimento Expert System Solutions modelo Misura 3 HSML FLEX 1600-30. SENAI Rio Claro, SP. ....	40
Figura 4.1. Distribuição de tamanho das partículas caracterizadas por difração a laser das fritas moídas nas diferentes condições. ....	44
Figura 4.2. Curvas de defloculação para as suspensões de esmaltes G, M, F e MF. ....	45
Figura 4.3. Relação entre o diâmetro médio das partículas $D_{50}$ dos esmaltes e a porcentagem de defloculante requerida para atingir a mínima viscosidade. ....	46
Figura 4.4. Curvas de fluxo dos esmaltes G, M, F e MF medidas na descarga. ....	48
Figura 4.5. Curvas de viscosidade dos esmaltes G, M, F e MF medidas na descarga. ....	49
Figura 4.6. Curvas de fluxo para os esmaltes G, M, F e MF com variação de tempo de repouso (0h, 2h e 4h). ....	50
Figura 4.7. Curvas de viscosidade para os esmaltes G, M, F e MF com variação de tempo de repouso (0h, 2h e 4h). ....	51
Figura 4.8. Distribuições dos tamanhos dos poros dos corpos conformados a partir dos esmaltes G, M, e F medidos por porosimetria de mercúrio. ....	53
Figura 4.9. Gotas de tinta digital marrom aplicada sobre as camadas de esmalte G, M, F e MF, queimadas a 1070 °C. ....	55
Figura 4.10. Gotas de tinta digital preta aplicada sobre as camadas de esmalte G, M, F e MF, queimadas a 1070°C. ....	56
Figura 4.11. Gotas de tinta digital preta aplicada sobre o esmalte G queimado em ciclos de queima rápida a temperaturas de 1070 °C, 1100 °C e 1130 °C. ....	56
Figura 4.12. Índice de extensão da tinta digital marrom sobre as camadas de esmalte G, M, F e MF, queimadas nas temperaturas de 1070 °C, 1100 °C e 1130 °C. ....	57

Figura 4.13. Índice de extensão da tinta digital preta sobre as camadas de esmalte G, M, F e MF, queimadas nas temperaturas de 1070 °C, 1100 °C e 1130 °C.....	57
Figura 4.14. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 900°C em magnificações de 150X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.....	60
Figura 4.15. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 900°C em magnificações de 500X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.....	61
Figura 4.16. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 950°C em magnificações de 150X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.....	62
Figura 4.17. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 950°C em magnificações de 500X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.....	63
Figura 4.18. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1000°C em magnificações de 150X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.....	64
Figura 4.19. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1000°C em magnificações de 500X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.....	65
Figura 4.20. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1050°C em magnificações de 150X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.....	66
Figura 4.21. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1050°C em magnificações de 500X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.....	67
Figura 4.22. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1070°C em magnificações de 150X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.....	68
Figura 4.23. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1070°C em magnificações de 500X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.....	69
Figura 4.24. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1100°C em magnificações 150X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.....	70
Figura 4.25. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1100°C em magnificações 500X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.....	71
Figura 4.26. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1130°C em magnificações de 150X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.....	72
Figura 4.27. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1130°C em magnificações de 500X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.....	73

Figura 4.28. Curvas de Fusibilidade dos esmaltes G, M, F e MF queimados em faixas de 850 C até 1030°C.....	75
Figura 4.29. Botão de escorrimento dos esmaltes G, M, F e MF, queimados com um tempo de patamar de 10 min. ....	75
Figura 4.30. Curvas de dilatométrica para medição de ponto de amolecimento dos esmaltes G, M, F e MF queimados em 1070°C. ....	77
Figura 4.31. Variação da viscosidade dos esmaltes G, M, F e G em função da temperatura. ....	79
Figura 4.32. Variação do brilho dos esmaltes em função da temperatura.....	80
Figura 4.33. Variação da coordenada cromática L* dos esmaltes em função da temperatura de queima.....	81

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AA	Absorção de água
ASTM	American Standard for Testing of Materials
CIJ	Jato de tinta contínuo ( <i>continuous ink-jet</i> )
CMC	Carboximetilcelulose
cP	Unidade de medida de viscosidade. Centipoise
D <sub>10</sub>	menor abertura de malha através do qual 10% ou mais do pó passa
D <sub>50</sub>	menor abertura de malha através do qual 50% ou mais do pó passa
D <sub>90</sub>	menor abertura de malha através do qual 90% ou mais do pó passa
Dap	Densidade aparente
DTA	Análise térmica diferencial
DOD	Gota por demanda ( <i>Drop on demand</i> )
GU	Unidade de brilho ( <i>Gloss unit</i> )
IE	Índice de Extensão
IR	Índice de Refração
HSM	<i>Hot Stage Microscopy</i>
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
RA	Retração de altura
rpm	Rotações por minuto
Ta	Temperatura de acoplamento efetivo

$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_r$	Temperatura de amolecimento
TPF	Tripolifosfato de sódio
$\alpha$	Coefficiente de expansão térmico linear
$\Delta C$	Variação de contração linear
$\gamma_{sv}$	Tensão superficial sólido-vapor
$\dot{\rho}$	Taxa de densificação
$\eta$	Viscosidade
$\mu L$	Unidade de medida de volume. Microlitros
$\mu m$	Unidade de medida de longitude. Micrometros

# 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

O Brasil atualmente é um dos maiores produtores e consumidores de revestimentos cerâmicos do mundo, sendo apenas superado pela China (Figura 1.1). A produção e o consumo brasileiro têm crescido e se mantêm com certa estabilidade nos últimos anos, como pode ser observado na Figura 1.2 [1].

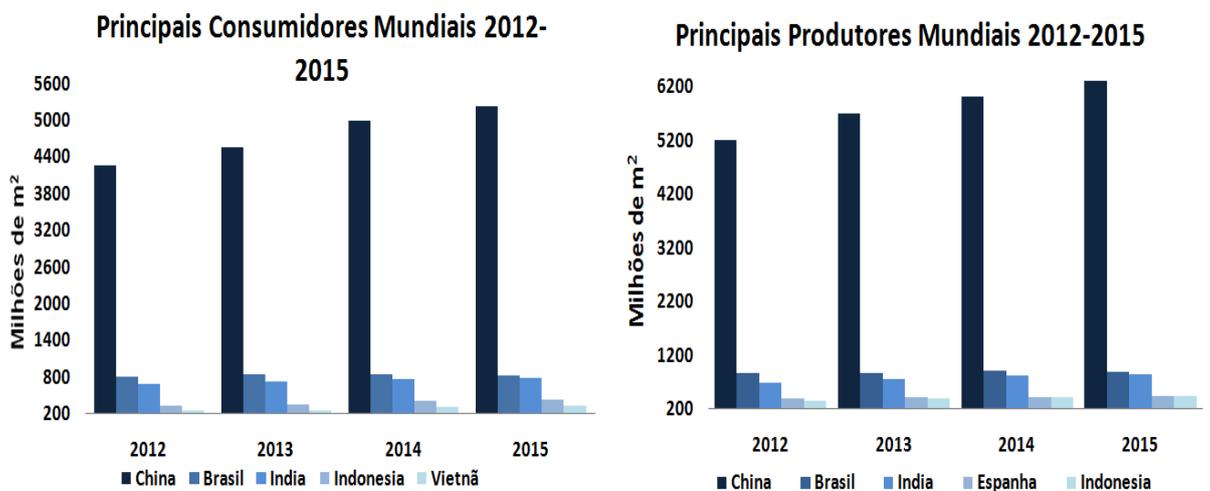


Figura 1.1. Principais Países produtores e consumidores de revestimentos cerâmicos nos anos 2012 a 2015.

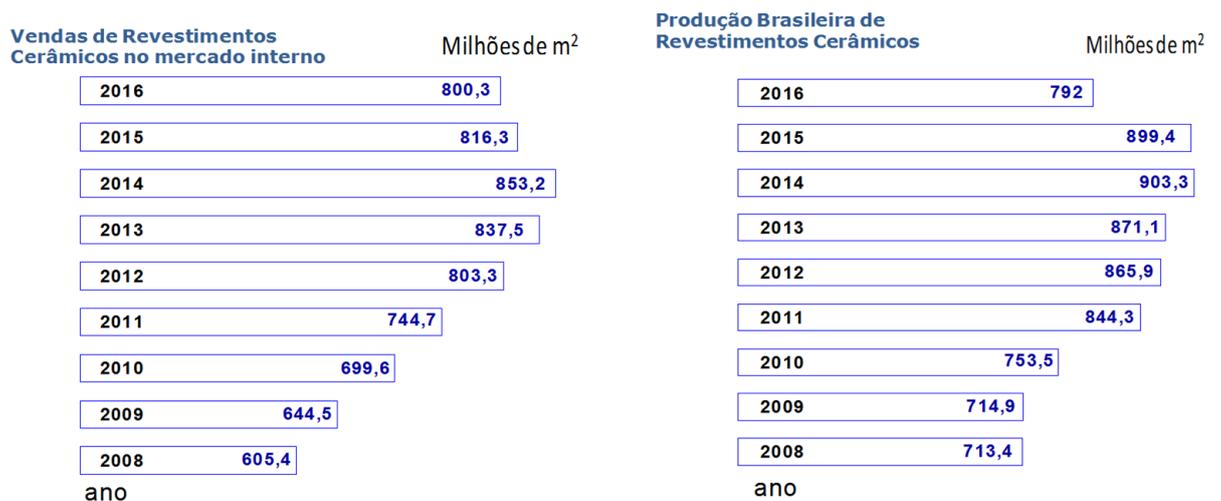


Figura 1.2. Evolução das vendas e produção de revestimentos cerâmicos no Brasil nos últimos anos

Dentro do processo de fabricação dos revestimentos cerâmicos, a decoração e a esmaltação ocupam um lugar importante, pois conferem propriedades técnicas e estéticas únicas aos revestimentos.

Dada a importância das etapas de esmaltação e decoração no processo de fabricação de revestimentos cerâmicos, é imprescindível conhecer com profundidade as condições ótimas de preparação e aplicação dos esmaltes e tintas frente aos novos sistemas que têm chegado à indústria, como o sistema de jato para a decoração e esmaltação digital, de forma a obter produtos de alta qualidade técnica e estética com a maior produtividade possível [2,3].

A esmaltação digital deixou de ser uma ideia para se tornar uma realidade há alguns anos [4]. Esta tecnologia ainda não é aplicada como tal nas indústrias, mas é usada para aplicação de alguns efeitos especiais. Sendo assim, os esmaltes devem se adaptar a esta nova tecnologia para que as exigências do produto final continuem sendo atendidas.

O tamanho médio das partículas dos esmaltes empregados na esmaltação digital deve ser consideravelmente menor do que o encontrado nos esmaltes tradicionalmente utilizados na esmaltação por campana, para se evitar o entupimento dos bicos. Essa redução do tamanho das partículas provavelmente afetará outras características da esmaltação e da camada de esmalte no produto final. Nesse contexto, a presente tese tem como objetivo principal identificar as principais características afetadas pela diminuição do tamanho médio de partícula da frita no esmalte cerâmico nas diferentes etapas do processo de fabricação do revestimento cerâmico.

Muito embora o tema, redução do tamanho de partícula de esmaltes, tenha sido bastante estudado, na literatura consultada, a originalidade do presente estudo consiste no fato de que não foram encontrados estudos que façam um levantamento sistemático dos efeitos da redução de tamanho sobre as características do esmalte, a operação de esmaltação, as características da camada aplicada e da camada de esmaltes no produto final, após queima nos revestimentos cerâmicos. A inter-relação entre essas etapas e características,

assim como o crescente interesse pela esmaltação digital, justificam o presente estudo.

Cabe ressaltar que, ao que tudo indica, a implantação da esmaltação digital seguirá um caminho bastante diferente do da decoração digital.

A decoração digital se beneficiou da quadricromia para reduzir o número de tintas necessárias para produzir as cores desejadas. Dessa forma atualmente praticamente todas as tintas são produzidas em um número relativamente pequeno de empresas especializadas que as fornecem aos fabricantes de revestimentos cerâmicos. Essa estratégia dificilmente poderá ser adotada para viabilizar a implantação da esmaltação digital devido à grande diversidade de esmaltes utilizados. Assim sendo, é de se esperar que caberá aos fabricantes de revestimentos cerâmicos que adotarem a esmaltação digital produzirem seus próprios esmaltes. Nesse contexto é que os objetivos da presente tese se tornam particularmente relevantes



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Esmaltes

Os esmaltes cerâmicos, também conhecidos como vidrados, são utilizados com a finalidade de recobrir a superfície dos revestimentos cerâmicos esmaltados. Esses materiais podem ser de natureza exclusivamente vítrea ou de natureza vitrocrystalina. Além de impermeabilizarem a superfície do suporte, os esmaltes possuem características técnicas e estéticas adequadas ao uso para o qual se destinam [5].

Os esmaltes cerâmicos têm como objetivos específicos: desenvolver superfícies lisas e impermeáveis sobre o suporte cerâmico, para facilitar sua limpeza, melhorar sua resistência química frente aos agentes ácidos e básicos, e em alguns casos também melhorar suas propriedades mecânicas, em particular a resistência ao risco e à abrasão [6].

As fritas cerâmicas são atualmente as principais matérias-primas dos esmaltes utilizados no setor de revestimentos cerâmicos e também são empregadas em aplicações em outros setores industriais [7]. Esses materiais, de natureza predominantemente vítrea, são preparados por fusão e resfriamento brusco de misturas de minerais que aportam uma grande diversidade de óxidos à composição do vidro formado. Nas fritas destinadas ao setor de revestimentos cerâmicos os óxidos de silício, alumínio, boro, cálcio, zinco, potássio, magnésio, bário, zircônio e sódio, geralmente estão presentes em teores apreciáveis [8].

Além das fritas, os esmaltes cerâmicos também contêm matérias-primas minerais e argilominerais. Aditivos químicos também são adicionados para conferir certas propriedades específicas que são exigidas na aplicação [9].

Dependendo do tipo de produto, da temperatura de queima, dos efeitos e propriedades desejadas no produto acabado, uma ampla variedade de esmaltes pode ser formulada com diferentes combinações de fritas, matérias-primas e pigmentos.

Os esmaltes podem ser classificados segundo o grau de transparência e brilho nas seguintes categorias [7].

- **Transparentes:** São aqueles em que a luz passa através da camada vítrea, permitindo que a cor do suporte sobre o qual é aplicada possa ser vista. Os esmaltes transparentes podem amplificar o efeito da cor aplicada na decoração e tipicamente produzem superfícies lisas e brilhantes.
- **Opacos:** São aqueles em que a luz transmitida é o suficientemente baixa para que a cor do suporte seja efetivamente escondida. Eles são geralmente brancos, embora cores também possam ser conseguidas através da adição de pigmentos. O grau de opacidade depende da formulação das matérias-primas.
- **Acetinados e Mates:** Este tipo de esmalte encontra-se em um nível intermediário entre o brilhante e o esmalte mate. O aspecto acetinado ou mate é um efeito devido à presença de pequenos cristais dispersos no esmalte. Isso acontece como resultado da devitrificação das matérias-primas ou cristalizações que ocorrem no processo.
- **Esmaltes para efeitos especiais.** Exibem um número de efeitos estéticos únicos, ocasionalmente úteis em certas aplicações. Um exemplo desse tipo é o esmalte gretado (craquelado).

Além disso, existem outras classificações que dependem da composição, da temperatura, aplicações e processos de queima [10].

## **2.2 Processo de fabricação e aplicação**

As indústrias de revestimentos cerâmicos têm apresentado grande desenvolvimento nas últimas quatro décadas por meio da introdução de novas tecnologias e automação dos processos de produção [11]. Dentro desse cenário, os esmaltes também têm sido desenvolvidos para satisfazer essas novas mudanças, como é o caso dos processos de queima cada vez mais rápidos. Aliada a isso, observa-se recentemente uma revolução na etapa de

decoração com o surgimento da tecnologia digital, que cada dia está mais consolidada e tem se tornado uma alternativa interessante para substituir os processos de esmaltação convencional.

As propriedades de uma superfície esmaltada dependem das características físico-químicas dos materiais de partida e do desenvolvimento de cada uma das etapas envolvidas no processo de fabricação. De fato, já foi demonstrado que realizar de forma não adequada qualquer etapa do processo (moagem, sinterização, etc.) não só afeta o desenvolvimento das etapas posteriores (esmaltação e queima), mas também as características de cada etapa intermediária (porosidade, permeabilidade da camada de esmalte seco) e do produto final (porosidade interna, etc.). Por conseguinte, a fabricação de revestimentos deve ser vista como uma série de etapas que são progressivamente interligadas transformando as matérias-primas em produtos acabados, como é observada na Figura 2.1 [8].

O processo de fabricação dos esmaltes consiste em submeter às matérias-primas à moagem até se obter o tamanho de partícula desejado. Na etapa seguinte, são ajustadas as condições da suspensão, as quais dependem do método de aplicação a ser usado [12].

A redução de tamanho dos componentes dos esmaltes normalmente é feita por moagem a úmido em moinhos de bolas de alta alumina. A finalidade da moagem consiste em aumentar a reatividade para acelerar as transformações durante a queima. Além disso, a moagem também tem o propósito de reduzir o tamanho de partículas das impurezas, reduzindo assim sua capacidade de causar defeitos [9].

Desde a antiguidade os esmaltes vêm sendo aplicados na forma de suspensão (via úmida). As técnicas serigráficas requerem que o material a ser aplicado se comporte plasticamente. Recentemente foram desenvolvidas técnicas como a monoprensagem e a aplicação a seco de esmaltes na forma de pós, granilhas e aglomerados. Estas aplicações a seco, com exceção da monoprensagem, foram incorporadas às linhas tradicionais de esmaltação [11].

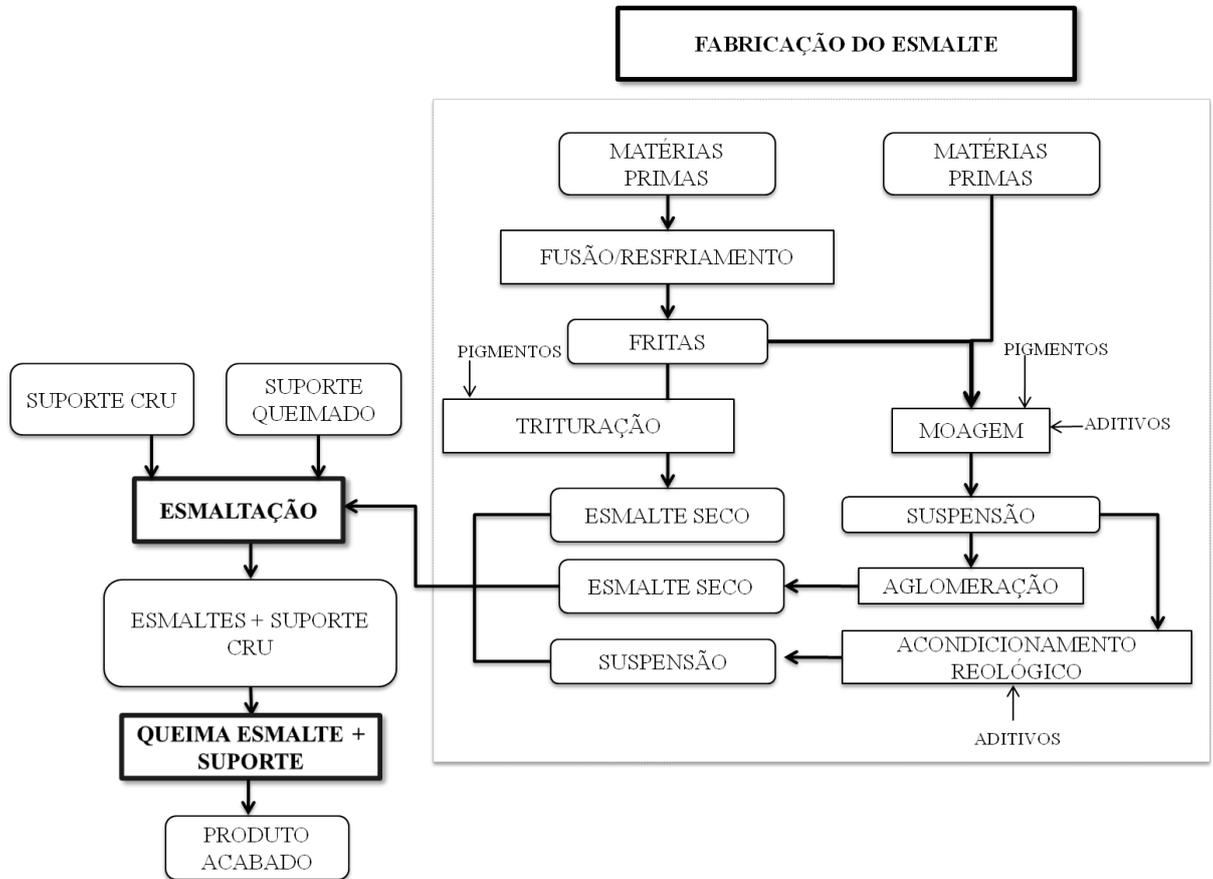


Figura 2.1. Diagrama do processo de fabricação de pavimentos e revestimentos esmaltados [8].

As técnicas tradicionalmente usadas nos processos de esmaltação são:

- Aplicação em cortina contínua: Consiste na formação de um véu contínuo de barbotina através do qual passa a peça, depositando sobre ela uma camada de esmalte. A espessura da camada de esmalte aplicada à peça vai depender da sua velocidade de passagem através da cortina. Este método de aplicação gera uma superfície de esmalte uniforme e lisa sobre a peça. Os equipamentos para aplicação são a campana e a fileira [13].

Na Figura 2.2 é mostrado a esmaltação por campana, que é um dos processos de esmaltação de revestimentos cerâmicos mais usados atualmente [14–16]



Figura 2.2. Aplicação de esmalte por campana [16].

- Aplicação por pulverização: O princípio no qual se baseiam os sistemas de aplicação por pulverização é a formação de pequenas gotas a partir da suspensão que são depositadas sobre a superfície do revestimento cerâmico, formando uma camada contínua. As gotas podem ser formadas por diferentes processos, sendo os mais comuns:

- Impulsão da suspensão pela força centrífuga;
- Impulsão da suspensão através de uma boquilha.

O primeiro dos sistemas descritos utiliza a aplicação de alguns engobes e esmaltes, especialmente os utilizados para recobrir placas cerâmicas (destinadas par uso em pisos). O equipamento usado é conhecido como cabine de discos giratórios e é mostrado na Figura 2.3. Os equipamentos baseados no

segundo procedimento mencionado, denominados aerógrafos, são utilizados tanto para a aplicação de camadas finas contínuas como para a deposição irregular de pequenas quantidades de esmaltes, muitas vezes coloridos, com efeitos decorativos [2].



Figura 2.3. Equipamento de aplicação de esmalte por disco [2].

- Aplicação por via seca: Geralmente é usada para obtenção de efeitos decorativos ou de proteção. Com base no tamanho das partículas do material que se aplica e no processo de obtenção, estes produtos se classificam em pós, granilhas e aglomerados. O procedimento consiste basicamente em aplicar o esmalte seco sobre uma camada recém aplicada de esmalte base ainda úmida, para que as partículas secas se fixem sobre a superfície da peça. O método mais usado é aplicação via eletrostática e granilhas, na Figura 2.4 é apresentado um equipamento de aplicação de granilha [2,11].



Figura 2.4. Equipamento de aplicação de granilhas [2].

Atualmente a tecnologia de jato de tinta começou a ser de interesse também para aplicação de esmaltes. Visto que a chegada da tecnologia de jato de tinta tem revolucionado o setor cerâmico com relação à decoração, e seu uso está sendo estendido para obtenção de efeitos superficiais (brilho, mate, etc.), o uso da esmaltação digital já começou, e assim, a ideia é chegar a ter uma linha de produção toda digital. Contudo ainda é preciso muito estudo da tecnologia de aplicação e também das mudanças que ainda são requeridas para a implantação dessa metodologia no processo de esmaltação [3].

O processo de esmaltação por digital é baseado no sistema de aplicação de jato de tinta utilizado na decoração de revestimentos cerâmicos. Atualmente na grande maioria das empresas, pelo menos em uma linha, o método de decoração digital já é utilizado [3,17].

### **2.3 Tecnologia de aplicação digital**

A impressão ink-jet (ou jato de tinta) é um método de deposição de tinta sem contato. A informação digitalizada num computador dirige a tinta através de pequenos canais formando padrões de pontos, e ao contrário do que ocorria em métodos de decoração tradicionais, a tinta dos canais é projetada no suporte cerâmico, sem necessidade de contato com o mesmo [18].

Há dois mecanismos de aporte de tinta: o jato de tinta contínuo e o jato de tinta sob demanda [19,20]. No método CIJ [21], muito usado na indústria de papel, o jato contínuo emitido divide-se pela ação das forças de tensão superficial em um fluxo de gotas. Cada gota é desviada por eletrodos para sua posição desejada no substrato [22].

No método DOD (“drop-on-demand”) [21], cada gota é gerada sob demanda, de acordo com a necessidade de um determinado ponto na composição do desenho. É o método mais utilizado atualmente na indústria por sua precisão, menor tamanho de gota, elevada resolução e simplicidade.

Cada bico é endereçado para ejetar uma única gota que se forma pela indução de um pulso de pressão transiente na câmara de tinta que pode ser gerado a partir de diversos tipos de atuadores.

O atuador térmico aquece a tinta nucleando bolhas responsáveis pela saída da tinta pelos bicos [18,19]. O atuador eletrostático, com um campo magnético, induz uma carga elétrica na tinta superior à sua tensão superficial, formando a gota. Na tecnologia “sem-bicos” a emissão de ultra-som gera gotas que não passam por bicos, evitando-se problemas de entupimento.

Em sistemas de decoração cerâmica, o atuador mais utilizado é o piezoelétrico, Um material piezoelétrico dentro do cabeçote é submetido a um campo elétrico e seu tamanho é alterado, modificando o volume interno do reservatório de tinta, criando uma pressão sobre a mesma para expulsá-la através do bico [18,19,23]. Essa pressão é criada na tinta próxima ao atuador e é transmitida como uma onda acústica pelo fluido, afetando sua densidade e viscosidade. Uma vez que a frente de pressões do fluido alcança o bocal, a gota se forma e é ejetada, e a energia cinética inicial gerada pelo piezoelétrico é consumida pela viscosidade do fluido e pela geração de novas superfícies. Assim, a ejeção das gotas é controlada pelo equilíbrio entre as forças de inércia, viscosas e as superficiais do sistema, sendo que tanto a viscosidade quanto a tensão superficial atuam como resistências à formação de gotas e produzem jatos mais lentos [3].

Para o caso de aplicações de jato de esmalte, o atuador piezoelétrico abre e fecha o orifício, mas não provoca nenhuma solicitação mecânica no fluido, que fica na câmara de jato que permanece sob pressão atmosférica. O bocal, portanto, funciona como uma válvula e a queda da gota de esmalte ocorrem graças à aceleração de gravidade. Na Figura 2.5 são mostrados os bocais de um cabeçote usado para esmaltação por jato. São possíveis frequências elevadas, como na decoração, mas não é possível modular o impulso que gera a gota como na decoração. Os cabeçotes para esmaltação digital apresentam faixas de diâmetros de bocais da ordem 70 a 400  $\mu\text{m}$  [24], um pouco maiores que aquelas usadas em jato de tinta para decoração digital.



Figura 2.5. Bocais de cabeçote usado na esmaltação digital [24].

#### **2.4 Adaptação dos esmaltes para a esmaltação digital**

A decoração de revestimentos cerâmicos por jato de tinta, decoração digital, já é uma realidade na maior parte das indústrias brasileiras que atuam nesse segmento. A próxima etapa é a aplicação de esmaltes e engobes pela mesma técnica. Dessa forma toda a linha de decoração passará a ser digital, com todas as vantagens que essa tecnologia possibilita. Entretanto, para que isso seja possível, o tamanho das partículas do esmalte deverão ser significativamente reduzidos, em relação aos empregados atualmente por técnicas convencionais, para não obstruírem os bicos dos cabeçotes de impressão. Essa redução do tamanho das partículas poderá afetar

consideravelmente algumas características essenciais para assegurar a qualidade da superfície esmaltada. Fundamentalmente as características afetadas podem ser subdivididas em três grupos:

1) as responsáveis pela **esmaltação** (aplicação da camada de esmalte): principalmente as características reológicas da suspensão.

2) as características da **camada aplicada**: Essas características dependem das características da suspensão e da superfície sobre a qual o esmalte está sendo aplicado. Além disso, as características da camada aplicada afetarão sua interação com a tinta aplicada sobre ela.

3) o **amadurecimento** (desenvolvimento) durante a queima e as características da camada de **esmalte no produto final**: As características da camada aplicada influenciam o amadurecimento da camada de esmalte durante a queima e as características da camada de esmalte no produto final.

A viabilização da esmaltação digital depende do êxito na obtenção de esmaltes com tamanhos de partículas compatíveis com os tamanhos dos bocais utilizados no processo e do bom desempenho do novo esmalte. Isso significa que as características do esmalte que podem ser afetadas pela redução do seu tamanho de partícula não podem deixar de cumprir os requisitos para a obtenção de uma camada de esmalte com características adequadas durante e após o processo de esmaltação.

## 2.5 Comportamento Reológico

As características reológicas sofrem influência de diversas variáveis do processo. Pequenas mudanças nas matérias-primas, temperatura, concentração de sólidos, tamanho e distribuição de partículas, tipos de aditivos, entre outras variáveis, podem ter uma forte influência no comportamento reológico dos esmaltes, gerando consequências que algumas vezes só podem ser vistas no produto acabado [25–27].

O comportamento reológico das suspensões obtidas após a moagem das fritas com as demais matérias-primas da composição dos esmaltes é de fundamental importância para assegurar a perfeita aplicação dos esmaltes sobre a superfície dos revestimentos cerâmicos [9].

Amorós e colaboradores [28] estudaram o comportamento reológico de diferentes suspensões de engobes e esmaltes utilizadas industrialmente nos diferentes tipos de aplicações. Estes confirmaram que as condições reológicas ótimas para a utilização das suspensões de esmaltes devem ser definidas, principalmente em função da técnica de aplicação. Além disso, destacaram a importância do conteúdo de sólidos, da distribuição de tamanhos e forma das partículas sobre as propriedades reológicas dos esmaltes. O referido estudo constatou também que essas variáveis exercem uma grande influência no comportamento reológico da suspensão, especialmente para baixas taxas de cisalhamento [28].

Moreno [2] descreve como devem ser as características reológicas dos esmaltes para cada técnica de aplicação. A Figura 2.6 apresenta o comportamento reológico desejado para aplicação por campana.

A Figura 2.7 apresenta a distribuição de tamanhos de partícula do esmalte para este tipo de aplicação, que apresenta um  $D_{50}$  da ordem de 8-9  $\mu\text{m}$ .

O comportamento para esse tipo de suspensões geralmente oscila entre newtoniano e pseudoplástico e, o limite de fluidez deve ser baixo para que a suspensão escoe com facilidade. Pode-se observar que o limite de fluidez é baixo e que a viscosidade sob gradientes de velocidade médios e altos ( $10-1000 \text{ s}^{-1}$ ) não difere demasiadamente (o que indica seu caráter eminentemente newtoniano), assim como sua reduzida área tixotrópica. Estas condições de aplicação tornam imprescindível que a suspensão esteja bem defloculada, visto que assim as partículas encontram-se desaglomeradas em baixos gradientes de velocidade, o que resulta em uma menor viscosidade aparente. Isso significa que o ajuste da defloculação deve ser muito estreito, para assegurar

as viscosidades mais baixas possíveis em todos os gradientes de velocidade, trabalhando com conteúdo de sólidos (densidades) tão altos quanto o processo permite [2].

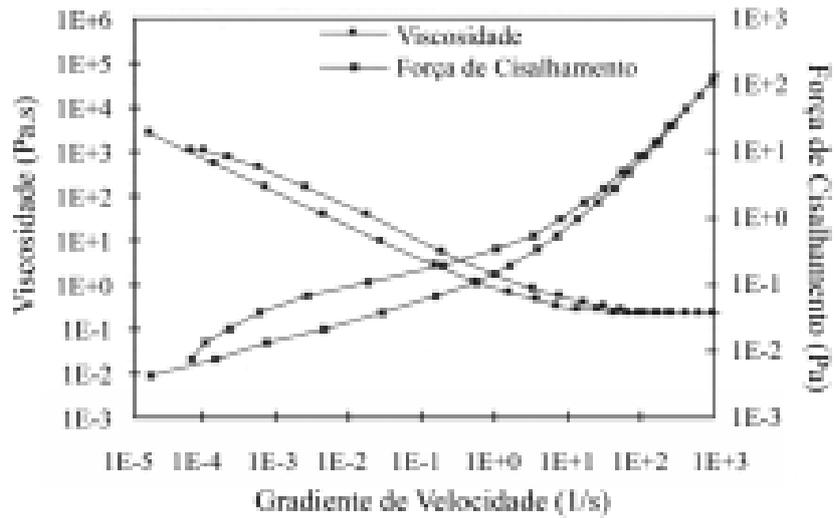


Figura 2.6. Comportamento reológico de uma suspensão de esmalte cerâmicos para aplicação por campana [2].

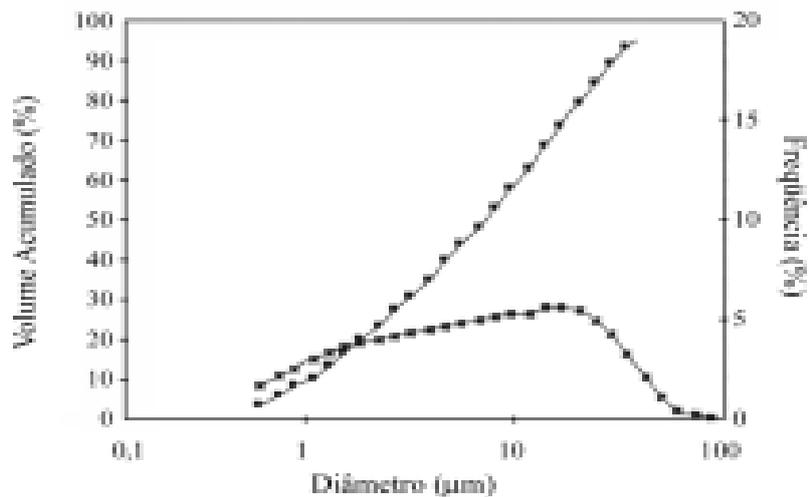


Figura 2.7. Distribuição de tamanhos de partícula de uma suspensão de esmalte cerâmico aplicada por campana [2].

Rasteiro e Jorge [29], estudaram a influência da distribuição de tamanho das partículas no desenvolvimento características reológicas de suspensões de esmaltes cerâmicos, tais como a qualidade e estabilidade da suspensão. Na Figura 2.8 é apresentado o comportamento reológico para um tipo de frita, com três diferentes tempos de moagem e três tempos de envelhecimento.

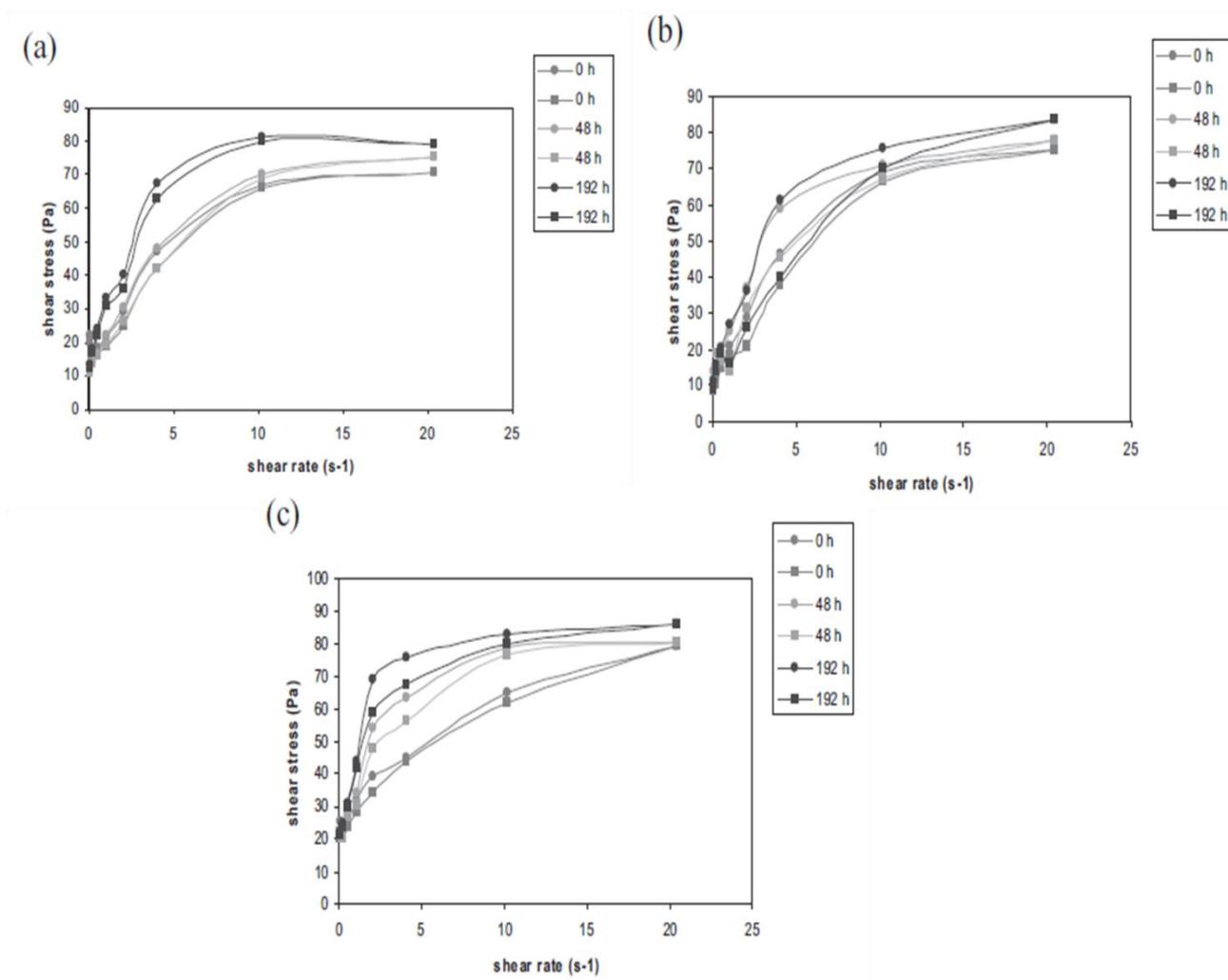


Figura 2.8. Curvas de fluxo para a frita FF4. (●-Rampa de subida;■ - Rampa de descida). a) 18 min, b) 21 min, c) 25 min [29].

Foi verificado que as suspensões apresentam um comportamento tixotrópico. Os resultados do trabalho mostram que tanto a viscosidade como a área de histerese tendem a aumentar à medida que o tamanho das partículas

diminui. A tixotropia aumenta com o envelhecimento, no entanto esse efeito é mais marcado se as partículas são muito menores. Em conclusão, o comportamento reológico é fortemente dependente da distribuição de tamanho das partículas e das mudanças entre as interações entre as partículas, causada pelas modificações no conteúdo catiônico do meio da suspensão como resultado da dissolução da frita, que também é influenciada pelo tamanho das partículas. Na verdade, as fritas tendem a liberar cátions diferentes no decorrer do tempo, dependendo da sua composição, e a taxa de liberação dos cátions é dependente do tamanho das partículas. O envelhecimento é altamente dependente da composição da frita [29].

Para o caso da esmaltação digital, deve ser considerado que as tintas utilizadas na aplicação digital apresentam um comportamento newtoniano, e que os esmaltes usados na esmaltação tradicional tem um comportamento que varia entre newtoniano e pseudoplástico. Além disso, deve-se considerar ainda a estabilidade da suspensão (de modo a evitar aglomeração e sedimentação), que de fato tem sido um fator chave para o uso da tecnologia digital [30].

Com base em algumas das características que as tintas utilizadas na tecnologia de aplicação digital devem apresentar, pode-se dizer que os esmaltes também podem ser aplicados dessa forma, desde que sejam levadas em consideração a viscosidade e a tensão superficial, que não só afetam na hora da ejeção da gota como também na formação do ponto sobre a superfície e na penetração no substrato [31]. A importância do uso de dispersantes e redutores de tensão para a estabilidade de suspensões de tintas aquosas, já utilizadas na decoração digital, e de esmaltes para impressão por jato tem sido estudada por Kircher e Escámez [32].

## **2.6 Características da camada de esmalte antes da queima**

Imediatamente depois da aplicação, a camada de esmalte depositada no revestimento geralmente tem um alto conteúdo de água. A água do esmalte é então absorvida pelo substrato poroso por capilaridade. Idealmente, a absorção

de água deve ser inicialmente rápida de modo a alcançar a faixa de umidade adequada o mais rapidamente possível e, depois, mais lenta para evitar que a camada de esmalte seque em excesso [9]. Essa velocidade de absorção de água está relacionada com a permeabilidade da camada de esmalte e do suporte e, conseqüentemente, com o volume e tamanho dos poros abertos presentes em ambos. A permeabilidade da camada de esmalte depende do empacotamento das partículas, que está ligado ao tamanho e distribuição de tamanho das partículas.

Marco e colaboradores [33] estudaram a influência da solubilidade das fritas e outras variáveis sobre o comportamento reológico do esmalte e a forma com que isso afeta a camada de esmalte crua, avaliando medidas do tempo de secagem superficial. Através desse trabalho, pode-se observar a relação entre as características reológicas e as características da camada crua, e como o controle disso pode ajudar a diminuir os defeitos no vidro final. Na Figura 2.9, pode-se observar que à medida que aumenta a tensão crítica de fluência há uma diminuição do tempo de secagem da camada superficial do esmalte. A tensão crítica de fluência é um parâmetro reológico muito sensível ao estado de aglomeração das suspensões. Como conclusão, foi encontrado que controlando-se esse parâmetro, pode ser estimado o comportamento na operação de esmaltação [33].

Deve ser considerado também que depois da aplicação do esmalte, a etapa seguinte é a decoração e, portanto, mudanças na esmaltação surtirão efeitos nessa etapa, visto que a camada deve ter certas características para que a qualidade da imagem e a quantidade da tinta a ser aplicada sejam as adequadas para garantir a qualidade do produto final. Poilly e Bourgy estudaram a forma com que mudanças no substrato sobre o qual é aplicada a tinta afetam o seu espalhamento e penetração. Num primeiro trabalho [34] abordaram como diferentes caulins na composição dos esmaltes afetavam a absorção da tinta, o desenvolvimento da cor e o aspecto superficial do revestimento cerâmico, considerando que isso afeta a qualidade da decoração e acabamento deste. Num segundo trabalho estudaram como a distribuição do

tamanho de partícula do caulim usado numa formulação de esmalte afetou a penetração da tinta sobre a camada de esmalte e, finalmente, mostraram que foi necessário o uso de alguns aditivos para manter as características da imagem, [35].

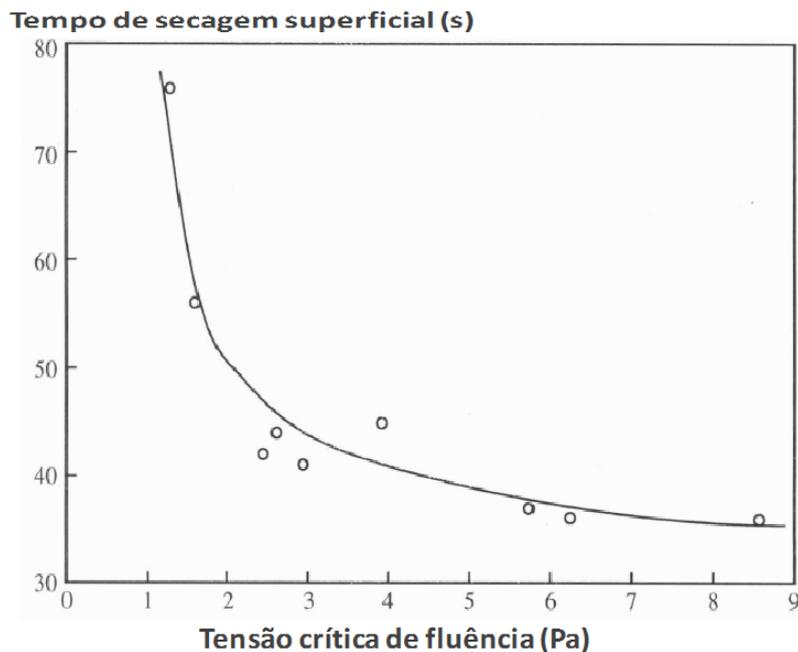


Figura 2.9. Variação do tempo de secagem superficial da camada de um esmalte em função da tensão crítica de fluência para as diferentes fritas usadas [33].

## 2.7 Características do esmalte durante e após queima

Durante a queima do esmalte ocorre uma série de transformações físicas, como sinterização e transformações de fase, e reações químicas, como a dissolução de componentes, separação de fases imiscíveis, e, dependendo do tipo de esmalte, cristalizações. Essas transformações determinam as propriedades técnicas e as características superficiais da camada vítrea [8]. Neste processo a espessura do recobrimento vítreo diminui à medida que as

partículas amolecem e o recobrimento densifica. O principal mecanismo responsável pela densificação da camada de esmalte durante o processo de sinterização é o fluxo viscoso [36,37].

No processo de queima dos esmaltes cerâmicos, a medida que a temperatura incrementa, a viscosidade das partículas de frita diminui. As partículas de frita, devido à pressão capilar que é gerada nos pontos de contato entre elas, se aglomeram e coalescem, o que leva a uma contração do material e, uma mudança na estrutura dos poros inicial (diminuição do volume de poros e mudanças no tamanho e formato). Em etapas mais avançadas do processo, a porosidade continua sendo fundamentalmente aberta, enquanto que nos estados finais do mesmo, para valores de porosidade baixos, esta é fundamentalmente fechada, contendo fase gasosa no seu interior. Nessa etapa do processo, a camada do material atinge a mínima porosidade, em umas determinadas condições da queima, quando a pressão dos gases aprisionados no interior dos poros é igual à pressão capilar do mesmo (força impulsora do processo) [38]. Se os esmaltes cerâmicos contem fases cristalinas ou fritas que desenvolvem fases cristalinas que não fundem durante a queima, a velocidade de sinterização diminui ou evolui de forma diferente [39,40].

Kingery [36], explica de acordo com as equações e os modelos que foram levantados sobre o comportamento do fluxo viscoso no processo de vitrificação, quais são as principais variáveis que influenciam esse processo, encontrando que a taxa de densificação depende principalmente dos tamanhos de partícula, da viscosidade e da tensão superficial. A dependência da taxa de densificação nesses parâmetros é descrita pela Equação 2.1

$$\dot{\rho} \sim \frac{\gamma_{sv}}{\eta a} \quad (2.1)$$

Onde:

$\dot{\rho}$  = Taxa de densificação.

$\gamma_{sv}$  = Tensão superficial do material vítreo.

$\eta$  = Viscosidade do material vítreo.

$a$  = raio da partícula.

Na Figura 2.10 é mostrada a evolução da densificação de um material viscoso com respeito a um tempo adimensional.

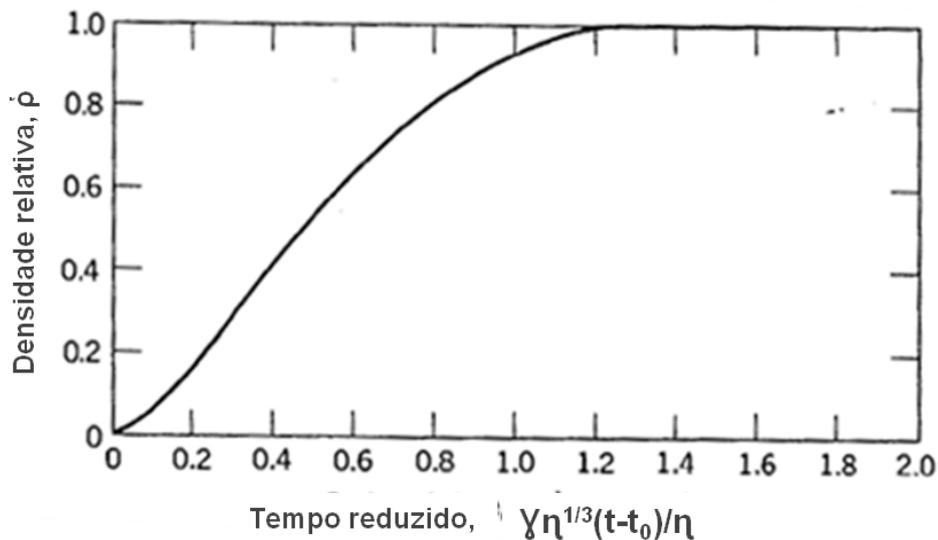


Figura 2.10. Aumento da densidade relativa do compacto com tempo reduzido para um material viscoso [41].

À medida que o esmalte sofre reações, o suporte cerâmico também experimenta reações que definem as características finais do produto. Em algumas dessas reações podem ser gerados gases, produto da decomposição da matéria orgânica ou carbonatos. Esses gases devem passar pela camada de esmalte para sair à superfície e, para facilitar esse processo, os esmaltes devem ter um intervalo de maturação tal que permita a saída deles, para evitar à geração de defeitos [9,42].

Ao iniciar o resfriamento de uma peça esmaltada no forno, a uma temperatura  $T_a$ , denominada temperatura de acoplamento efetivo, o vidrado

deixa de acompanhar as mudanças do suporte e, se comporta como um material sólido [43].

No caso dos esmaltes cerâmicos, a retração assume especial importância durante a etapa de resfriamento no processo de queima. A falta de compatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica dos esmaltes e dos suportes pode gerar curvaturas indesejadas no produto final e defeitos de fabricação, como o gretamento e o lascamento dos esmaltes [44].

A diferença de contração entre o vidro e o suporte é a causa das tensões que se desenvolvem entre os materiais e um dos motivos das curvaturas das peças. Para determinar a diferença de contração entre os materiais, é preciso sobrepor as curvas de expansão térmica do vidro e do suporte, como é mostrado na Figura 2.11, fazendo ambas coincidirem em  $T_a$ , que é definida como a temperatura intermediária entre a temperatura de amolecimento ( $T_r$ ) e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), ou seja:  $T_a = (T_r + T_g)/2$ . A diferença de contração entre esses materiais ( $\Delta C$ ) é dada pela diferença entre as duas curvas à temperatura ambiente [43].

Moreno e Aparisi [45], explicam a importância da porosidade nos vidrados de acordo com a influência que exercem na qualidade final do produto esmaltado. De fato, com o passar do tempo, o esmalte sofre um desgaste devido à abrasão contínua, produzida pelo contato com materiais de dureza igual ou maior. O desgaste superficial faz com que os poros que estão no interior fiquem em contato com o exterior facilitando a introdução de materiais estranhos (sujeira, líquidos orgânicos, entre outros) nesses poros, com a consequente perda das características do produto acabado. No trabalho foram estudadas as variáveis das quais depende o desenvolvimento da porosidade no esmalte para um processo de monoqueima. As variáveis estudadas foram: a composição do vidro, a temperatura de queima, e a espessura da camada de vidro. Foi concluído que para reduzir ao mínimo a porosidade num esmalte é preciso que este apresente um intervalo de maturação que coincida com a queima do suporte. A evolução das fases vítreas com a temperatura influencia na porosidade e no tamanho médio do poro no produto acabado. Quando são

adicionados componentes que não são dissolvidos ou que se dissolvem de forma limitada durante a queima, o tamanho e o volume dos poros aumentam consideravelmente. Finalmente, foi constatado que a porosidade e o tamanho médio dos poros aumentam linearmente com a espessura da camada vidrada [45].

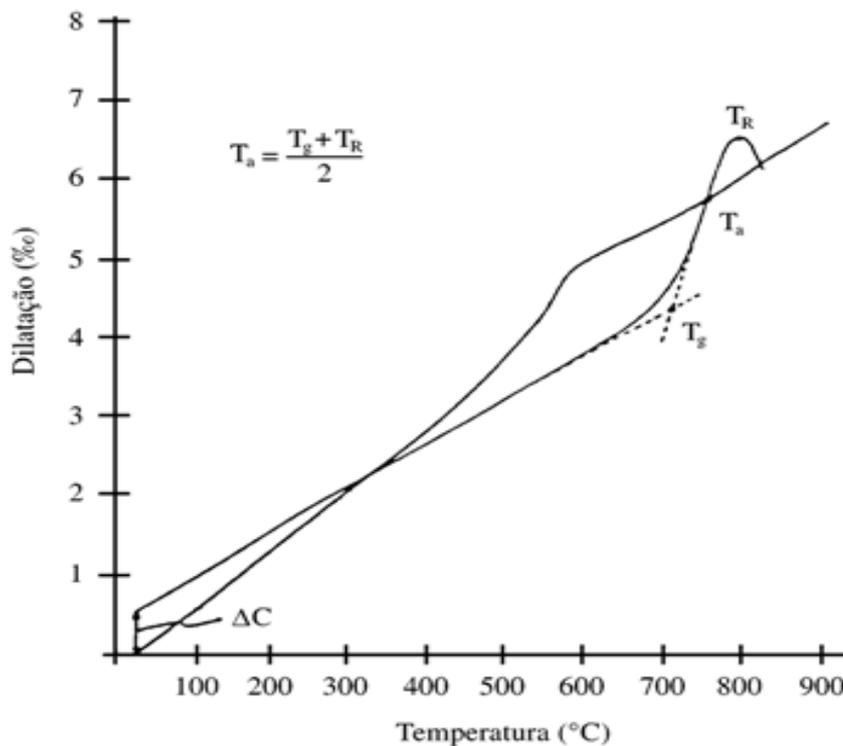


Figura 2.11. Determinação experimental da diferença de contração, ( $\Delta C$ ), entre o vidrado e o suporte cerâmico [43].

Amorós e colaboradores [38] estudaram o mecanismo e a cinética da redução da porosidade de um empacotamento de partículas de esmalte. De acordo com o mecanismo de fluxo viscoso, é provável que parte da porosidade de um recobrimento vidrado já queimado tenha sua origem em alguns dos poros que se encontravam na camada de esmalte recém aplicada. Com base nisso, para reduzir a porosidade final, foram planejados experimentos

isotérmicos e não isotérmicos (velocidade de aquecimento constante), com amostras conformadas de partículas de um vidro de viscosidade em altas temperaturas conhecida. Além disso, foi avaliada a influência da distribuição granulométrica das partículas sobre a velocidade de sinterização e a porosidade final de um esmalte de zircônio [38].

Em relação à influência da distribuição granulométrica do esmalte de zircônio, foram trabalhadas três distribuições granulométricas. Quando a distribuição do esmalte é modificada, são alteradas a porosidade e a distribuição do tamanho dos poros resultante do empacotamento das partículas. Na Figura 2.12 são representadas as curvas do grau de sinterização - Temperatura (T), correspondentes aos corpos conformados a partir das três distribuições granulométricas do esmalte. Observa-se que as curvas são semelhantes, mas deslocadas para temperaturas mais elevadas quanto maior for o tamanho médio da partícula ( $D$ ) da distribuição granulométrica ( $D_G > D_M > D_F$ ). Assim, conforme é reduzido o tamanho médio da partícula, incrementa-se consideravelmente a velocidade de sinterização das partículas, o que leva a uma redução considerável na temperatura na qual o corpo atinge um determinado grau de densificação [38].

O efeito que a distribuição do tamanho das partículas de um esmalte exerce sobre a velocidade de sinterização, é devido à pressão capilar (força motriz da sinterização), que é originada no interior dos poros e nos pontos de contato entre partículas, e é tanto maior quanto menor é o tamanho das partículas e dos poros. Finalmente foi concluído que a distribuição granulométrica do esmalte, ao influenciar consideravelmente a microestrutura do empacotamento das partículas a verde, afeta fortemente a velocidade na qual o esmalte densifica e a porosidade final do mesmo [38].

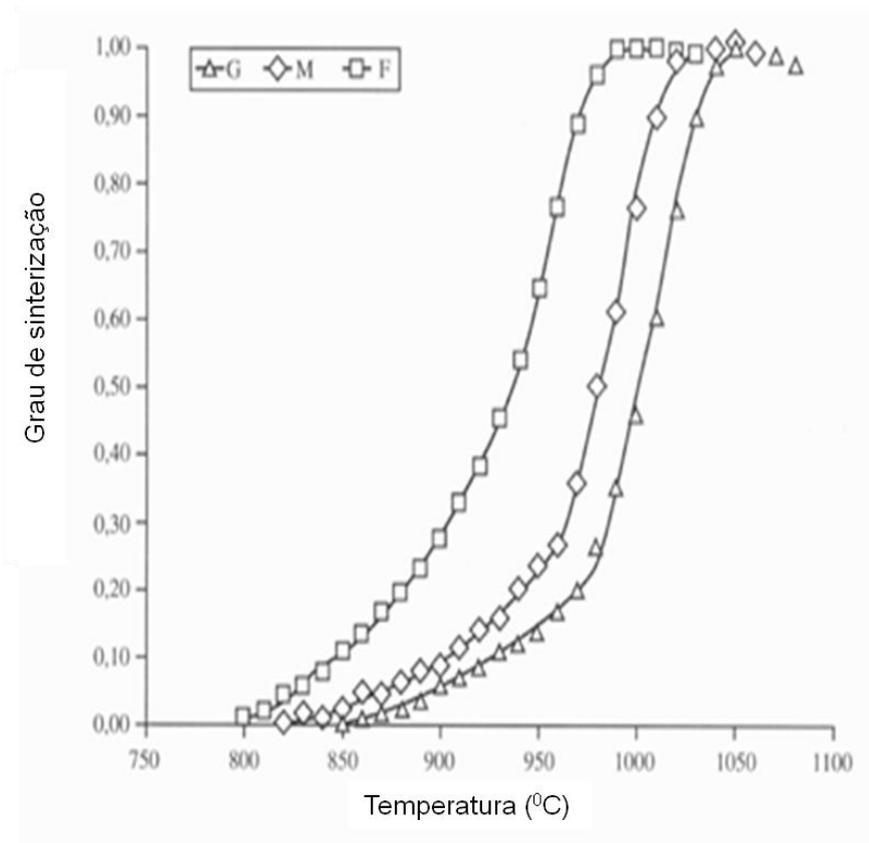


Figura 2.12. Influência da distribuição granulométrica do esmalte sobre o progresso de sinterização [38].

Solera e colaboradores [46] estudaram a evolução da porosidade na superfície de esmaltes cristalinos queimados a diferentes temperaturas de tratamento térmico e sua influência na qualidade do revestimento vítreo. Para o estudo foi usado um esmalte cristalino de composição industrial que é usado na fabricação de revestimentos de biqueima rápida. A temperatura máxima de queima foi 1142°C. Na Figura 2.13 é mostrada a evolução da contração mediante Microscopia de Calefação e análise térmica diferencial (DTA). A partir de 850°C aproximadamente, inicia-se a contração do esmalte e começa a sinterização por fluxo viscoso. No intervalo de temperaturas de 1025°C até 1050°C a densificação fica mais lenta, devido à formação de cristais. Em 1050°C o esmalte funde de acordo com a curva de DTA. Os resultados obtidos indicam que a partir de 950°C inicia-se a sinterização do esmalte pela aparição

de fase líquida, enquanto que a partir 1050°C a fusão do esmalte é menos eficiente na fase de eliminação da porosidade.

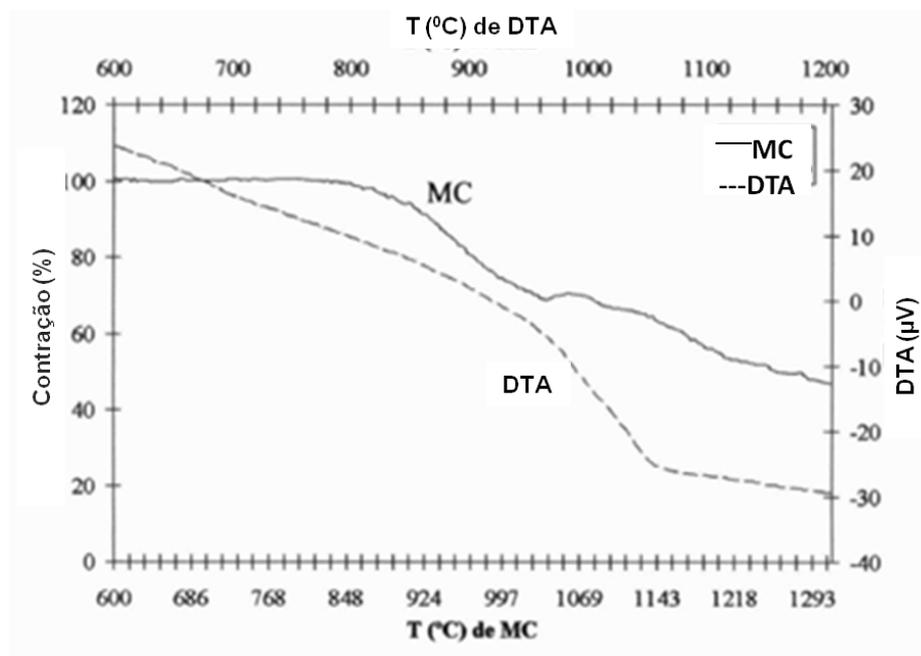


Figura 2.13. Curva de variação de área e DTA em função da temperatura de um esmalte cristalino [46].

Na Figura 2.14 observa-se a porosidade superficial do esmalte. Nas micrografias tratadas a 950 e 1000°C observa-se grande quantidade de poros na superfície da amostra. Esta porosidade é de formato irregular e encontra-se de maneira geral em toda a superfície. O tamanho médio dos poros (considerando poros esféricos) é inferior a 50 nm. A estrutura destes poros na superfície mostra uma natureza de tipo cratera com partículas cristalinas no contorno. Estas partículas atuam como limitadoras da difusão da fase líquida de uma alta viscosidade. Com o aumento da temperatura, a viscosidade da fase líquida diminui e contribui para a redução do tamanho dos poros tanto na superfície como no interior. A existência de partículas que não se incorporaram à fase fundida mantém a estrutura de poros irregulares. Em 1050°C o volume de poros diminuiu consideravelmente. Como a massa vítrea não está

completamente fundida ainda e, conseqüentemente, não ocorre o estiramento da superfície, os poros vão diminuindo de tamanho pela transferência de massa desde a superfície até o interior dos mesmos. Nas temperaturas de 1100°C ou maiores, o esmalte já fundiu e a superfície estirou. No interior do esmalte os poros consolidam-se como bolhas (não mostradas) enquanto que na superfície são detectados poros isolados. Não são observados restos de material sem fundir. Conclui-se assim que a porosidade na camada de esmalte crua que não foi eliminada acaba transformando-se em bolhas quando ocorre a fusão do esmalte, daí a menor eficiência da fusão como processo de eliminação de poros. Os poros coalescem em bolhas que se encontram em equilíbrio dentro do esmalte fundido. As partículas não dissolvidas favorecem a formação de bolhas porque são possíveis sítios de nucleação de gases e porque debilitam a estrutura do esmalte em suas vizinhanças [46].

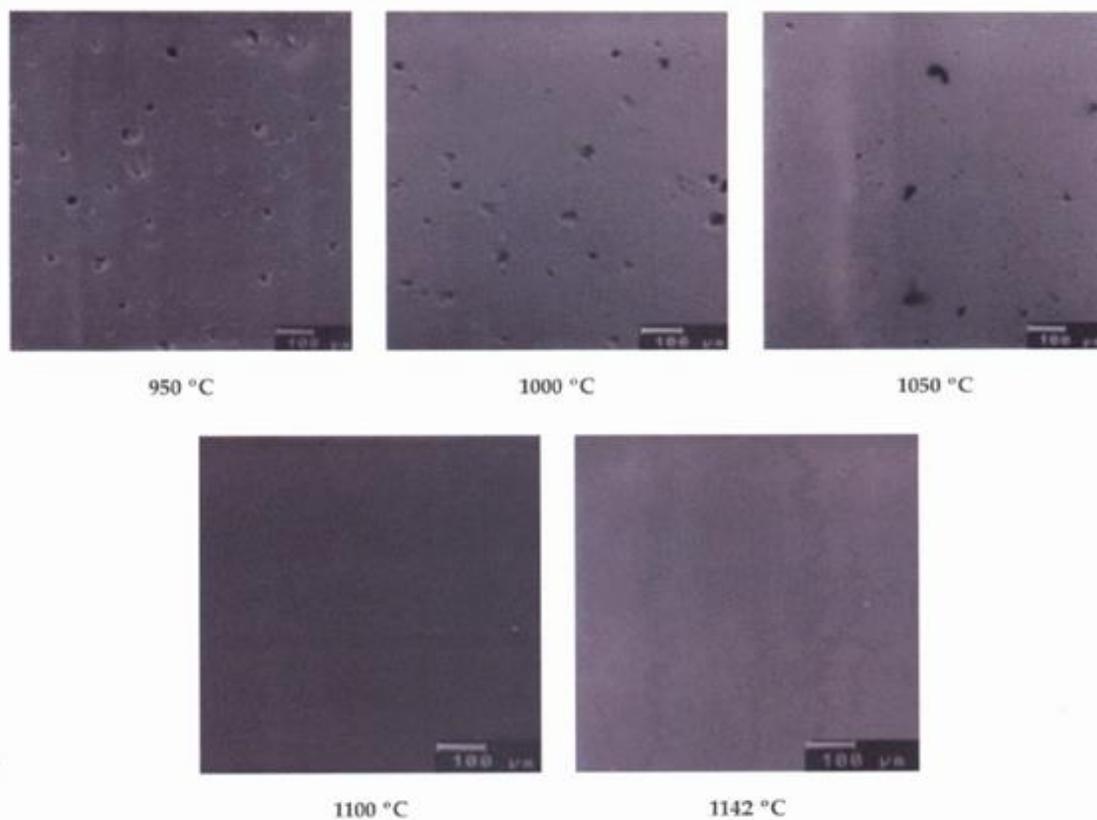


Figura 2.14. Micrografias de MEV da superfície do esmalte cristalino [46].

Além de observar e acompanhar a porosidade da camada do esmalte na queima é importante ressaltar que isto tem uma influência nas propriedades estéticas e mecânicas, visto que os poros atuam como pontos de tensão, levando a geração de defeitos no produto final. Também, é importante falar sobre o estiramento do esmalte, o brilho e a transparência, já que elas são características importantes desde o ponto de vista estético.

Amorós e colaboradores [38] explicam a importância do ajuste da viscosidade durante a queima dos revestimentos cerâmicos em função das condições desta (tempo e temperatura). Assim, viscosidades suficientemente baixas também favorecem o estiramento dos esmaltes e a eliminação de bolhas de ar da camada de esmalte. Por outro lado Amorós e colaboradores [44], afirmam que esmaltes de viscosidades muito reduzidas tendem a apresentar maior interação com o suporte cerâmico e gerar defeitos de superfície. A viscosidade tem o controle sobre vários processos nas diferentes temperaturas da fabricação dos revestimentos cerâmicos. Sua magnitude durante a queima determina a fluência do esmalte sobre o suporte cerâmico, permitindo a formação de uma camada uniforme sem escorrer da superfície. Assim, o intervalo de tratamento térmico está relacionado com a magnitude da variação da viscosidade com a temperatura. Esta variação afeta diretamente a trabalhabilidade, processamento e relaxamento dos vidrados [6,47].

O brilho é uma propriedade industrial que está relacionada com a superfície. O brilho depende basicamente da rugosidade superficial e absorvância [48]. Se o brilho é alto, é fácil identificar os defeitos superficiais, enquanto que se o brilho é baixo, os defeitos podem ser disfarçados e não ser identificados. O grau de brilho superficial pode ser medido observando-se o comportamento da reflexão da luz usando um “glossmeter” (medidor de brilho). Os valores numéricos obtidos desse instrumento correspondem à reflexão superficial quando a luz com um ângulo de incidência definido bate nesta superfície. Para fazer uma boa medição a superfície deve ser plana, uniforme e livre de defeitos [49,50].

Bernardin [51] avaliou como a distribuição de tamanho de partícula afeta o aspecto superficial dos revestimentos cerâmicos esmaltados. Utilizando um esmalte mate, foi medido o brilho e o ângulo de contato entre o esmalte e a superfície cerâmica. Na Figura 2.15 observa-se o aumento da reflexão especular em função de seu tempo de moagem. Uma vez que o esmalte estudado é um mate brilhante, a magnitude da reflexão especular é baixa. Assumindo que o tamanho de partícula diminui com o aumento do tempo de moagem, é esperado um incremento da área de contato entre as partículas. Conseqüentemente, a reatividade do esmalte cresce e sua viscosidade em fundido diminui. Quando aplicado sobre um suporte cerâmico, sua superfície torna-se mais lisa e com menor rugosidade (estirada). Assim, independentemente do ângulo de contato utilizado na medida, se o tamanho de partícula diminui, a superfície do esmalte vai estirando gradualmente, aumentando a reflexão do esmalte [51].

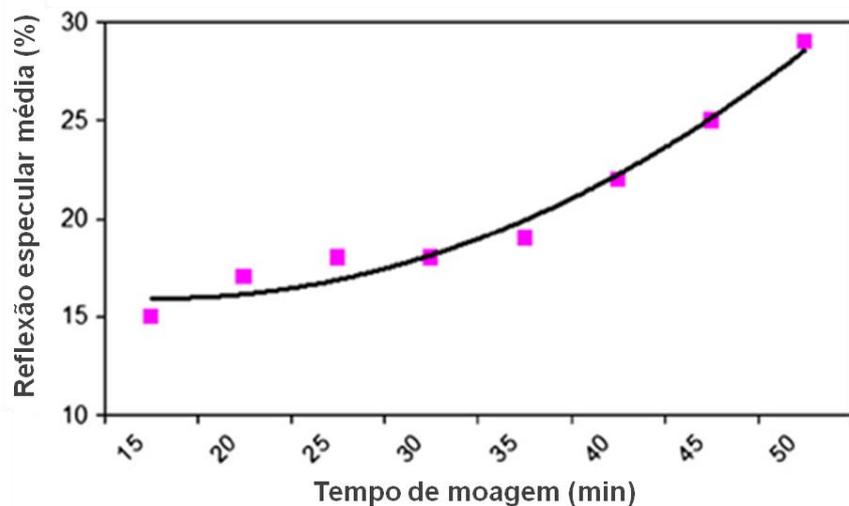


Figura 2.15. Reflexão especular do esmalte em função de seu tempo de moagem [51].

Em várias aplicações o objetivo é alcançar esmaltes transparentes na superfície dos revestimentos cerâmicos [49–52]. No caso de revestimento de piso, o design do produto é aplicado na forma de camadas muito finas de

esmaltes coloridos, com uma camada mais espessa de esmalte transparente. Esta camada de esmalte protege o produto evitando que o desgaste abrasivo que os revestimentos cerâmicos sofrem no uso atinja os esmaltes coloridos subjacentes, provocando a perda de seu efeito decorativo. Ao mesmo tempo, a presença desta camada sobre a superfície do produto não deve impedir que as cores dos desenhos aplicados nas camadas mais baixas da restante sejam visíveis, tornando, assim, a alta transparência desta camada de esmalte protetor uma característica essencial do produto. Dessa forma, a transparência é uma propriedade ótica extremamente importante para vários esmaltes usados no setor de revestimentos cerâmicos [53].



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Redução do tamanho médio das partículas de frita.

O objetivo dessa etapa foi produzir amostras com diferentes tamanhos de partir de uma frita transparente de uso industrial. Para isso foram feitos quatro tipos de moagens para se obter diferentes granulometrias, num moinho de bolas em laboratório: Para definir o processo de moagem foram levados em conta os tamanhos médios de partícula que são utilizados para as tintas na tecnologia de impressão a jato, que normalmente são 10 a 20 vezes menor que o tamanho dos bocais no cabeçote de impressão [3], além disso, foram considerado as distribuições de tamanho de partículas das suspensões utilizadas na esmaltação tradicional.

- A. Moagem a seco com esferas de alumina até obter aproximadamente 10% de Resíduo em peneira ASTM #325 (abertura 45  $\mu\text{m}$ ). A amostra foi denominada **G**. G devia apresentar uma granulometria maior que aquela apresentada pelos esmaltes tradicionais.
- B. Moagem a seco com esferas de alumina até obter aproximadamente 3% de Resíduo em peneira ASTM #325 (abertura 45  $\mu\text{m}$ ). A amostra foi denominada **M**. A distribuição granulométrica M devia estar dentro dos tamanhos utilizados nas suspensões de esmaltes tradicionais.
- C. Moagem a seco com microesferas de zircônia por 10 minutos da amostra B. A amostra foi denominada **F**. A granulometria F devia apresentar tamanhos mais finos que os utilizados nos esmaltes tradicionais.
- D. Moagem a seco com microesferas de zircônia por 30 minutos da amostra B. A amostra foi denominada **MF**. A granulometria MF devia apresentar tamanhos muito mais finos que aqueles tradicionais.

Após as moagens as amostras foram passadas por uma peneira ASTM #120 (abertura 125  $\mu\text{m}$ ). Para avaliar a efetividade das moagens, realizou-se

um ensaio de distribuição de tamanho de partícula através da técnica de difração a laser no equipamento MATERSIZER 2000 E, MALVERN UK, Na medição foi usado um IR de 1,93 para a partícula e 1,33 para o meio.

Tendo como referência as diferentes etapas pelas quais passam os esmaltes cerâmicos - desde sua preparação, aplicação e queima – foi avaliada a influencia da redução do tamanho de partícula em cada etapa e a forma como isso poderia afetar as etapas subsequentes do processo.

### **3.2 Comportamento reológico dos esmaltes**

O objetivo dessa segunda etapa foi estudar os efeitos das diferentes granulometrias das fritas sobre as propriedades reológicas das suspensões de esmaltes.

As fritas moídas nas diferentes condições foram utilizadas como matérias-primas para a preparação dos esmaltes, cada esmalte foi denominado de acordo com a sua granulometria, como esmalte G, esmalte M, esmalte F e esmalte MF.

Cada suspensão de esmalte foi preparada para obter uma composição de 60% de massa seca (sendo 90% de frita e 10% de Caulim) com 40% de água e uma adição de 0,2% de ligante Carboximetilcelulose (CMC) e uma porcentagem de defloculante Tripolifosfato de sódio (TPF), determinada pelo ensaio de curva de defloculação. Em seguida, foi realizada uma dispersão em um moinho de laboratório de 10 a 15 segundos para obter uma suspensão homogênea.

Depois de descarregada, a barbotina foi caracterizada com base nas propriedades reológicas e densidade:

- ✓ A densidade (em  $\text{g/cm}^3$ ) foi medida através do picnômetro.
- ✓ Para determinar o ponto de máxima dispersão e a quantidade de defloculante necessária para chegar a este, foi elaborada a curva de defloculação. Essa curva foi obtida a partir da variação da viscosidade

em função da concentração de defloculante. A curva foi feita para 200 gramas de material seco.

- ✓ A viscosidade aparente (em centipoise - cP) foi medida a taxas de cisalhamento fixas, utilizando-se um viscosímetro rotacional Brookfield modelo LVT. Todas as suspensões foram mantidas em repouso após descarga dos moinhos por um período de cinco minutos e posteriormente agitadas por um minuto precedente à determinação da viscosidade. A medição foi realizada sob taxa de cisalhamento constante, fixando-se a velocidade de rotação no viscosímetro em 30 rpm.

Depois de ter sido encontrado os pontos de máxima dispersão, foram preparadas novas suspensões com a porcentagem definida de TPF e foram feitas as seguintes medidas:

- ✓ Densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ ) e viscosidade aparente a 30 rpm (cP).
- ✓ Viscosidade em tempos de escoamento com o copo Ford n° 4 (s).

Para determinar o comportamento reológico das suspensões foram feitas curvas de fluxo. Este ensaio foi feito no Viscosímetro rotacional Brookfield e consistiu em medir a variação da tensão de cisalhamento (Pa) em função da taxa de cisalhamento ( $1/\text{s}$ ). A taxa de cisalhamento foi variada até  $56 \text{ s}^{-1}$  - valor máximo permitido pelo equipamento - e foi feita uma curva ascendente e uma descendente. Além disso, também foi medida a variação da viscosidade (Pa/s) em função da taxa de cisalhamento. Para avaliar a influência do tempo de repouso das suspensões sobre a reologia dos esmaltes, as suspensões foram deixadas em repouso 2 e 4 horas, e foram feitas as curvas de fluxo após esses tempos. Foram considerados só esses tempos porque normalmente as suspensões de esmaltes cerâmicos depois de ser preparadas permanecem sobre agitação, então é pouco tempo realmente que elas passam em repouso. Por meio das curvas de fluxo pode ser identificado se uma suspensão apresenta comportamento tixotrópico.

### 3.3 Características da camada de esmalte aplicada

Essa terceira etapa tinha como objetivo estudar os efeitos das diferentes granulometrias e propriedades reológicas das suspensões sobre as características da camada aplicada.

Para avaliar o comportamento da camada aplicada, os esmaltes foram depositados sobre um anel de 8 mm de altura posicionado sobre um suporte poroso. O conjunto foi levado para secagem em estufa a 110°C por 24 horas e, posteriormente, foi realizada a medida da distribuição de tamanhos de poros pelo método de porosimetria de mercúrio (Hg). Utilizou-se um porosímetro Aminco modelo N°5 -7118, com faixa de 0 -5000 psi.

Para medir a densidade aparente por imersão em mercúrio, as barbotinas foram secas em formas de alumínio a 110 °C em estufa durante 24 horas, para posterior desagregação com almofariz e pistilo e granulação com 7% de dextrina. Foram obtidos cinco corpos de prova compactados uniaxialmente em prensa automática NANNETTI com molde de dimensões 6,0 x 2,0 cm<sup>2</sup> e pressão de 400 Kg.f/cm<sup>2</sup>. As peças compactadas foram secas em estufa a 110 °C por 24 horas. Depois disso as peças foram cortadas. As densidades das amostras foram medidas com os corpos de provas secos determinando-se a massa em balança analítica Marte (incerteza de 0,01g) e depois a massa imersa no mercúrio. A densidade aparente foi calculada a partir da equação 3.1:

$$Dap = \frac{13,556 * m_s}{m_i} \quad (3.1)$$

Onde:

$m_s$  = massa seca da peça (g)

$m_i$  = massa imersa da peça no mercúrio (g).

O número 13,556 refere-se à densidade do mercúrio a 25 °C, em g/cm<sup>3</sup>.

Os esmaltes foram aplicados sobre a superfície de um substrato poroso de 15,5 x 15,5 cm já queimado, fabricado por via seca, através de um sistema de aplicação para deposição controlada das camadas de esmalte com uma espessura de 0,4 mm. Foi medido o tempo de secagem da camada, considerado como o tempo transcorrido desde o momento da aplicação até a perda do brilho da superfície da mesma.

As amostras com as camadas de esmalte aplicadas foram levadas para a estufa e deixadas por no mínimo 1 hora a 110°C.

No processo de fabricação a decoração (tinta) é aplicada sobre a camada de esmalte. Nesse sentido nos pareceu oportuno estudar essa interação, esmalte x tinta, pois, o tamanho das partículas influencia o empacotamento das mesmas na camada de esmalte e, conseqüentemente, a permeabilidade da mesma. Para isso adotou-se um procedimento desenvolvido em trabalhos anteriores [54] Foram utilizadas duas tintas digitais de características conhecidas e empregadas na indústria de revestimentos, uma de cor marrom e a outra preta. A aplicação das tintas foi realizada a 25°C com uma micropipeta de volume fixo de 30 µL, com uma ponteira com uma abertura de raio 0,1297mm, fixada a uma altura de 13 mm da superfície do suporte, como é mostrado na Figura 3.1. As peças foram levadas para estufa e em seguida foram queimadas em três diferentes temperaturas, utilizando-se um ciclo de queima rápida.

Foi medido o índice de extensão das peças queimadas (IE), o qual se encontra relacionado com a permeabilidade da camada de esmalte. O índice de extensão foi calculado por meio da equação 3.2:

$$IE = \frac{D_{gf}}{D_i} \quad (3.2)$$

Onde:

$D_{gf}$  = Diâmetro da gota formada na peça queimada (mm)

$D_i$  = Diâmetro inicial da gota de tinta (mm)

O tamanho da gota inicial é considerado fixo e correspondente ao diâmetro do orifício de saída da micropipeta, através do qual a tinta é ejetada. O diâmetro dos pontos formados na peça queimada foi determinado a partir da análise das imagens fotografadas das amostras com auxílio do software Image Pro Plus 4,5.



Figura 3.1. Montagem experimental para aplicação das tintas digitais sobre a superfície de esmalte seca.

### 3.4 Comportamento do esmalte na queima

Nesta última etapa o objetivo foi estudar os efeitos das características da camada aplicada sobre o amadurecimento do esmalte durante a queima e as características da camada de esmalte no produto final.

Com a finalidade de acompanhar a evolução da porosidade e a microestrutura dos esmaltes, foi utilizado um MEV-FEG – microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo – equipamento

Quanta, FEI. Para isso as placas esmaltadas foram queimadas desde 900°C até 1050°C, além das temperaturas de 1070°C, 1100°C, 1130 °C. Depois disso, foram cortadas secções transversais das peças queimadas, as quais foram previamente polidas. Muitas Micrografias com aumentos de 150, 300 e 500 vezes, foram obtidas buscando observar a camada de esmalte. As micrografias foram analisadas pelo software measureIT, através do qual foram medidos os tamanhos dos poros. As queimas foram efetuadas em forno MAITEC FSQC-1300 em ciclos com duração aproximada de 30 minutos, semelhantes aos utilizados na queima industrial de peças de via seca.

Foram elaboradas curvas de fusibilidade dos esmaltes. Para isso as suspensões de cada esmalte foram secas em recipientes de alumínio na estufa a 110°C por 24 horas para posterior desagregação com almofariz e pistilo e granulação com 7% de água. Foram obtidos 10 corpos de prova de 1,0 g cada, prensados uniaxialmente com pressão de 450 kgf/cm<sup>2</sup>. Foi utilizada uma prensa manual e molde de diâmetro 1,35 cm. Os corpos de prova foram secos e mediu-se seu diâmetro, sua altura e sua massa e calculou-se sua densidade. As amostras foram queimadas em forno tipo mufla já na temperatura desejada por 5 minutos. As queimas foram feitas a partir de 850°C, aumentando-se em passos de 20°C até se atingir 1030°C. Após a queima, foi avaliada a retração da altura (RA) e absorção de água (AA).

Foi medida a viscosidade dos esmaltes em altas temperaturas por meio de botão de escorrimento. O método consiste em prensar corpos de prova cilíndricos com 1,0 g de cada um dos esmaltes em seu respectivo tempo de moagem. Para a confecção dos corpos de prova foi aplicada uma pressão de compactação de 450 kg.f/cm<sup>2</sup> em prensa hidráulica. Em seguida, os corpos de prova foram queimados sob uma base cerâmica inclinada a 45° em forno tipo mufla de laboratório a uma temperatura determinada durante 10 minutos, empregando-se velocidade de aquecimento de 10°C/min. Os resultados obtidos foram avaliados e comparados entre si através da longitude atingida pelos botões após o escorrimento nas condições de queima acima descritas.

O processo de amadurecimento dos esmaltes foi acompanhado pelo microscópio de aquecimento Expert System Solutions modelo Misura 3 HSML FLEX 1600-30. Através do microscópio de aquecimento (Hot-Stage microscopy), apresentado na Figura 3.2, é possível caracterizar o comportamento a quente de corpos cerâmicos, esmaltes e vitrocerâmicos (ANEXO A). Para preparar as amostras foram utilizados pós secos dos esmaltes compactados em um molde manual. A taxa de aquecimento utilizada foi de 30°C/min. Foi gravado um vídeo que permitiu identificar os pontos até a fusão do esmalte.



Figura 3.2. Microscópio de aquecimento Expert System Solutions modelo Misura 3 HSML FLEX 1600-30. SENAI Rio Claro, SP.

Para identificação do comportamento térmico do esmalte também foram feitos ensaios de dilatométrica. Esses foram realizados em um dilatômetro BP Engenharia, modelo RB-3000. Para isso foram utilizados corpos de prova previamente prensados em molde 7x1x1 cm<sup>3</sup> e secados em estufa a 110°C por 24 horas. Esses corpos de prova foram queimados em 1070°C e depois foram cortados para obter amostras de aproximadamente 5 cm de comprimento. As análises dilatométricas foram feitas com uma velocidade de aquecimento de 5°C/min da temperatura ambiente até 1100°C. Os valores de  $T_g$ ,  $T_r$  e  $\alpha_L$  são obtidos das curvas de retração linear em função da temperatura.

A viscosidade em fundido pode ser estimada de medidas de microscopia de aquecimento e dilatométrica, baseadas em três pontos conhecidos;  $\eta=10^{12}$  Pa.s na  $T_g$  dilatométrica,  $\eta=10^{9,25}$  Pa.s na  $T_r$  dilatométrica e,  $\eta= 10^{3,55}$  Pa.s  $T_{1/2}$  no HSM, onde  $T_{1/2}$  é a temperatura onde a amostra atinge o formato de semi-esfera durante análise de HSM. Esses três pontos podem ser introduzidos na equação de Vogel–Fulcher–Tamman, conhecida como VFT (equação 3.3), e assim ter uma estimativa da dependência da viscosidade dos esmaltes com a temperatura.

$$\text{Log } \eta = A + \frac{B}{(T-T_0)} \quad (3.3)$$

Onde A, B e  $T_0$  são constantes desconhecidas.

Esses parâmetros desconhecidos são determinados pela introdução dos três pares de valores de viscosidade-temperatura ( $\eta, T$ ) num sistema de equações como resultado é obtido:

$$T_0 = \frac{12T_g - 3,55T_{1/2} + (9,25T_r - 12T_g) \times \left(\frac{T_{1/2} - T_g}{T_r - T_g}\right)}{8,45 - 2,75 \times \frac{T_{1/2} - T_g}{T_r - T_g}} \quad (3.4)$$

$$A = \frac{9,25T_r - 12T_g + 2,75T_0}{T_r - T_g} \quad (3.5)$$

$$B = (T_g - T_0) \times (12 - A) \quad (3.6)$$

Resolvendo o sistema de equações 3.4, 3.5 e 3.6, é possível calcular o valor da viscosidade em toda a faixa de temperatura. Graficamente, a equação de VFT pode ser representada com um gráfico linear de  $\log \eta$  versus  $1/(T-T_0)$ , onde A é a intersecção com o eixo y, B é a inclinação da linha e  $T_0$  é a medida do desvio da curva da linha reta dos líquidos não associados. O modelo acima considerado é uma forma geral, com o que é possível aplicar para diferentes composições de esmalte e condições de queima [55,56].

As peças esmaltadas foram queimadas em três diferentes temperaturas de patamar – 1070°C, 1100°C e 1130°C -, para acompanhar as mudanças relacionadas ao tamanho de partícula e a variação de temperatura.

Após a queima para cada amostra foi medido:

- ✓ O Brilho, por análise em um medidor de brilho, com um equipamento Zehntner ZGM1110. Os resultados de medição para tintas e vernizes são indicados entre 0 e 100 unidades de brilho (gloss unit, GU). O valor da refletividade não está relacionado com a quantidade de luz, más sim com um padrão de vidro polido preto de um índice de refração definido (1.567). Para esse padrão, o valor referido é de 100 GU. O ângulo utilizado para a medida foi 60°.
- ✓ A Transparência foi medida por análise colorimétrica da superfície esmaltada usando um espectrofotômetro Minolta CM-2600d. Os resultados foram expressos em coordenadas cromáticas  $L^*a^*b^*$ , com base no espaço de cor CIELab. Apenas a coordenada  $L^*$ , que está relacionada à luminosidade da cor, foi utilizada como um parâmetro indicador da transparência do esmalte. Quanto maior o valor de  $L^*$  (cor mais próxima do branco), mais opaco é o esmalte. Por outro lado, quanto menor o valor de  $L^*$  (cor mais escura), mais transparente é o esmalte (menos ele cobriu a cor do suporte).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com o proposto na metodologia, a apresentação dos resultados e a discussão também foram divididas em quatro etapas, em cada uma delas são apresentadas as conclusões parciais de acordo com os objetivos que tinha cada uma delas.

### 4.1 Redução do tamanho médio das partículas de frita

As distribuições de tamanho das partículas das amostras moídas em diferentes condições estão apresentadas na Tabela 4.1 e Figura 4.1. Pode-se perceber que não houve variação significativa do menor diâmetro ( $D_{10}$ ), ou seja, independente do método e condições de moagem o tamanho e teor das menores partículas é praticamente o mesmo em todas as amostras. Entretanto, as frações médias ( $D_{50}$ ) e relativamente grosseiras ( $D_{90}$ ) variaram consideravelmente. O que pode ser observado muito claramente na figura 4.1, o que houve foi um estreitamento da curva granulométrica e isso pode afetar como as partículas vão se comportar na suspensão e na camada aplicada, já que isso pode afetar a estrutura de poros, que depende do empacotamento das partículas.

Tabela 4.1. Dados da distribuição de tamanho das partículas ( $D_{50}$ ,  $D_{10}$  e  $D_{90}$  percentis) das fritas moídas.

<b>Esmalte</b>	<b><math>D_{50}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>D_{10}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>D_{90}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
G	12,2	1,9	43,5
M	9,6	1,7	36,4
F	5,7	1,5	17,0
MF	4,4	1,4	13,3

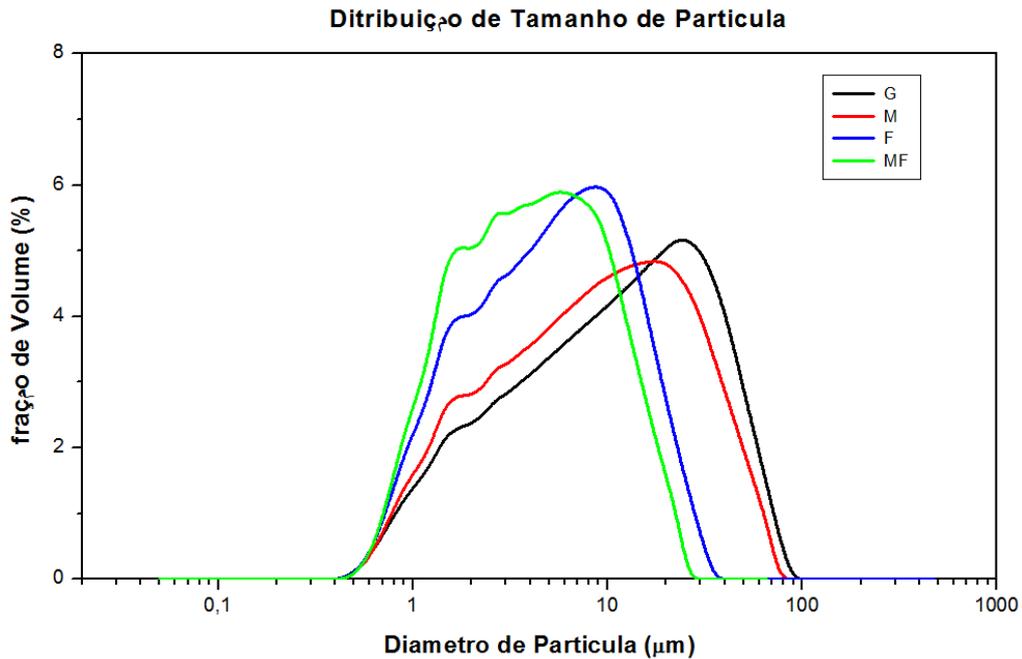


Figura 4.1. Distribuição de tamanho das partículas caracterizadas por difração a laser das fritas moídas nas diferentes condições.

O objetivo dessa etapa foi plenamente alcançado, pois conseguiu-se produzir amostras com distribuições de partículas consideravelmente diferentes. As diferentes condições de moagem alteraram consideravelmente a distribuição de tamanho das partículas, aumentando em alguns casos o teor de partículas menores.

Os métodos de moagem utilizados, que são os mais usualmente utilizados na preparação de esmaltes nesse setor, não possibilitaram a obtenção de partículas menores do que aproximadamente  $0,4\mu\text{m}$ . Considerando os bocais dos cabeçotes que estão sendo fabricados para esmaltação digital, a amostra MF estaria dentro desse faixa de tamanho adequada. No entanto, essa tecnologia ainda esta em processo de adaptação e os cabeçotes estão sendo redesenhados, portanto não é definido um tamanho de partícula com exatidão para ser utilizado.

## 4.2 Comportamento reológico dos esmaltes

Esta etapa trata dos efeitos da redução do tamanho das partículas da frita utilizada nas suspensões dos esmaltes e a reologia destes.

A Figura 4.2 apresenta as curvas de defloculação para os esmaltes trabalhados. Pode-se perceber que, como esperado, a porcentagem de defloculante necessária para atingir o ponto de mínima viscosidade aumenta à medida que o tamanho das partículas diminuiu. Como mostra a Figura 4.3 há uma relação quase linear entre o diâmetro médio de partículas ( $D_{50}$ ) e a quantidade de defloculante (%) necessária para atingir a máxima dispersão das partículas. Isto tem sido considerado válido para partículas maiores que  $1 \mu\text{m}$ , porque em faixas submicrométricas começam a surgir outros fenômenos de interação Partícula-Partícula [57].

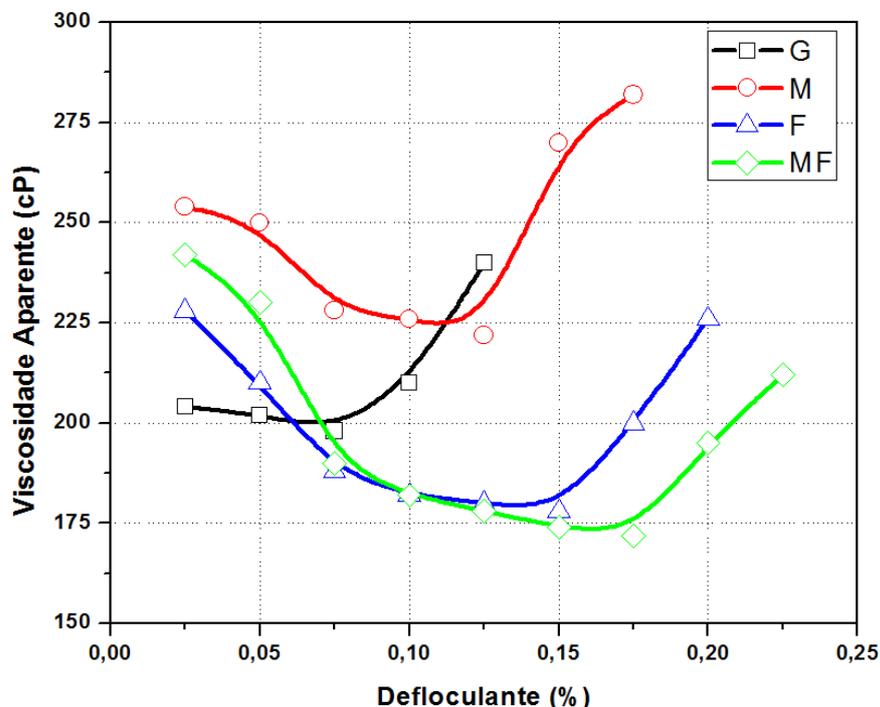


Figura 4.2. Curvas de defloculação para as suspensões de esmaltes G, M, F e MF.

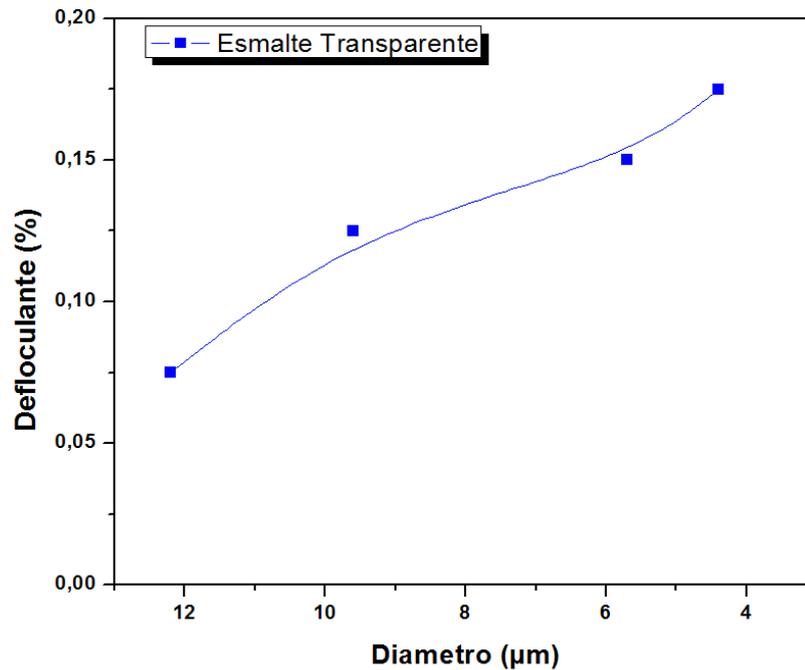


Figura 4.3. Relação entre o diâmetro médio das partículas  $D_{50}$  dos esmaltes e a porcentagem de defloculante requerida para atingir a mínima viscosidade.

Na Tabela 4.2 são apresentados os valores das determinações das densidades, viscosidades aparentes, tempos de escoamento em copo Ford e tempos de secagem das camadas de esmalte. Observa-se que não houve variações significativas da densidade das suspensões, já que as mesmas foram produzidas tentando manter essa variável constante, visto que a concentração de sólidos também influencia o comportamento reológico [8]. Em relação à viscosidade aparente, embora não haja uma tendência, foram apresentadas oscilações que estão dentro da mesma ordem de magnitude. No caso do tempo de escoamento, o mesmo começa a apresentar uma leve diferença, observando-se uma tendência a diminuir. Com respeito ao tempo de secagem da camada de esmalte, esses valores mostram uma secagem muito rápida. No entanto, esses tempos parecem ter mais relação com a porosidade do substrato sobre o qual o esmalte foi aplicado. Deve-se considerar que, nesta etapa, ocorre um processo que é determinante para as etapas subsequentes

na fabricação dos revestimentos. A organização das partículas da camada de esmalte e a forma com que a água contida na suspensão passa para o suporte influenciam a etapa de decoração. Conforme encontrado na literatura, em cada etapa do processo na indústria cerâmica, as suspensões têm um comportamento reológico que é dependente dessa etapa e da técnica industrial utilizada [58].

Tabela 4.2. Características das suspensões dos esmaltes medidas na máxima dispersão.

<b>Esmalte</b>	<b>Densidade da barbotina (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Tempo de escoamento copo Ford (s)</b>	<b>Viscosidade aparente a 30 rpm (cP)</b>	<b>Tempo de secagem da camada (s)</b>
G	1,7895	58,85	120	2
M	1,7917	54,38	142	1
F	1,7741	52,60	122	1
MF	1,7843	44,00	154	1

O comportamento reológico dos esmaltes foi estudado através das curvas de fluxo. Na Figura 4.4 são mostrados os resultados das medidas para os esmaltes depois da descarga. Observa-se que as quatro curvas têm um comportamento similar, tendendo a ser mais newtoniano para G e M e mais pseudoplástico para F e MF. Isso mostra que à medida que o tamanho das partículas é diminuído, a suspensão em geral torna-se menos newtoniana, o que concorda com o reportado na literatura [29].

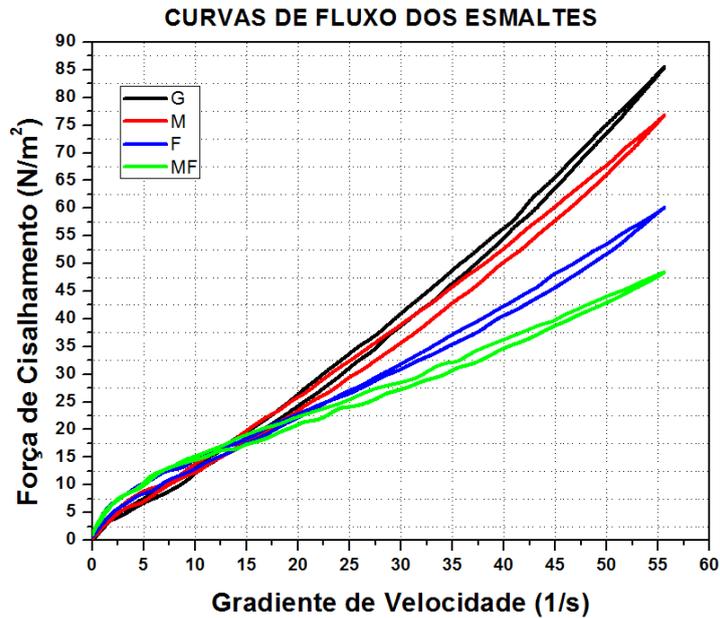


Figura 4.4. Curvas de fluxo dos esmaltes G, M, F e MF medidas na descarga.

Na Figura 4.5 são mostradas as curvas de viscosidade na descarga. Como pode ser observada, a viscosidade diminuiu à medida que o tamanho das partículas decresceu. O comportamento pseudoplástico encontrado é característico de suspensões concentradas; isto é, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Esse comportamento se deve às mudanças que ocorrem na estrutura das partículas no interior da suspensão. Essas mudanças podem consistir na quebra da estrutura formada pelas partículas na suspensão, na redução do tamanho dos aglomerados, na disposição das partículas em camadas, ou em uma orientação dessas partículas em relação ao fluxo quando as mesmas são anisotrópicas [59].

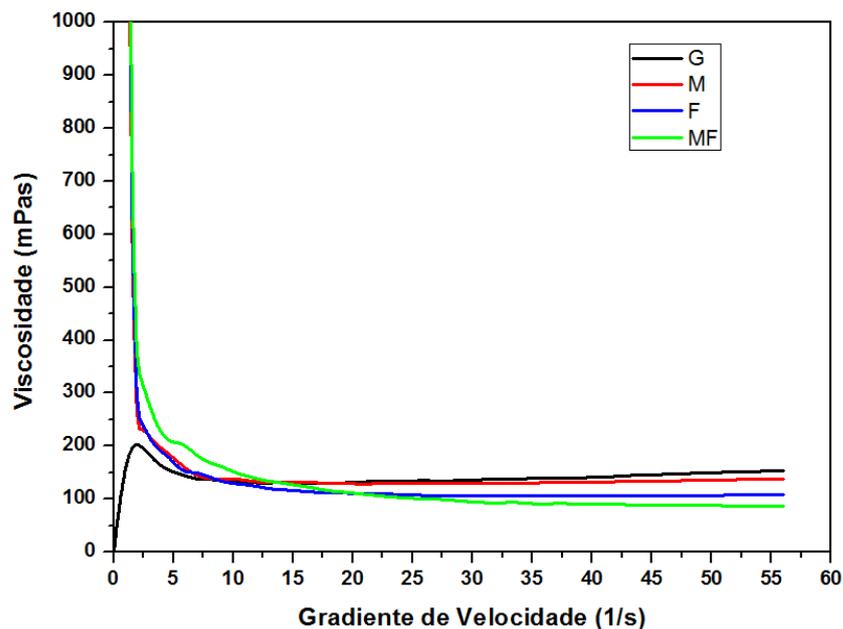


Figura 4.5. Curvas de viscosidade dos esmaltes G, M, F e MF medidas na descarga.

Para caracterizar o efeito do repouso sobre as propriedades reológicas dos esmaltes, as suspensões foram deixadas em repouso por 2 e 4 horas. Na Figura 4.6 pode-se perceber que a área da histerese, que é um indicativo do grau de tixotropia da suspensão, aumenta à medida que o tamanho médio das partículas diminui. Além disso, pode-se notar também que a influência do tempo de repouso é mais significativa para partículas menores [29].

A apresenta o efeito do tempo de repouso sobre a viscosidade dos esmaltes com diferentes tamanhos médios de partículas. Pode-se notar que a viscosidade aumentou com o tempo de repouso e que esse aumento foi mais significativo para os esmaltes mais finos. Isso pode dever-se a dissolução da frita. As fritas tendem a liberar cátions diferentes com o passar do tempo. A taxa de liberação desses cátions depende da composição e do tamanho das partículas. Segundo a literatura uns dos parâmetros que mais afetam a dissolução parcial das fritas é o tamanho das partículas [60]. Também é

observado que, para as suspensões que ficaram em repouso por duas e quatro horas, há uma estabilização semelhante da viscosidade após um determinado gradiente de velocidade ser atingido. Isso pode estar relacionado à reorganização das partículas acima para taxas de cisalhamento mais elevadas que resulta em um comportamento newtoniano.

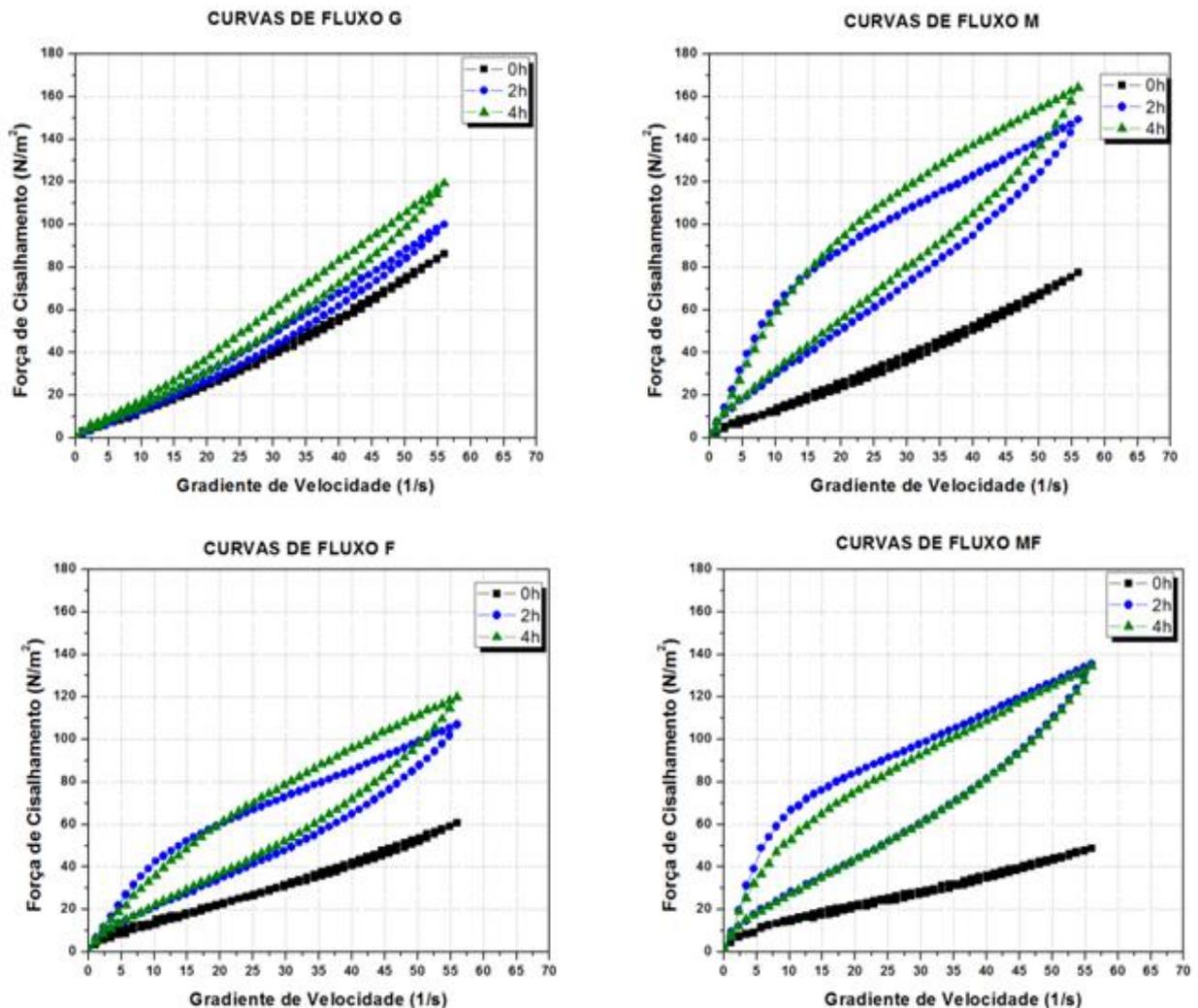


Figura 4.6. Curvas de fluxo para os esmaltes G, M, F e MF com variação de tempo de repouso (0h, 2h e 4h).

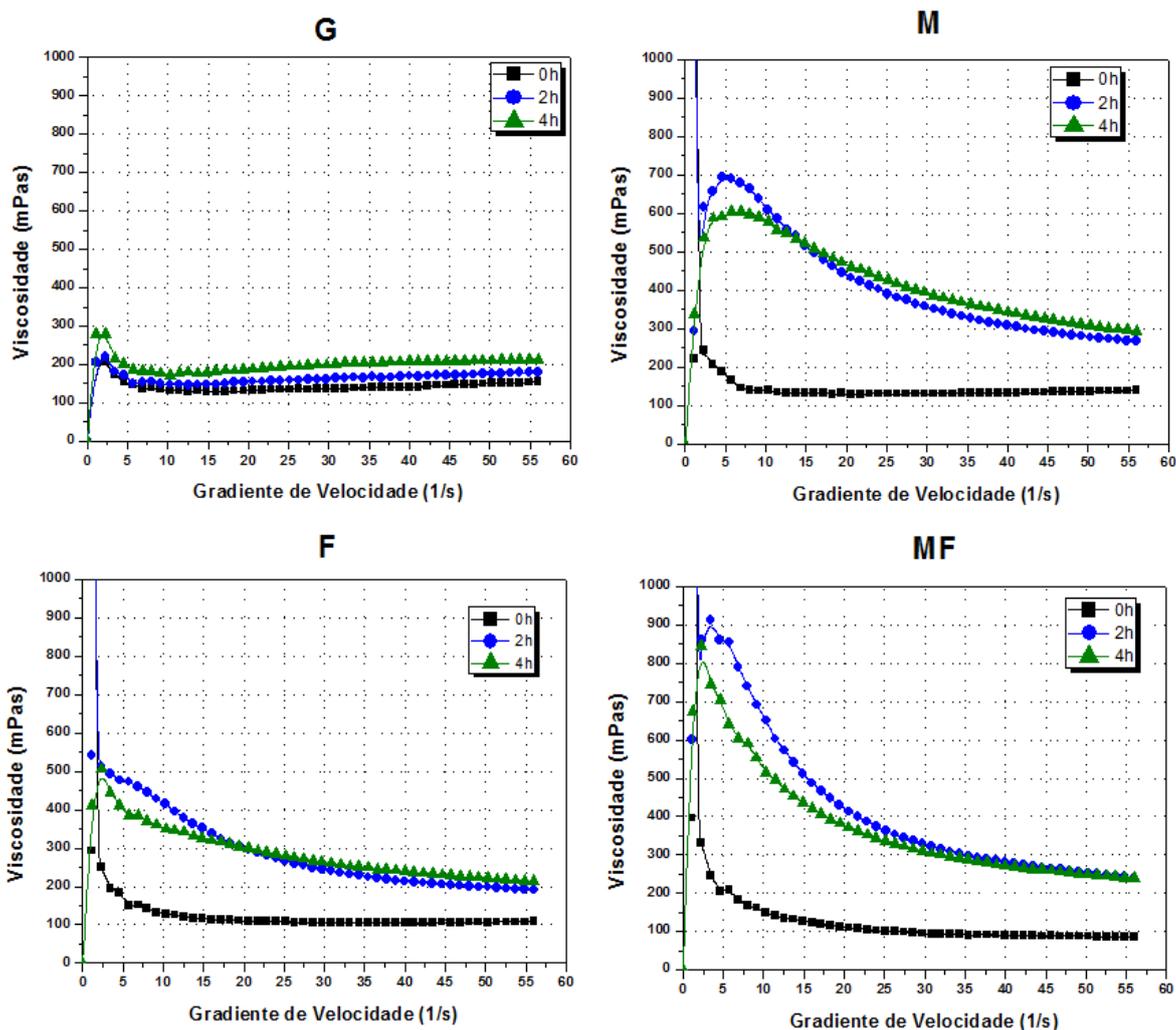


Figura 4.7. Curvas de viscosidade para os esmaltes G, M, F e MF com variação de tempo de repouso (0h, 2h e 4h).

A redução do tamanho das partículas do esmalte levou a um aumento do consumo de defloculante necessário para atingir o ponto de máxima defloculação, ou mínima viscosidade. Essa relação é praticamente linear.

Com relação ao comportamento reológico logo após a descarga do moinho, as suspensões apresentam um comportamento quase newtoniano e, com a variação do tempo, a tendência é apresentar tixotropia.

O tempo de repouso afetou consideravelmente as propriedades reológicas dos esmaltes. Com a diminuição do tamanho as variações se

tornaram mais acentuadas. Este efeito provavelmente está relacionado ao efeito do tamanho das partículas (área superficial) sobre a solubilidade das fritas, que aumenta com a redução do tamanho. Estes resultados sugerem que as propriedades reológicas dos esmaltes com partículas suficientemente finas para serem utilizados na esmaltação digital pode ser particularmente instáveis e exigirão uma criteriosa seleção das fritas e defloculantes para que as propriedades reológicas e a estabilidade das mesmas sejam as requeridas.

### **4.3 Características da camada de esmalte aplicada**

Na etapa anterior estudaram-se os efeitos do tamanho das partículas do esmalte sobre o comportamento reológico das suspensões. Os resultados obtidos mostraram que o tamanho das partículas influencia as propriedades reológicas dos esmaltes. Na fabricação de revestimentos cerâmicos a etapa seguinte é a aplicação do esmalte sobre a camada de engobe, a esmaltação. Segundo a literatura e experiência industrial, além da distribuição de tamanho das partículas, as propriedades reológicas da suspensão e as características da superfície sobre a qual o esmalte será aplicado influenciam as características da camada aplicada. Estas, por sua vez, afetarão o amadurecimento da camada de esmalte durante a queima, objeto da próxima etapa.

Muito embora nos processos industriais os esmaltes sejam depositados sobre a camada de engobe e não sobre um suporte previamente queimado, acredita-se que os resultados obtidos contribuam para o entendimento da interdependência das variáveis envolvidas nesta etapa.

Na Figura 4.8 são mostradas as curvas de distribuição de tamanho dos poros para os esmaltes G, M e F. Não foi possível fazer a medida com o esmalte MF, porque a amostra era muito fraca e quando foi submetida ao ensaio, ela estourava já que não suportava a pressão de mercúrio. Com outros ensaios foi possível determinar o comportamento de MF. Observa-se na Figura 4.8 que o menor volume de penetração do mercúrio foi observado para a

amostra G. Essa amostra é a amostra de menor porosidade, o que está de acordo com sua curva granulométrica mais larga, visto que o empacotamento das partículas é mais eficiente. Nota-se também que amostra G apresenta as famílias de poros de maior tamanho. Era esperado que, à medida que as curvas granulométricas se estreitassem, o volume de poros aumentaria, mas que, ao mesmo tempo, o diâmetro desses poros fosse menor. Isso foi observado para o esmalte F, essa amostra apresenta os poros de menor tamanho e a maioria desses poros encontra-se em faixas menores que 1  $\mu\text{m}$ .

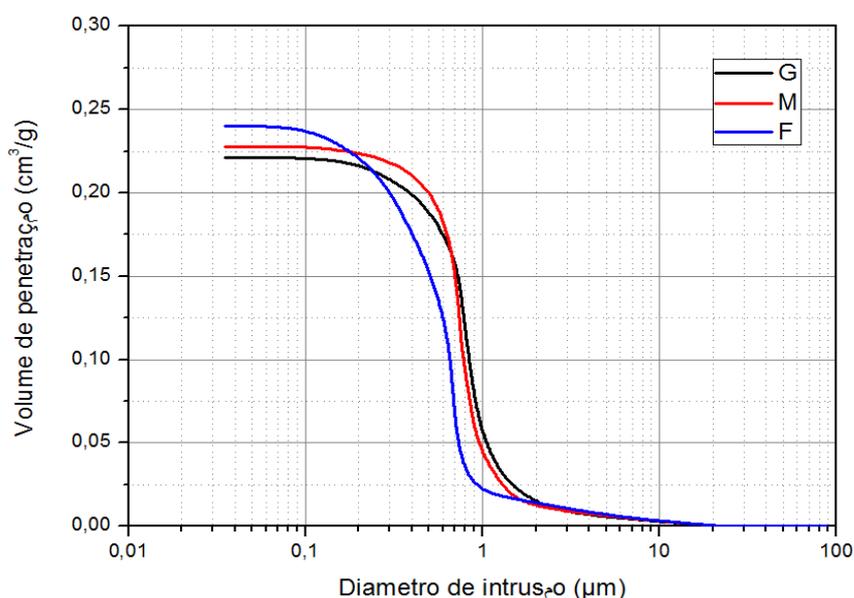


Figura 4.8. Distribuições dos tamanhos dos poros dos corpos conformados a partir dos esmaltes G, M, e F medidos por porosimetria de mercúrio.

Nota-se que a eficiência do empacotamento de partículas tende a ser menor à medida que a curva granulométrica vai se estreitando, considerando que as distribuições de tamanho das partículas foram contínuas. De acordo com a literatura, uma diminuição do tamanho das partículas dá origem a um incremento de importância das forças superficiais em relação às

gravitacionais/hidrodinâmicas. Isto favorece a formação de flocos e um empacotamento menos eficiente na suspensão e nos corpos [61].

Com respeito à densidade aparente das amostras secas, as quais são mostradas na Tabela 4.3, observa-se que à medida que o tamanho das partículas é reduzido e a curva granulométrica fica mais estreita, a densidade de empacotamento das partículas diminuiu. O mesmo é consistente com os resultados de porosimetria de mercúrio, que mostra que a porosidade segue um padrão de comportamento. Percebe-se que as diferenças entre G e M não são muito grandes. No entanto, entre essas amostras e as que foram micronizadas (F e MF), as diferenças são muito mais relevantes. Isso está indicando que esse formato da curva granulométrica está fazendo a diferença e é o que esta definindo as características.

Tabela 4.3. Densidade a verde dos esmaltes por imersão em mercúrio.

<b>Esmalte</b>	<b>Densidade aparente a verde (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
G	1,60	±0,01
M	1,57	±0,01
F	1,53	±0,01
MF	1,51	±0,01

Na Figura 4.9 e a Figura 4.10 são mostrados os corpos de prova com as gotas aplicadas e queimadas. Como pode ser observado, o tamanho da gota foi definido mais pelo esmalte no qual ela foi aplicado. A gota foi comparada antes e depois da queima por análise de imagem e nenhuma diferença foi percebida, o que indica que o tamanho da gota foi definido no momento da aplicação e que a temperatura não teve influência. Pode ser observado na Figura 4.11 que para um mesmo esmalte o tamanho da gota não variou. É possível perceber que o tamanho das gotas está seguindo certo padrão à medida que a granulometria do esmalte sobre o qual elas foram aplicadas

variou. Isso mostra que a temperatura não teve influência significativa sobre o índice de extensão da gota.

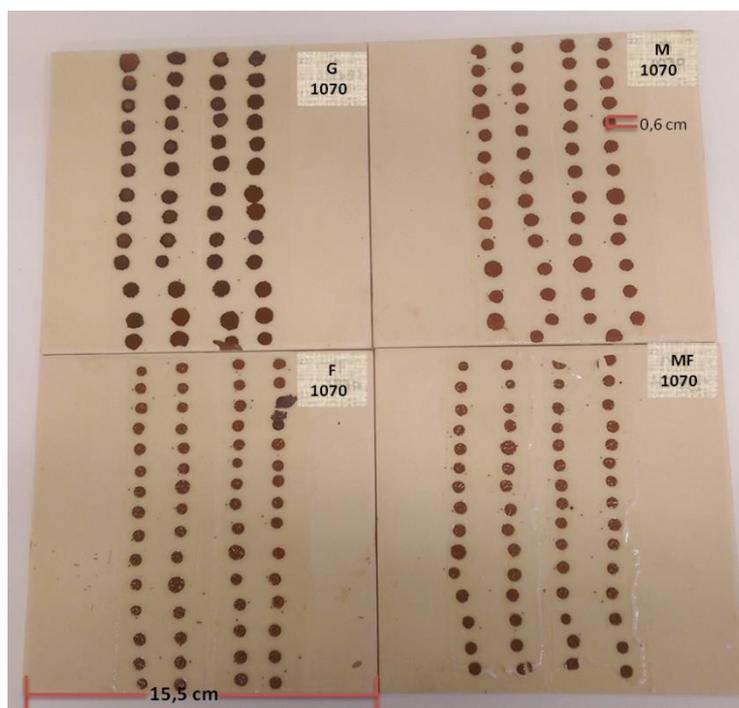


Figura 4.9. Gotas de tinta digital marrom aplicada sobre as camadas de esmalte G, M, F e MF, queimadas a 1070 °C.

A Figura 4.12 e Figura 4.13 ilustram o comportamento das tintas em relação ao índice de extensão da gota. Observa-se que para as tintas digitais marrom e preta, o índice de extensão na camada de esmalte G (de distribuição granulométrica mais aberta, menor porosidade e maior densidade a verde) é maior. Também pode ser observado que para MF (maior porosidade), o índice de extensão dessas tintas é menor. Isso mostra que, para amostras com porosidade maior (embora os poros possam ser menores), o esmalte penetra no substrato mais rapidamente, e a gota seca antes de ter se espalhado em sua máxima extensão sobre a peça, formando gotas menores. Pelo contrário, para G, como a camada é menos permeável, a gota espalhou-se mais sobre a superfície, formando um ponto maior (maior índice de extensão).

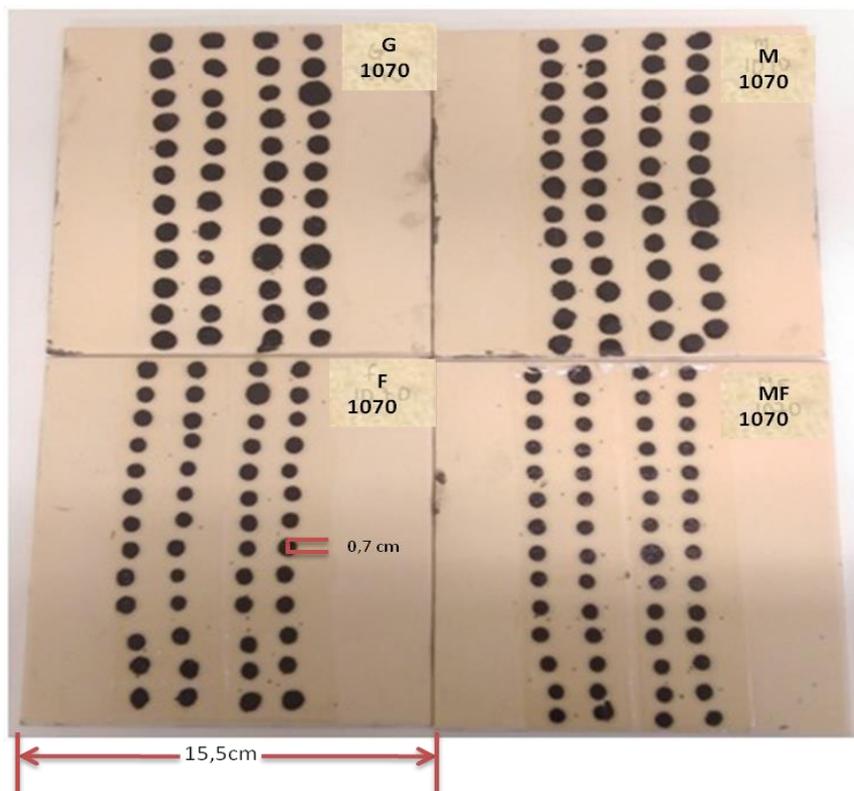


Figura 4.10. Gotas de tinta digital preta aplicada sobre as camadas de esmalte G, M, F e MF, queimadas a 1070°C.

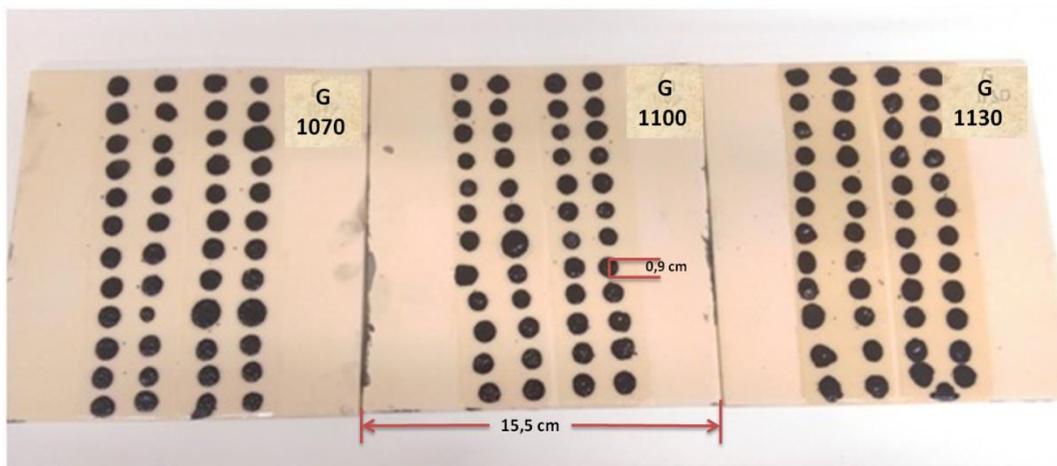


Figura 4.11. Gotas de tinta digital preta aplicada sobre o esmalte G queimado em ciclos de queima rápida a temperaturas de 1070 °C, 1100 °C e 1130 °C.

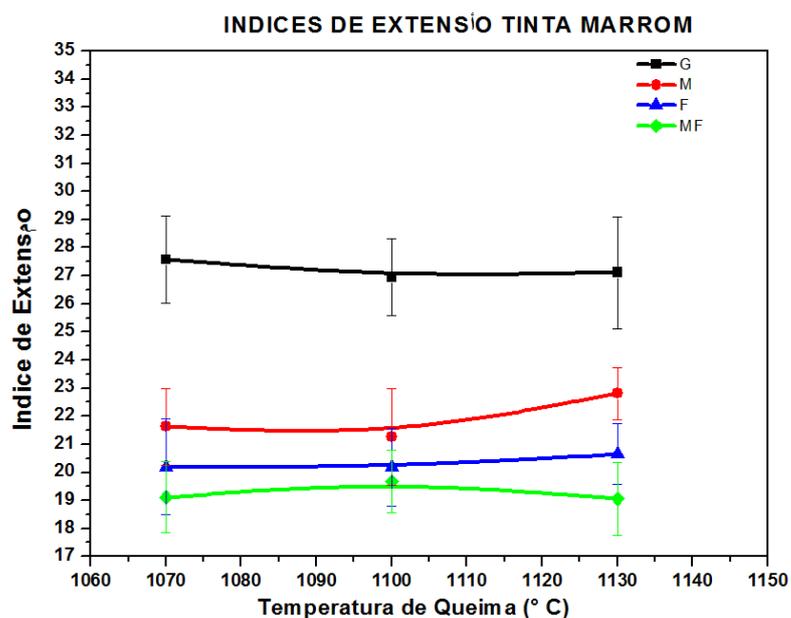


Figura 4.12. Índice de extensão da tinta digital marrom sobre as camadas de esmalte G, M, F e MF, queimadas nas temperaturas de 1070 °C, 1100 °C e 1130 °C.

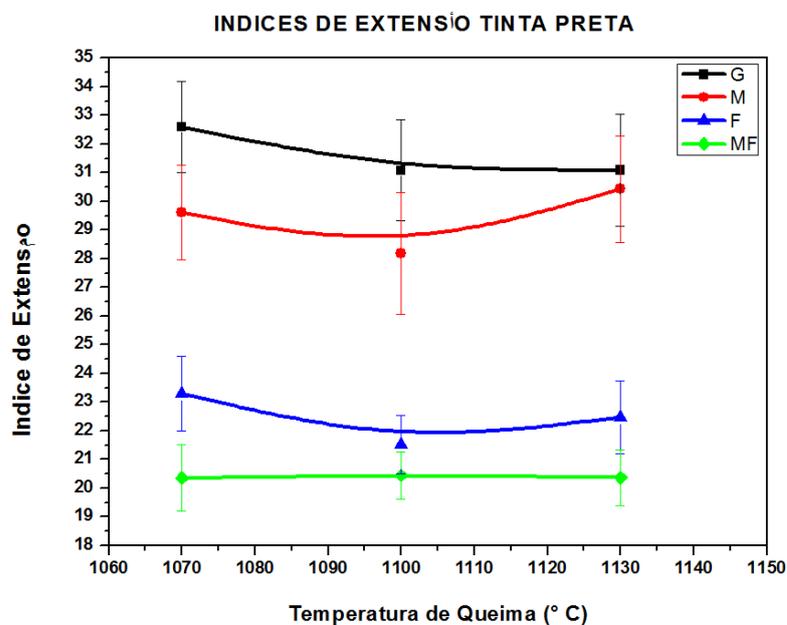


Figura 4.13. Índice de extensão da tinta digital preta sobre as camadas de esmalte G, M, F e MF, queimadas nas temperaturas de 1070 °C, 1100 °C e 1130 °C.

Comparando as duas tintas utilizadas, percebe-se que para a tinta preta os índices de extensão são maiores comparados com os índices da tinta marrom. Isso depende das características intrínsecas das tintas, como a viscosidade e a tensão superficial, que são as principais características que influenciam na formação da gota.

O que se pode ressaltar desta parte do trabalho é que as alterações das características da camada de esmalte, especificamente da sua granulometria, provocaram conseqüências na etapa subsequente do processo: a decoração.

O empacotamento das partículas do esmalte na camada a aplicada foi favorecido pelas curvas granulométricas mais largas e, conseqüentemente, a camada apresentou uma maior densidade a verde. E como foi observado na porosimetria é devido ao aumento no volume de poros, mesmo que esses poros sejam de menor tamanho, já que o empacotamento de partículas é menos eficiente ao ter distribuições mais estreitas.

O comportamento das tintas ao serem aplicadas nas diferentes camadas de esmalte permitiu corroborar que o estreitamento da curva granulométrica leva a um empacotamento menos eficiente e, portanto, mais permeável, pois permitiu uma maior absorção de tinta, deixando um ponto de menor tamanho na superfície, que foi identificado através do índice de extensão das gotas.

Portanto, no que se refere às alterações das características da camada depositada resultantes da redução do tamanho das partículas, necessária para evitar o entupimento dos bicos, pode-se concluir que: 1) a variável mais importante é a distribuição do tamanho das partículas e 2) ao se buscar reduzir o tamanho das partículas por moagem, utilizando as técnicas normalmente adotadas nas indústrias de revestimentos cerâmicos, se modifica o formato da curva, aumentando a concentração de partículas menores, e, conseqüentemente, o empacotamento das partículas. As implicações dessas alterações são objeto do próximo capítulo.

#### 4.4 Comportamento do esmalte na queima

Esta última etapa foi subdividida em quatro partes, onde foi feito o acompanhamento do amadurecimento do esmalte e foram analisadas as consequências dos efeitos nas características da camada aplicada sobre a queima.

##### 4.4.1 Evolução da microestrutura

As peças esmaltadas foram levadas a queima, e foi feito um acompanhamento da microestrutura desde os 900°C até 1130°C para as quatro granulometrias. Ao mesmo tempo, buscou-se avaliar comparativamente a evolução da porosidade das quatro camadas em relação à temperatura.

Na Figura 4.14 e a Figura 4.15 podem ser visualizadas as microestruturas das camadas de esmalte queimadas em 900°C com ampliações de 150X e 500X respectivamente. Na Figura 4.14 observam-se as diferenças entre as camadas dos esmaltes que não foram micronizados (a e b) e os esmaltes micronizados (c e d). As camadas das micrografias (c) e (d) apresentam uma maior uniformidade, enquanto as (a) e (b) apresentam uma microestrutura onde, claramente podem ser percebidas as partículas do esmalte.

Na Figura 4.15 são mostradas mais de perto as camadas, o que permitiu identificar como em G (a) as partículas ainda podem ser distinguidas e não têm perdido seu formato, principalmente as partículas de maiores tamanhos. Na camada M (b) mesmo que também podem ser distinguidas as partículas, pode ser observado que há um começo de formação da massa vítrea, e as partículas começaram a perder seu formato individual. Em F (c) praticamente a maioria das partículas perderam seu formato individual, e o que se tem é uma camada mais uniforme que está em processo de sinterização. Em MF (d), observa-se que não existem partículas como tal, visto que elas perderam seu formato e formou-se uma massa mais uniforme, devido a que o processo de sinterização começou mais rápido, pois as partículas serem menores com a temperatura

rapidamente perderam seu formato, permitindo a densificação e a formação de uma massa vítrea. Isso é coerente com o reportado na literatura, onde partículas menores apresentam densificação prioritária a temperaturas mais baixas, e a densificação de pós de maiores tamanhos se dá em taxas menores [62].

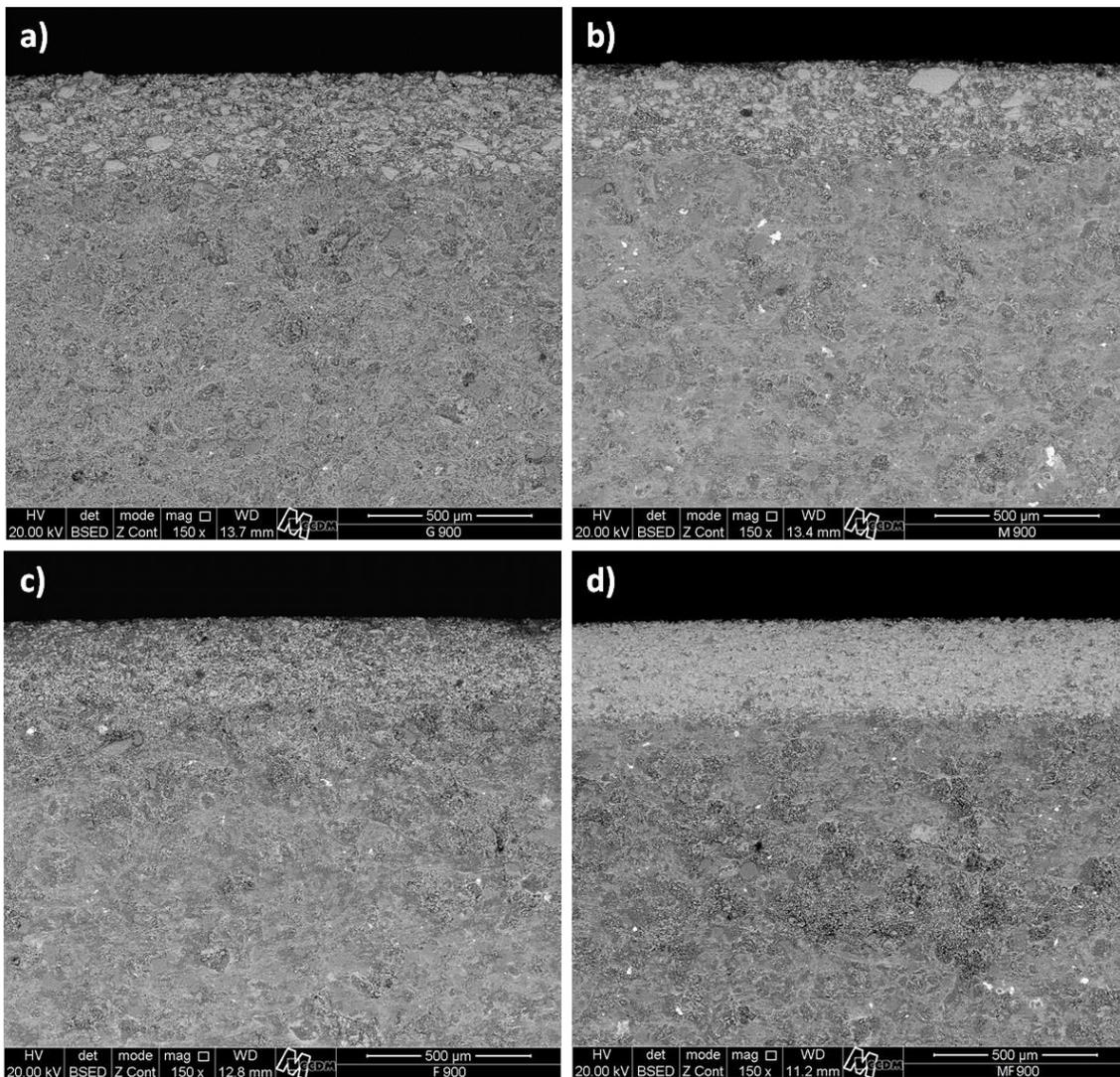


Figura 4.14. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 900°C em magnificações de 150X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF

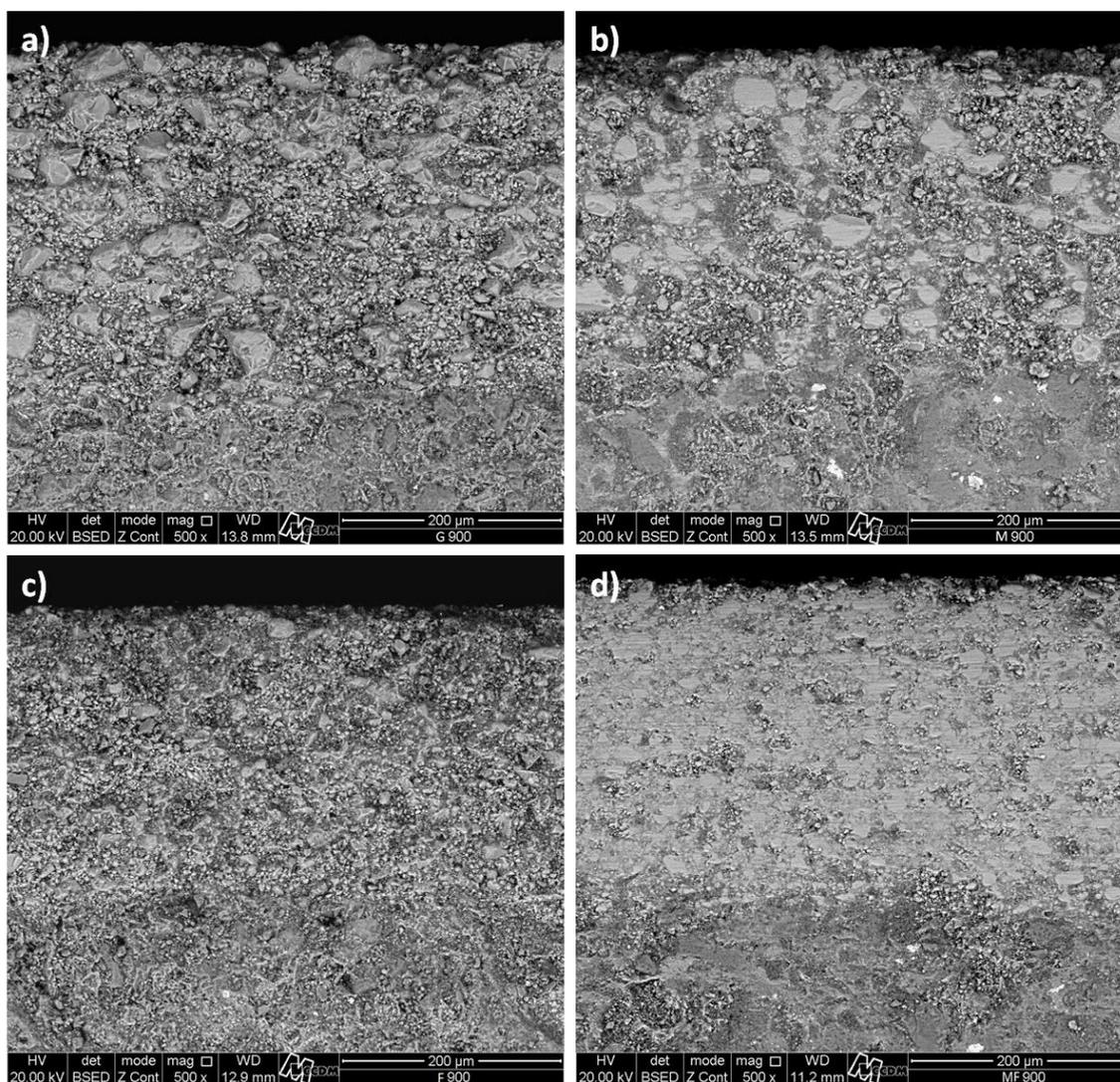


Figura 4.15. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 900°C em magnificações de 500X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.

Na Figura 4.16 e a Figura 4.17 são apresentadas as micrografias das peças esmaltadas e queimadas a 950°C. Na Figura 4.16 observa-se que há uma evolução nas camadas dos esmaltes. Isso mostra que na temperatura de 950°C, o processo de sinterização das partículas de esmalte acontece, permitindo a formação de uma camada mais densa e uniforme. Como tinha sido observado a 900°C no caso de F e MF, esse processo já tinha começado e estava mais avançado em comparação com G e M. Com esse aumento de

temperatura, as camadas dos esmaltes micronizados encontram-se mais homogêneas, e os poros abertos começaram a ser eliminados.

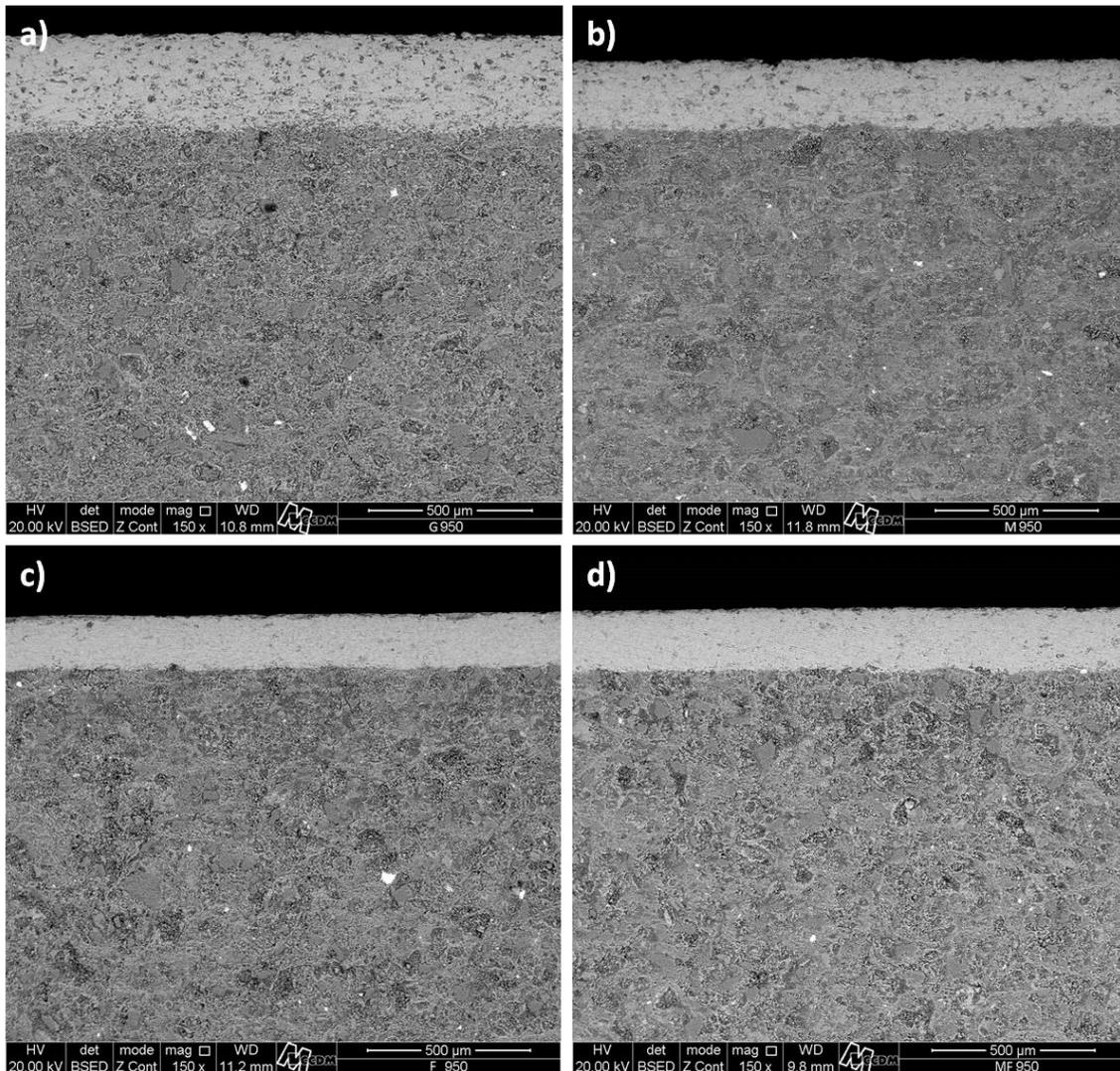


Figura 4.16. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 950°C em magnificações de 150X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.

Na Figura 4.17, pode ser observado que na camada (a) o processo de sinterização é muito mais lento comparado principalmente com (c) e (d), devido a que as partículas de maior tamanho são menos reativas. Observa-se que tanto em (c) como em (d), praticamente não é possível distinguir as partículas,

pois a maioria delas sinterizaram permitindo a formação de uma camada uniforme. No caso de (b) a camada encontra-se mais avançada em comparação com (a). No entanto, ainda não apresenta uma boa uniformidade e é possível distinguir alguns contornos dos grãos.

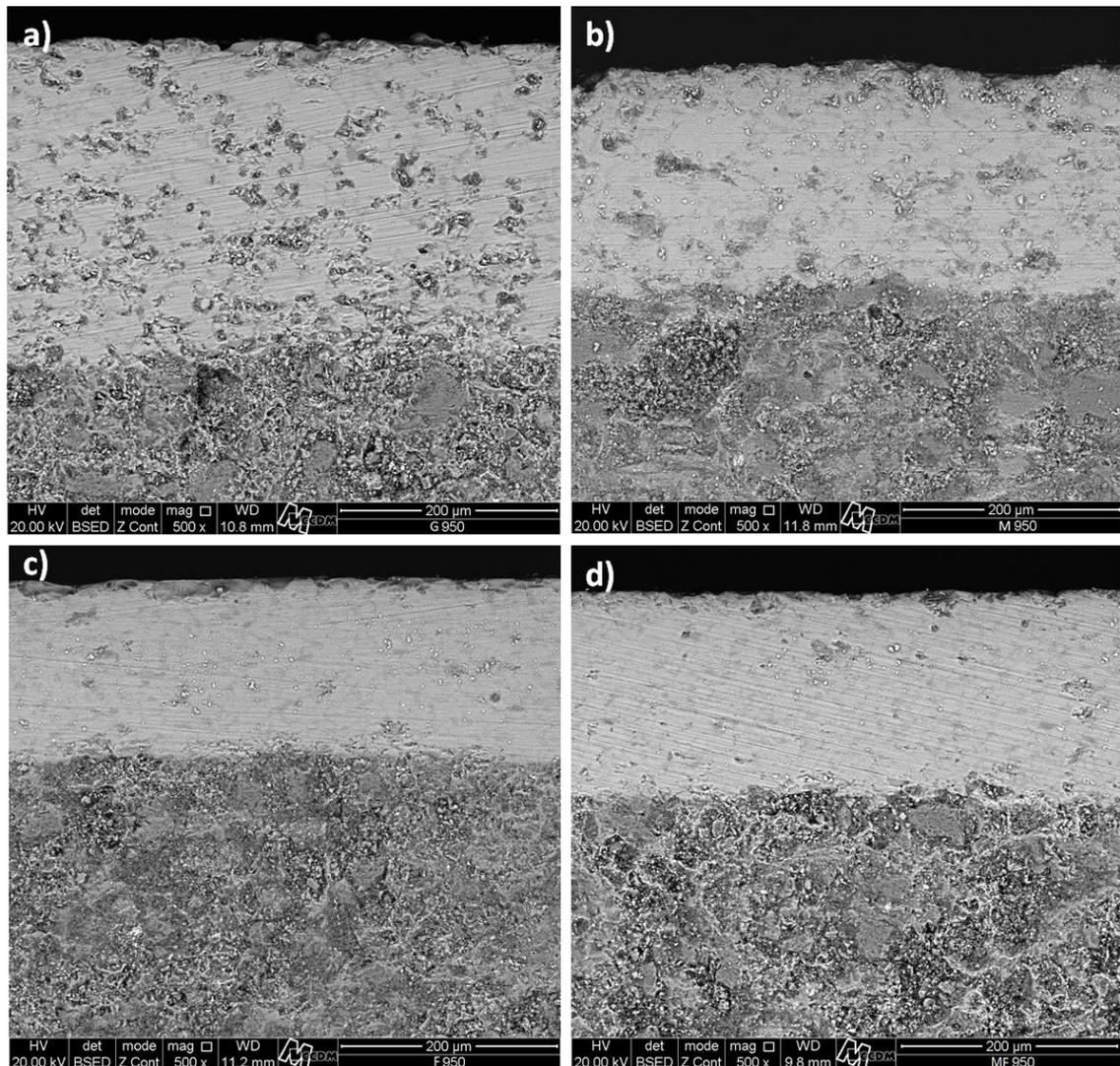


Figura 4.17. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 950°C em magnificações de 500X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.

À medida que foi aumentada a temperatura os esmaltes continuaram o processo de densificação. Como pode ser observado na Figura 4.18 e a Figura

4.19 a 1000 °C, as camadas são massas vítreas bastante uniformes e, principalmente F e MF apresentam um bom estiramento.

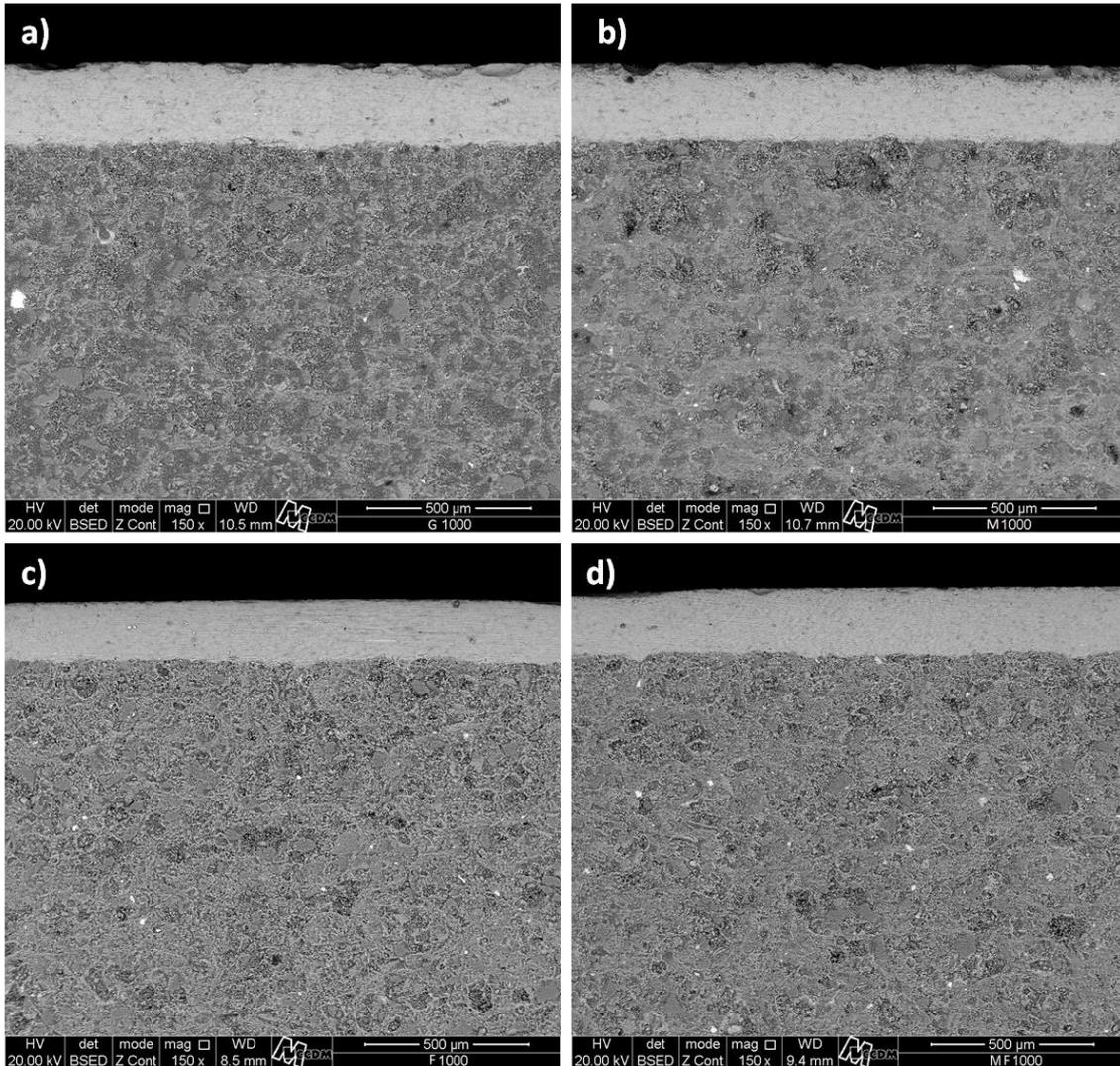


Figura 4.18. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1000°C em magnificações de 150X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.

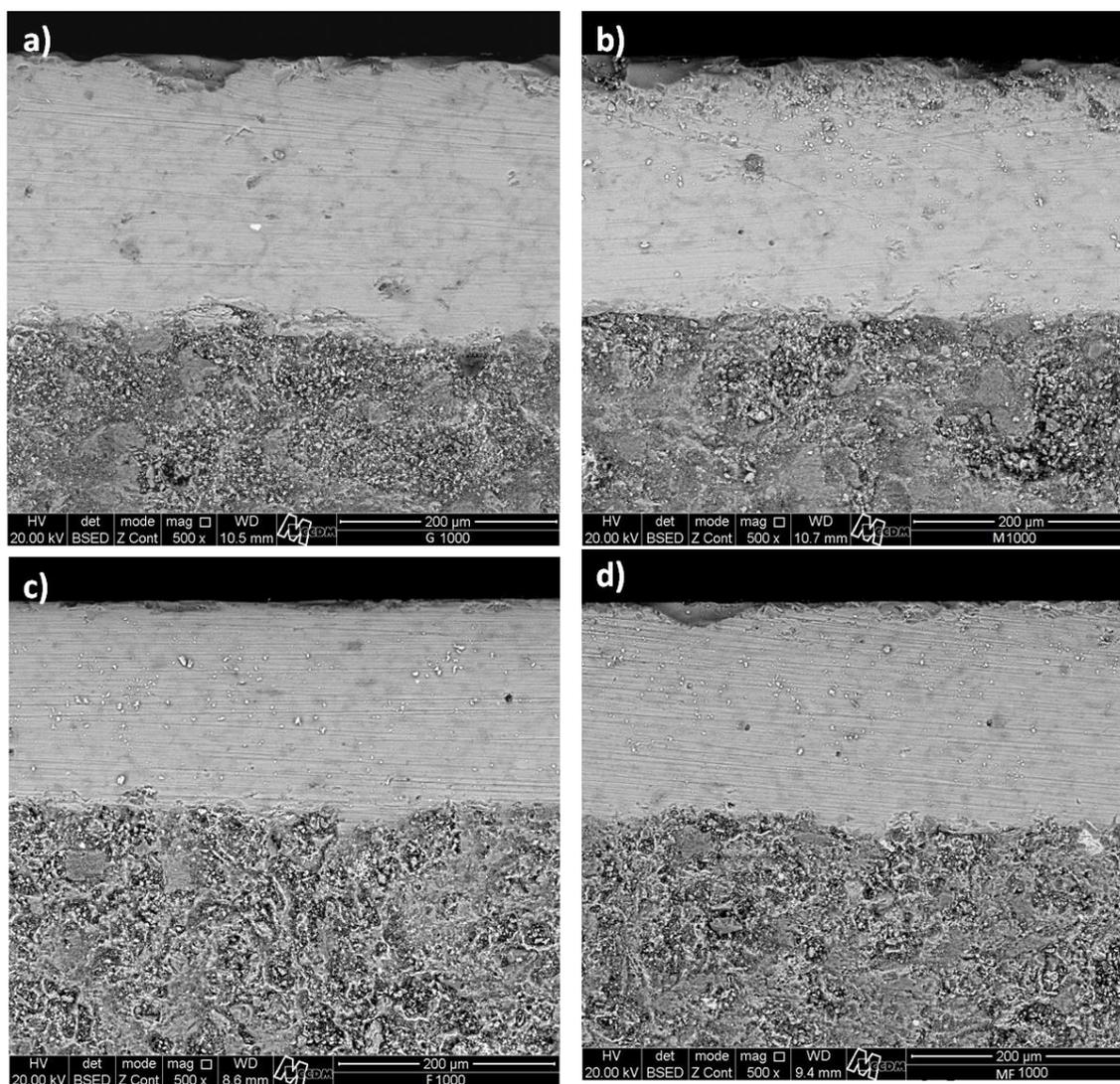


Figura 4.19. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1000°C em magnificações de 500X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.

Na Figura 4.20 e a Figura 4.21 são apresentadas as micrografias das peças queimadas em 1050°C. Observa-se que as camadas encontram-se mais estiradas. Na Figura 4.20 em (a) pode ser observado que a camada vítrea continua no processo de eliminação de poros. Os poros apresentados por G são maiores comparados com os poros presentes ainda nos outros esmaltes e, além disso, é observado que a quantidade de poros é muito menor. Isso é coerente com o empacotamento e organização de partículas que vem definido desde a aplicação.

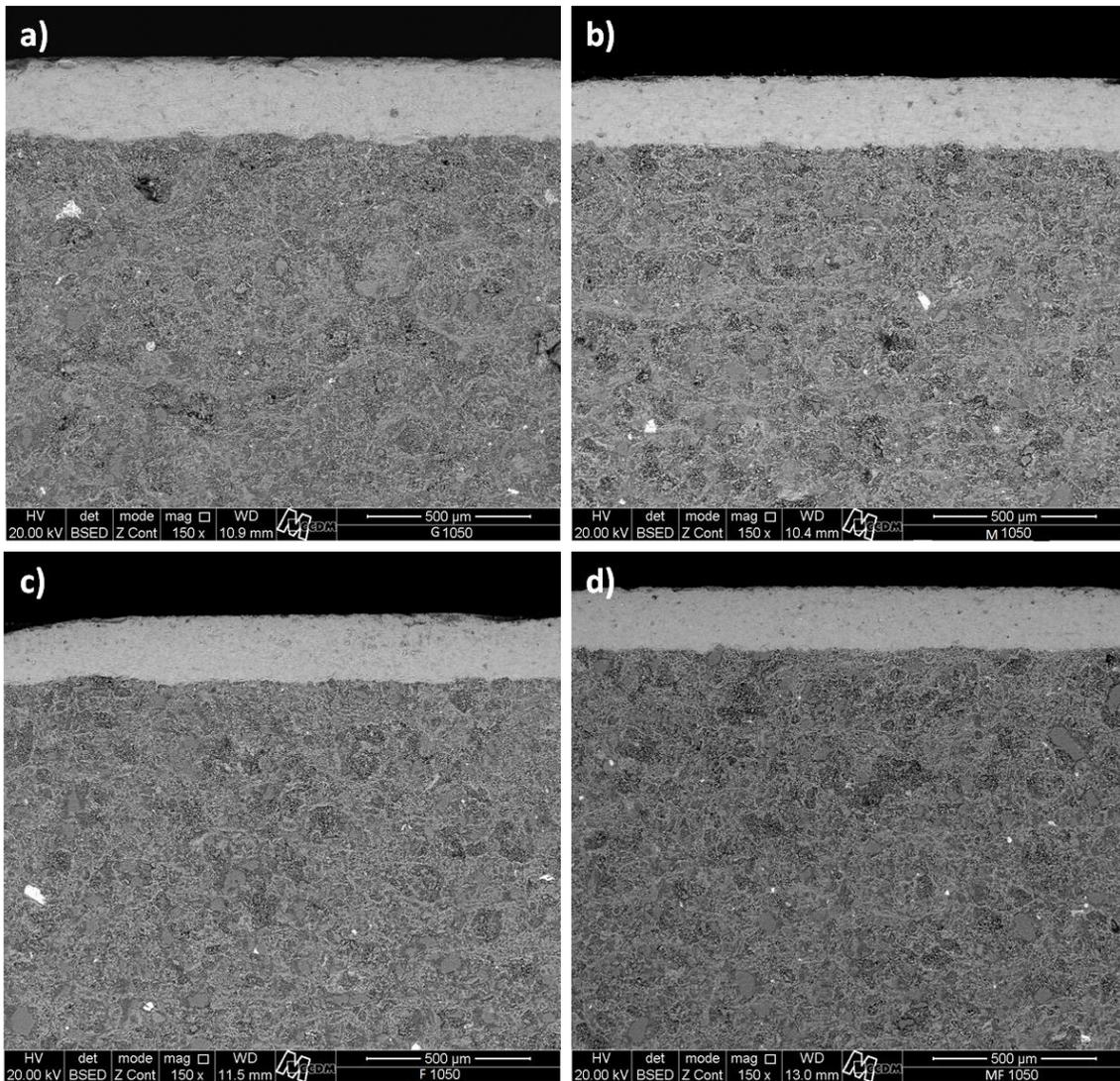


Figura 4.20. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1050°C em magnificações de 150X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.

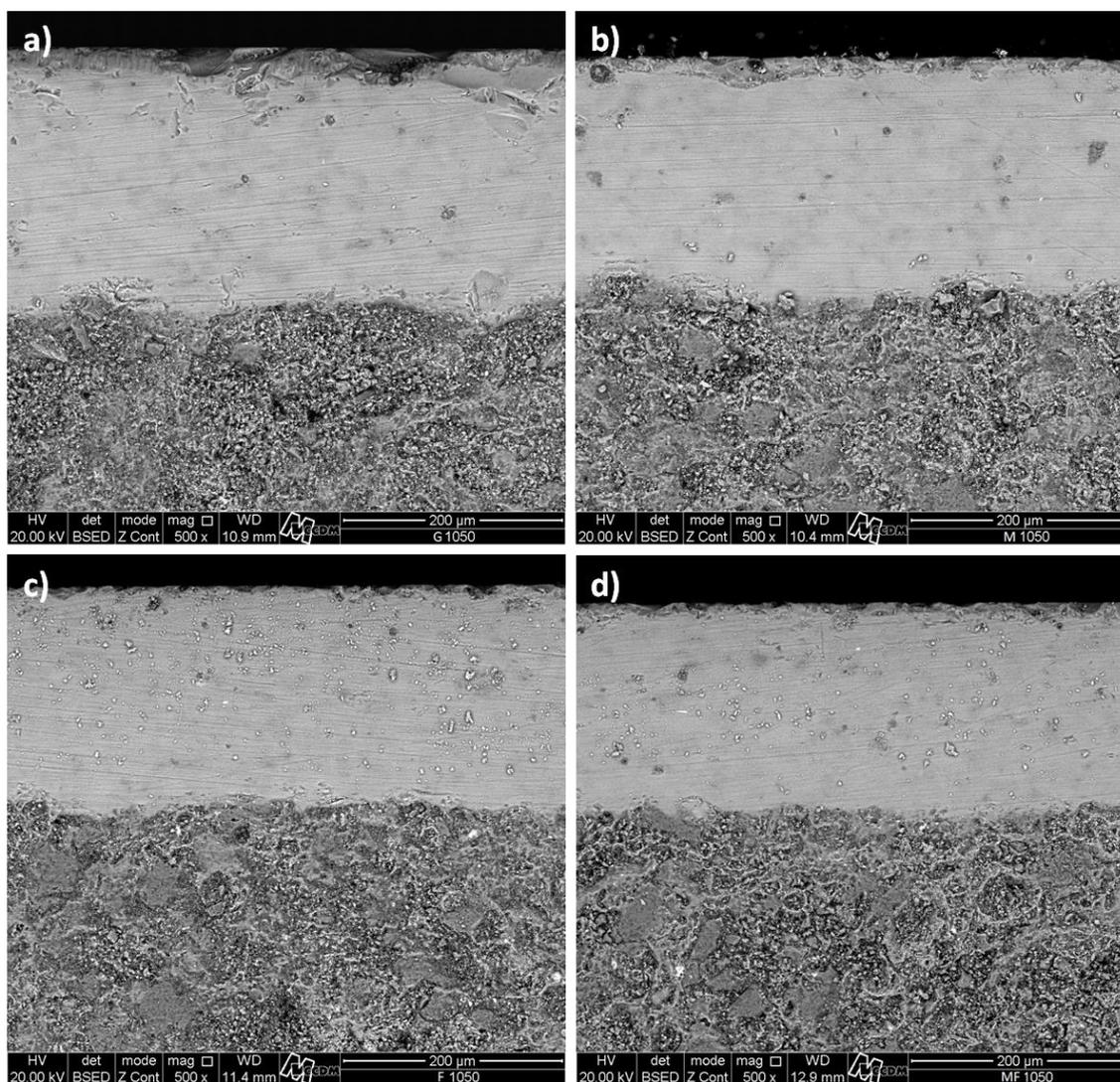


Figura 4.21. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1050°C em magnificações de 500X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.

Em 1070°C as camadas dos esmaltes F e MF principalmente, eliminaram a maioria da porosidade aberta. No entanto G e M continuam nesse processo, ainda observam-se alguns poros de tamanhos significativamente maiores. Isso pode ser observado na Figura 4.22 e a Figura 4.23.

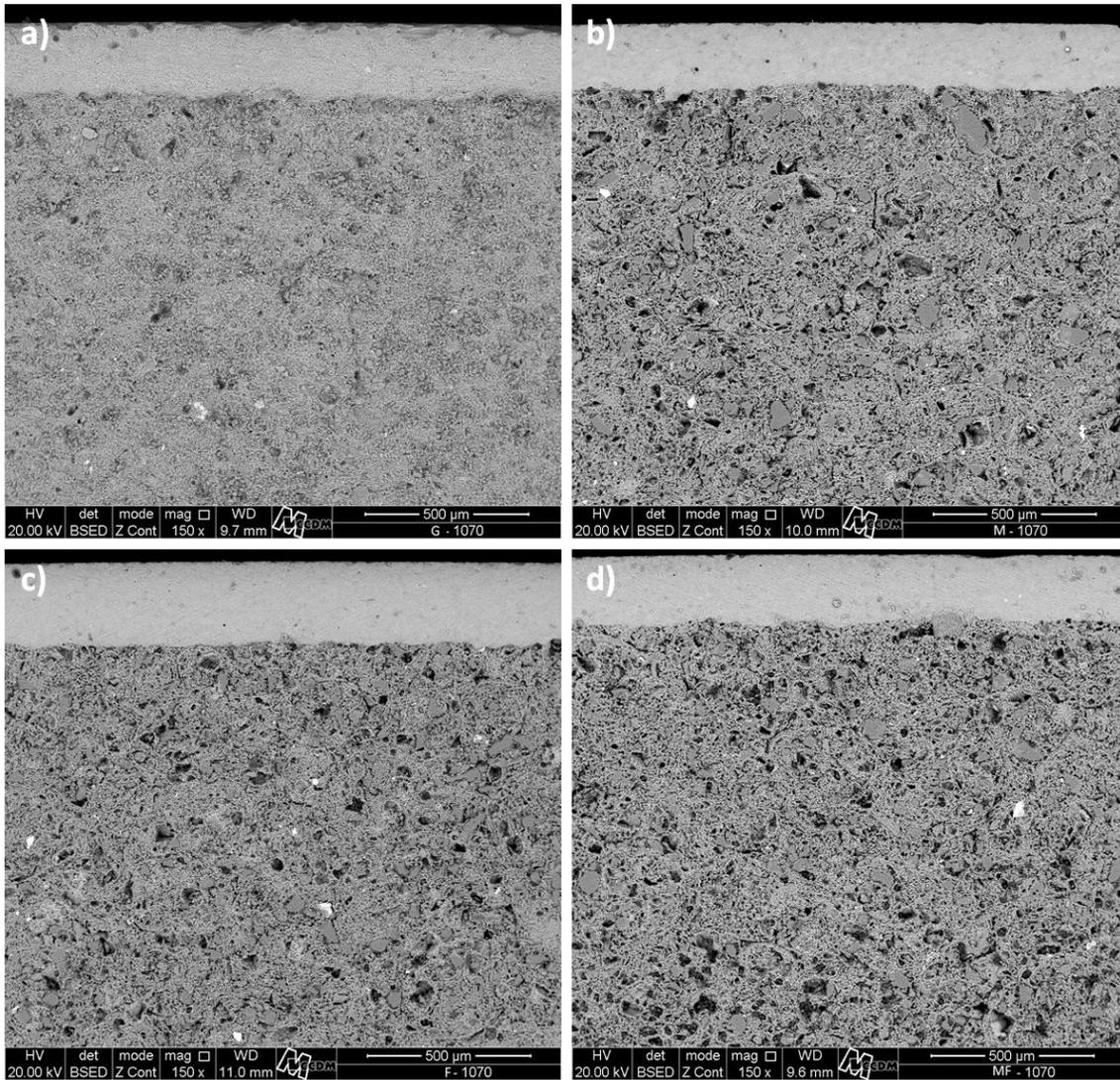


Figura 4.22. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1070°C em magnificações de 150X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.

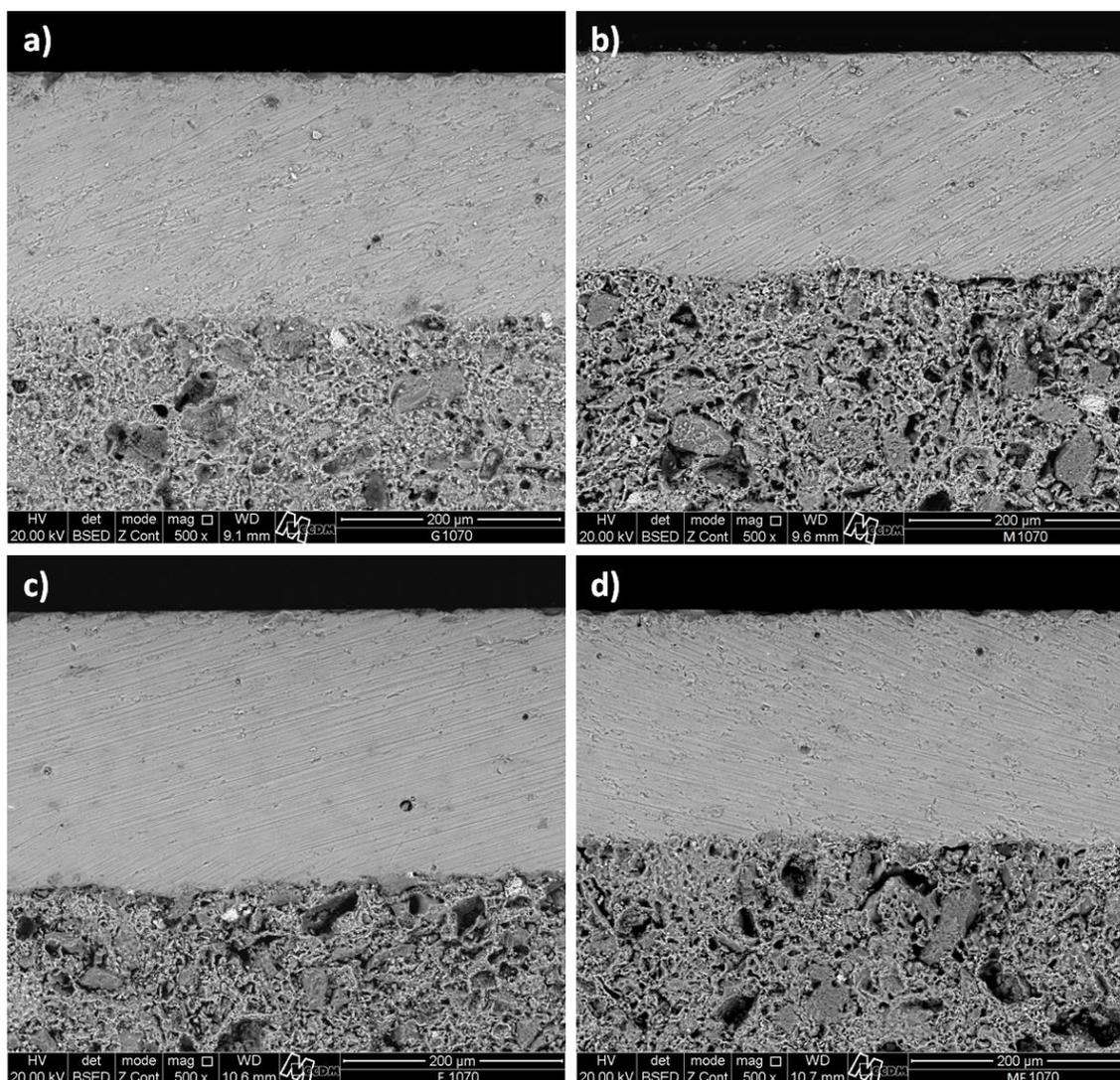


Figura 4.23. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1070°C em magnificações de 500X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.

Em 1100°C são apresentadas a Figura 4.24 e a Figura 4.25. Observa-se que com o aumento da temperatura no esmalte G há um maior estiramento da camada e, praticamente a porosidade aberta quase toda esta sendo eliminada, o que também pode ser observado em M. Nos esmaltes F e MF pode ser percebido que há um aumento no tamanho dos poros comparado com esses mesmos a 1070°C. De acordo com o reportado pela literatura, tempos ou temperaturas de exposição muito elevadas podem começar a causar um

crescimento dos poros fechados. Isso é devido a que o ar que se encontra aprisionado dentro do poro tende a se expandir [63].

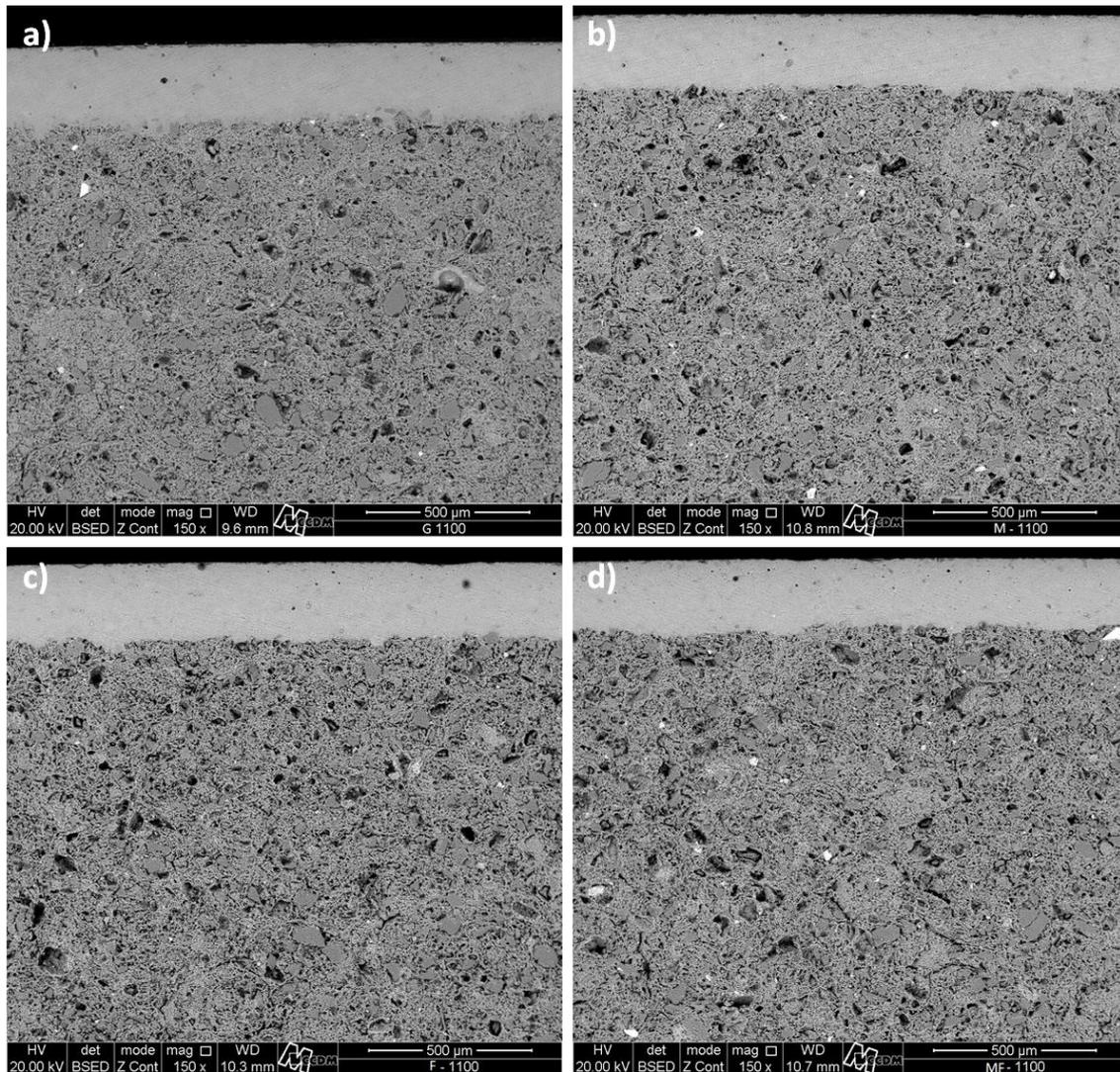


Figura 4.24. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1100°C em magnificações 150X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.

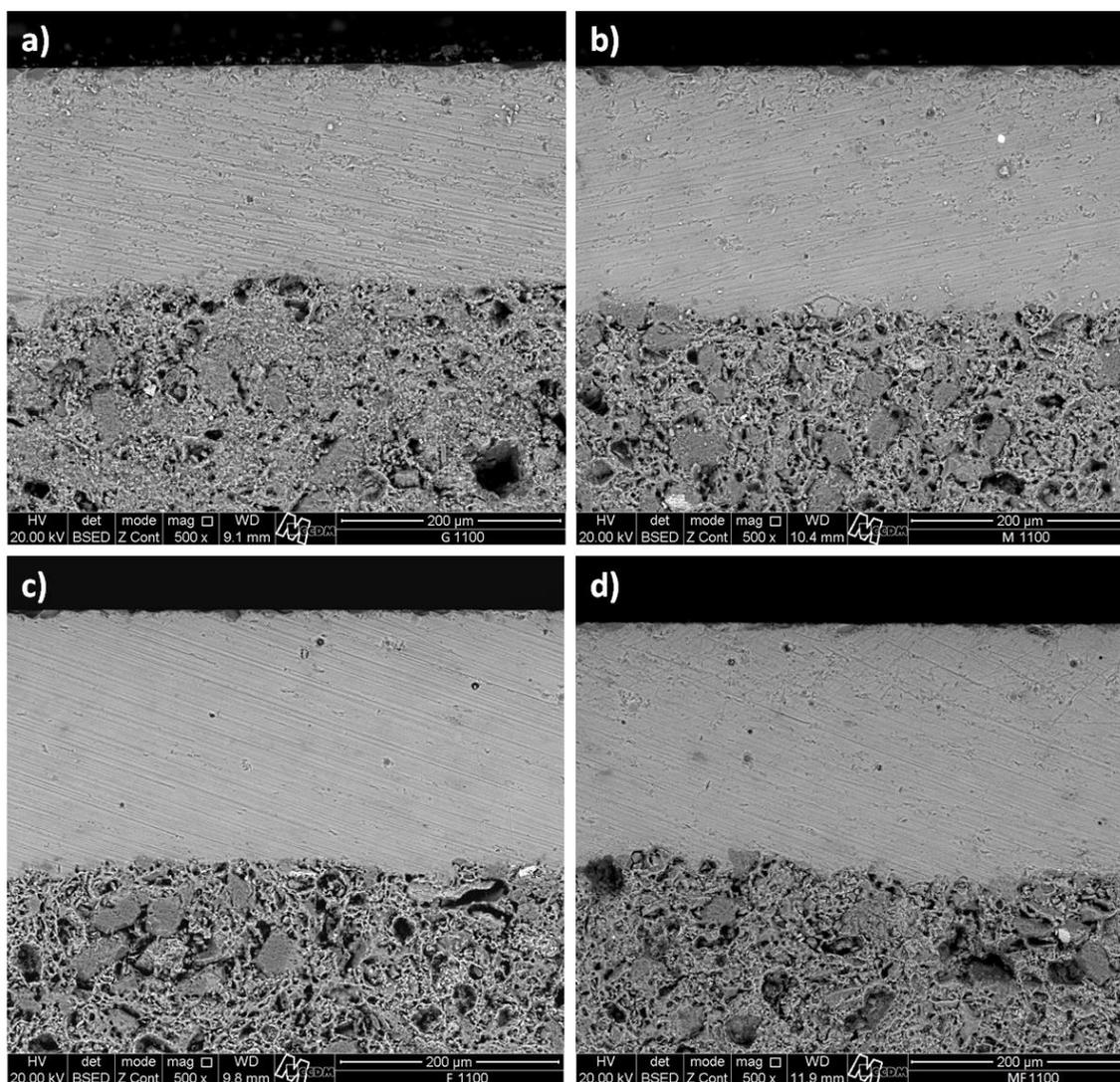


Figura 4.25. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1100°C em magnificações 500X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.

Na Figura 4.26 e a Figura 4.27 são apresentadas as microestruturas das peças queimadas em 1130°C. Pode ser observado que o esmalte G a porosidade aberta foi praticamente eliminada e os poros que ainda são percebidos, encontram-se da ordem de 5 a 13 µm. Para M a porosidade permaneceu quase constante, visto que não houve uma variação expressiva comparada com a amostra queimada a 1100°C. No caso do esmalte F são percebidos alguns poros de tamanhos bem maiores comparados com os apresentados pelos outros esmaltes e nas temperaturas anteriores. Como foi

falado é devido ao aumento de temperatura que ocasionou esse aumento do tamanho nos poros. Dependendo da viscosidade e da tensão superficial do esmalte essas bolhas podem ser eliminadas, sempre e quando o esmalte não tenha atingido a temperatura de selamento do mesmo. Para o esmalte MF são observados vários poros fechados, no entanto seus tamanhos não chegaram nas dimensões que chegou o poro no esmalte F.

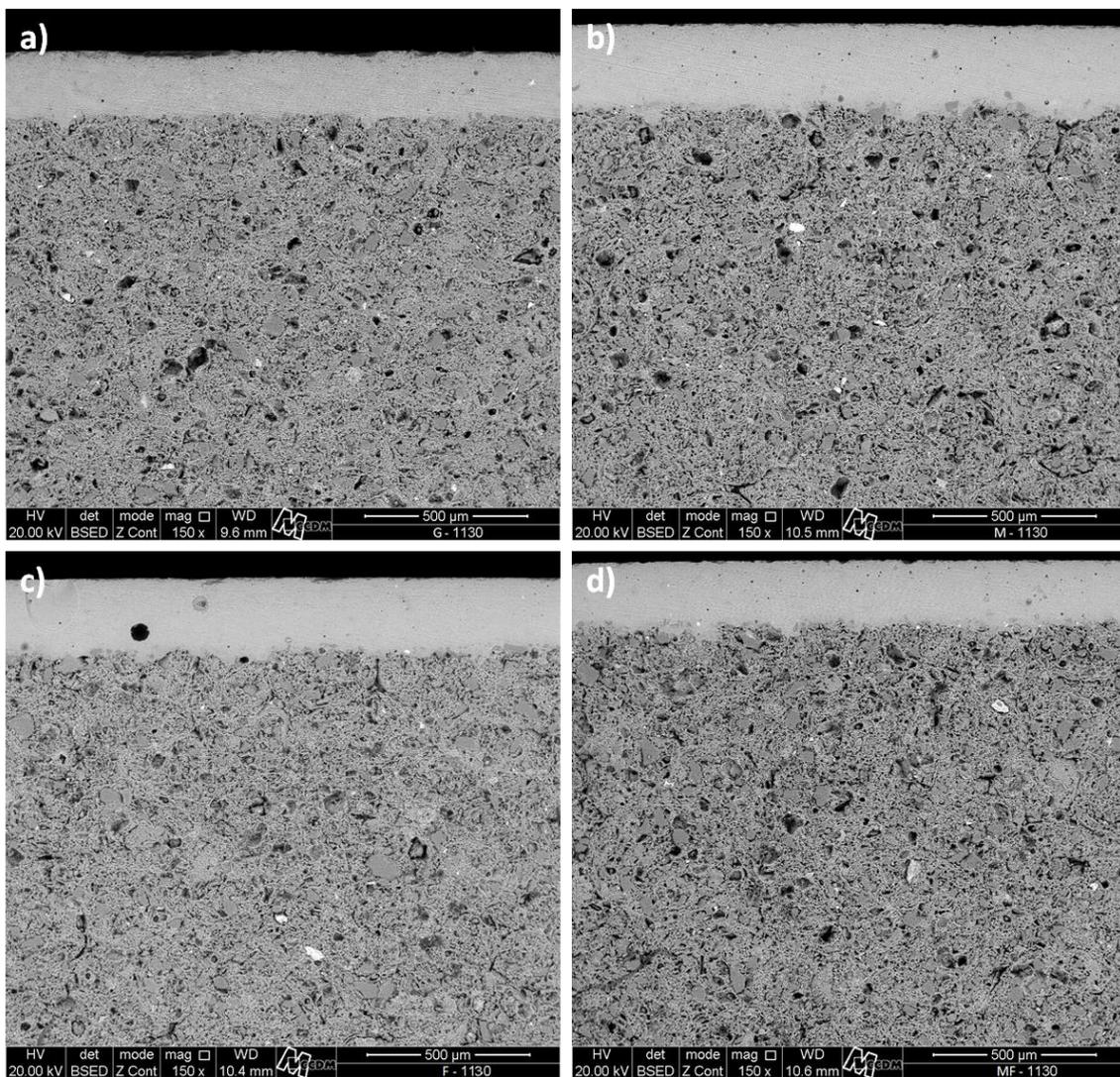


Figura 4.26. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1130°C em magnificações de 150X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.

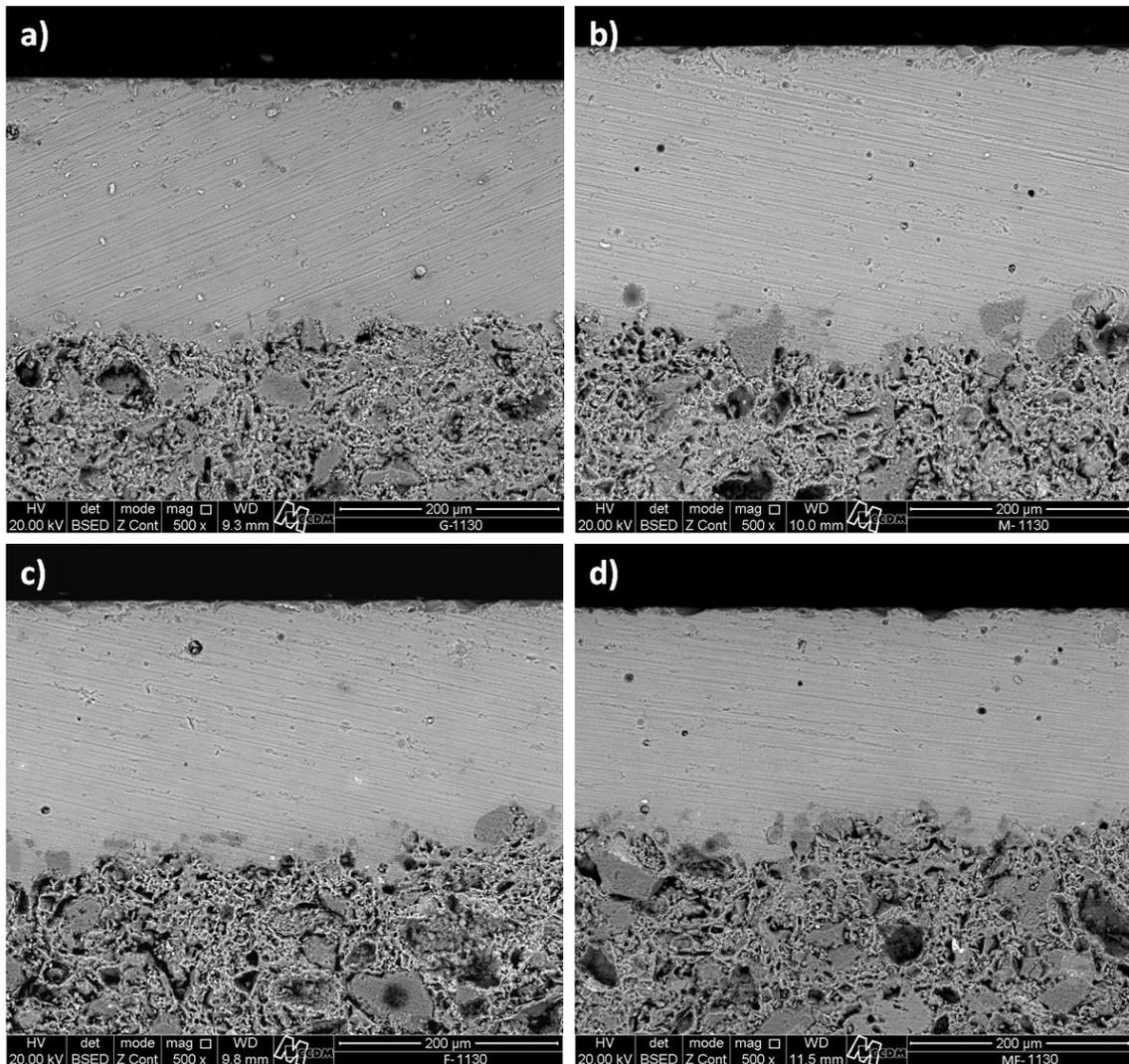


Figura 4.27. Micrografias MEV dos esmaltes queimados a 1130°C em magnificações de 500X: (a) G; (b) M; (c) F; (d) MF.

#### 4.4.2 Comportamento na fusibilidade e no escorrimento dos esmaltes

Com a finalidade de acompanhar a evolução da porosidade aberta e a viscosidade dos esmaltes são apresentados os resultados de fusibilidade e botão de escorrimento. Os quais permitem identificar o ponto onde o esmalte atinge a mínima absorção de água e a máxima retração, o que em certa maneira é um acompanhamento a densificação desses esmaltes no caso das curvas de fusibilidade, visto que é medido como vai diminuindo a porosidade aberta através dessas variáveis. O botão de escorrimento ajuda a entender

como é o comportamento da viscosidade desses esmaltes em altas temperaturas.

Na Figura 4.28 são apresentadas as curvas de fusibilidade obtidas para cada granulometria do esmalte. Pode ser observado que as diferenças apresentadas pelas curvas não são de grande magnitude. No entanto, os esmaltes F e MF, curvas azul e verde, apresentam uma maior fusibilidade comparados com os esmaltes G e M, preto e vermelho respectivamente, visto que atingem valores menores de absorções de água em temperaturas menores. Isso permite dizer que as transformações durante a queima estão ocorrendo em temperaturas menores, porque quanto menor é o tamanho médio de partícula maior é a reatividade. Em relação à retração da altura das peças, as diferenças são menos expressivas, mas observa-se que depois da máxima retração, a amostra F começou a se expandir mais rapidamente que os outros esmaltes, seguida por MF. Isso é coerente, com a evolução da porosidade em queima, que depois de certa temperatura os poros fechados começam a se inchar.

O botão de escorrimento apresentado na Figura 4.29 mostra que não houveram variações expressivas quanto à magnitude da viscosidade. Isso era esperado, já que depois da temperatura máxima de sinterização, a influência do tamanho das partículas não afeta de maneira significativa a viscosidade do esmalte, pois esta depende da composição química deles e, no trabalho a composição não foi afetada.

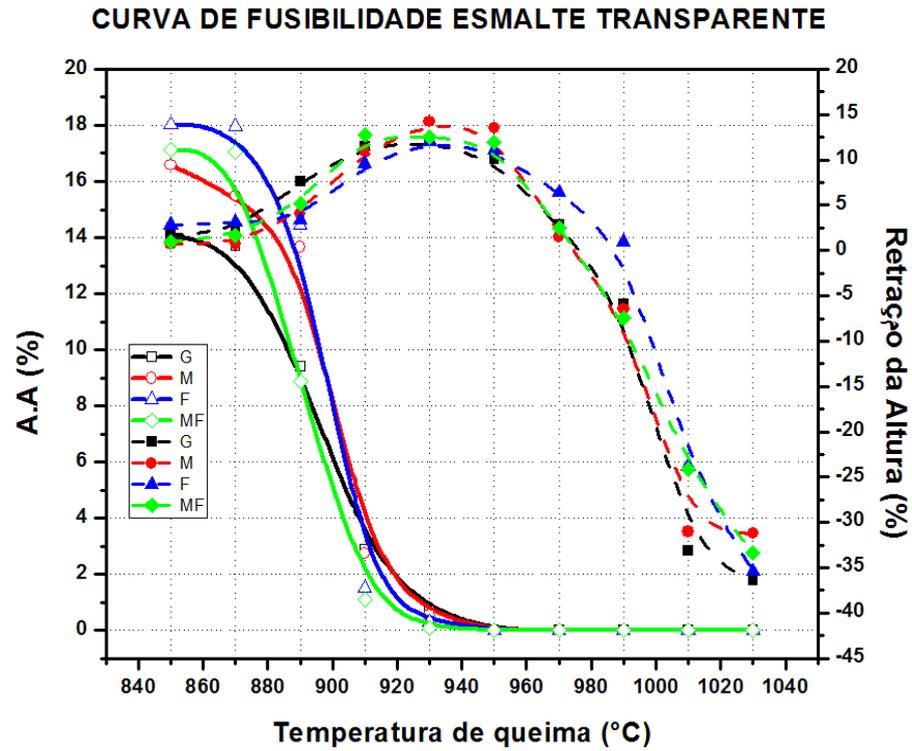


Figura 4.28. Curvas de Fusibilidade dos esmaltes G, M, F e MF queimados em faixas de 850 C até 1030°C.

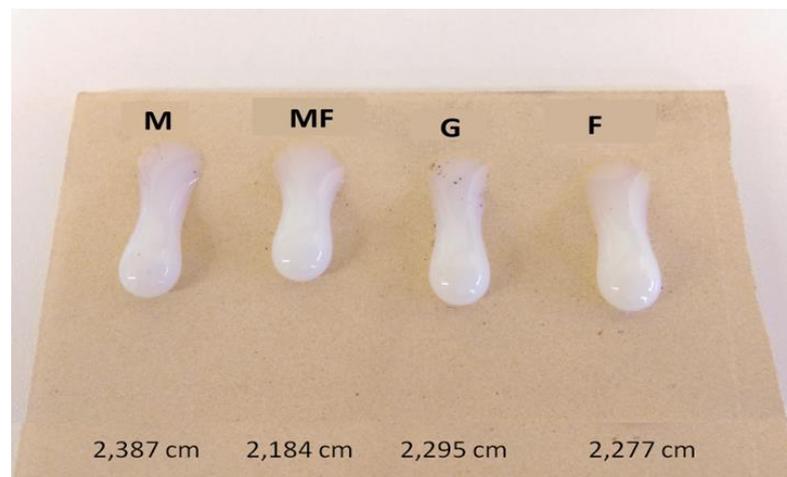


Figura 4.29. Botão de escorrimento dos esmaltes G, M, F e MF, queimados com um tempo de patamar de 10 min.

#### 4.4.3 Sinterização e comportamento dilatométrico dos esmaltes

Na Tabela 4.4 são apresentados os valores de temperatura das formas características do processo de densificação correspondentes aos esmaltes trabalhados. É observado que em todos os esmaltes a sinterização inicia ao redor dos 900°C, com tendência a diminuir do esmalte com maior granulometria para aquele com a menor. O ponto de amolecimento é atingido entre 1000 e 1050°C. Essa temperatura é suficiente para permitir uma completa desgasificação do suporte cerâmico e a maturação do esmalte. A redução do tamanho de partícula afetou principalmente, as etapas iniciais de sinterização dos esmaltes. Cabe ressaltar que os esmaltes de partículas mais finas nas temperaturas de sinterização foram reduzindo progressivamente. No entanto, a partir do momento que os esmaltes amolecem, os efeitos dos tamanhos de partículas deixam de ser importantes, visto que, a partir desse momento elas perdem seu formato individual e o que se tem é uma massa vítrea fundida, na que a viscosidade em uma certa temperatura está determinada principalmente pela composição química. Dentro disso, é importante dizer que na temperatura de amolecimento os efeitos da tensão superficial e viscosidade tornam-se muito relevantes [55], pois isto vai determinar a boa cobertura do suporte e a superfície suave do esmalte queimado. Como a composição química dos quatro esmaltes é a mesma, as diferenças observadas nas temperaturas de esfera, semi-esfera e fusão podem ser consideradas pouco relevantes.

Na Figura 4.30, podem ser observadas as curvas dilatométricas dos esmaltes. Os esmaltes apresentam um comportamento muito similar, visto que é o mesmo material. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) deve ser a mesma, porque depende do tipo do material, composição química, estrutura e, é uma característica intrínseca do material. Em relação ao ponto de amolecimento ( $T_r$ ), é um ponto que pode estar influenciado pelo tamanho das partículas. Percebe-se que esse valor de  $T_r$  apresentou uma redução a medida que foi diminuindo o tamanho das partículas, não foi uma diferença muito expressiva mas indica uma tendência. Além disso, observa-se que G, a curva preta é a

que apresenta a dilatação menor, porque apresentou melhor empacotamento de partículas.

Tabela 4.4. Formas características do processo de fusão dos esmaltes G, M, F e MF acompanhado pela microscopia de aquecimento.

	Sinterização	Amolecimento	Esfera	Semi-esfera	Fusão
Formas Características					
G	912°C	1049°C	1111°C	1255°C	1312°C
M	906°C	1041°C	1108°C	1252°C	1310°C
F	905°C	1038°C	1104°C	1248°C	1310°C
MF	902°C	1034°C	1103°C	1248°C	1310°C

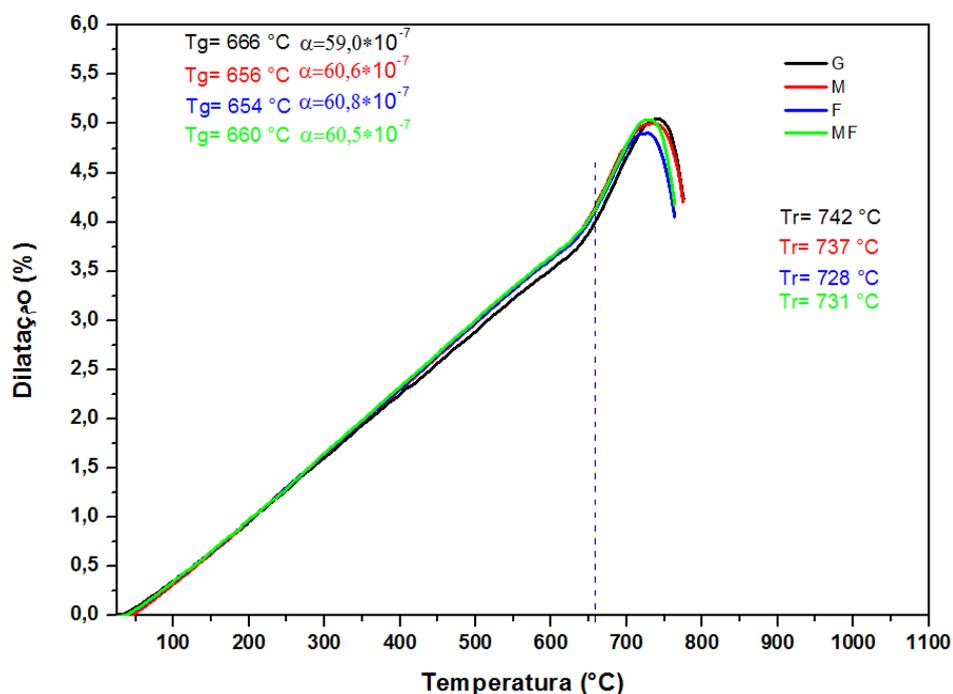


Figura 4.30. Curvas de dilatometria para medição de ponto de amolecimento dos esmaltes G, M, F e MF queimados em 1070°C.

De acordo com os resultados obtidos nos ensaios de microscopia de aquecimento e das medidas de dilatométria foi possível calcular a viscosidade dos esmaltes em queima, como foi mostrado na parte experimental fazendo uso das equações de VFT, que permite relacionar as medidas dilatométricas com as medidas no microscópio de aquecimento. Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados dos cálculos das variáveis da equação de VFT para construir a curva de variação de viscosidade com relação à temperatura. A curva é apresentada na Figura 4.31. Pode ser percebido que a viscosidade ao longo da faixa de temperatura trabalhada teve um comportamento similar para as quatro granulometrias do esmalte. Observa-se uma leve diferença entre as curvas dos micronizados e aqueles que não, pois as viscosidades de G e M em temperaturas maiores a 700°C até 1100°C aproximadamente, são um pouco maiores que as viscosidades de F e MF nas mesmas faixas de temperaturas. Isso indica que a micronização das partículas influenciou um pouco o comportamento viscoso dos esmaltes na queima, dando uma maior mobilidade comparada com aquelas não micronizadas. Esses resultados são coerentes com as pequenas diferenças encontradas na evolução da microestrutura. Além disso, concordam com um trabalho reportado na literatura [64].

Tabela 4.5. Temperaturas de referência para os esmaltes e coeficientes calculados da equação de VFT.

Esmalte	$T_g (^{\circ}\text{C})$	$T_r (^{\circ}\text{C})$	$T_{1/2} (^{\circ}\text{C})$	$T_0 (^{\circ}\text{C})$	A	B
G	665	742	1255	398,55	-0,2661	3268,330
M	656	737	1252	367,72	-0,5371	3614,144
F	654	728	1248	405,49	0,0148	2978,464
MF	660	731	1248	426,03	0,1876	2763,795

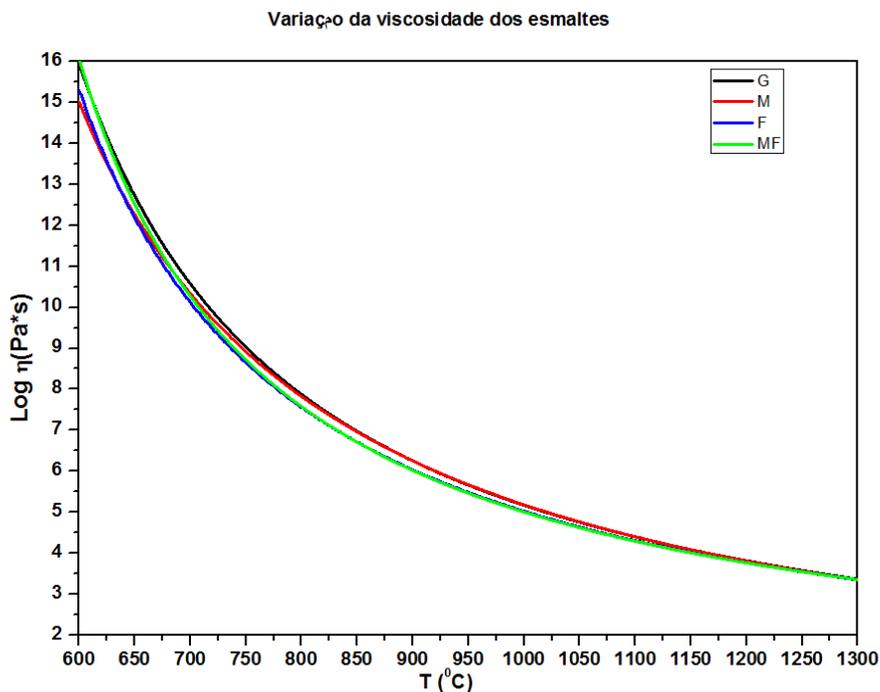


Figura 4.31. Variação da viscosidade dos esmaltes G, M, F e G em função da temperatura.

#### 4.4.4 Efeito da granulometria e temperatura nas características finais: Brilho e Transparência

A continuação são apresentadas as características finais do produto acabado.

Na Tabela 4.6 mostram-se as medidas de brilho de cada esmalte em função da temperatura de queima. Na Figura 4.32 são apresentadas as curvas de variação de brilho em função de temperatura, nela observa-se que à medida que a granulometria foi reduzida, há uma tendência de o brilho aumentar. As diferenças encontradas não são muito expressivas como se observa no gráfico. No entanto, ao aumentar a temperatura há um aumento do brilho, o que significa que há uma combinação do efeito do tamanho de partícula e da temperatura de queima [23].

Tabela 4.6. Unidades de brilho dos esmaltes G, M, F e MF queimados em 1070°C, 1100°C e 1130°C.

Esmalte	Temperaturas de queima		
	GU 1070 °C	GU 1100 °C	UB 1130 °C
G	88,67	88,82	90,02
M	90,94	90,50	91,80
F	91,80	91,96	92,60
MF	91,48	91,95	92,93

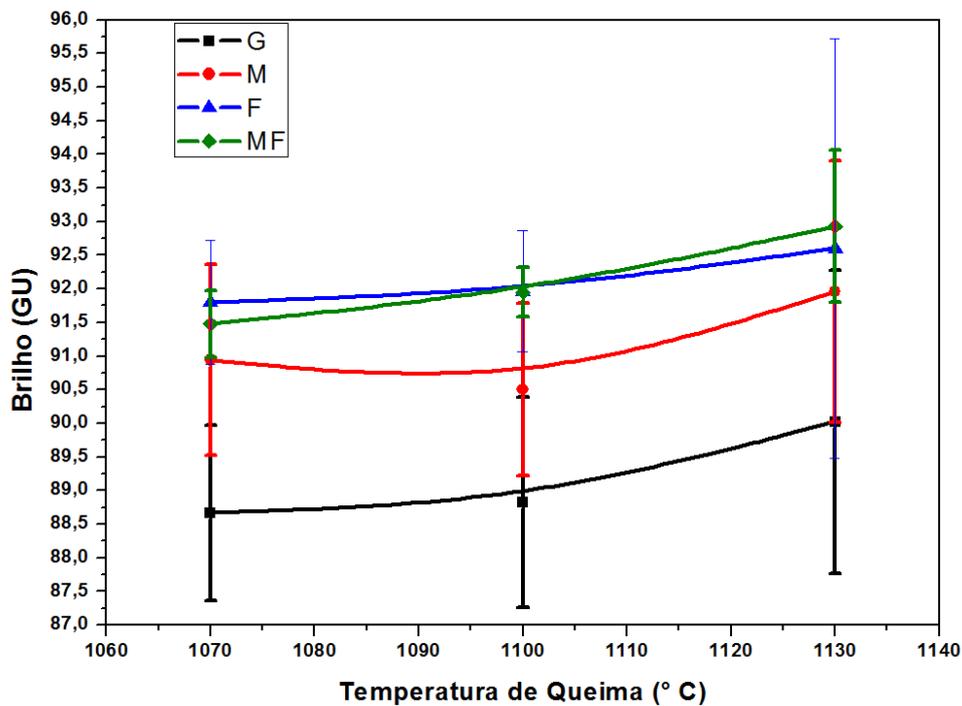


Figura 4.32. Variação do brilho dos esmaltes em função da temperatura.

Em relação variação da transparência dos esmaltes na Tabela 4.7 e na Figura 4.33 é apresentada a variação destes com respeito à temperatura e ao tamanho de partícula. Em 1070°C pode observa-se que não houve uma mudança significativa dos valores da coordenada  $L^*$ , pois ela permite medir a leitosidade do esmalte. Em geral cabe dizer que a variação parece estar mais em função do aumento da temperatura do que em relação

ao tamanho de partícula. Embora no caso do MF parecesse ser que a influência do tamanho de partícula teve um efeito um pouco mais expressivo, comparado com os outros esmaltes, e esse efeito foi mais marcado na maior temperatura.

Tabela 4.7. Transparência das camadas de esmaltes em função da coordenada cromática  $L^*$ .

T(°C)	$L^*$			
	G	M	F	MF
1070	79,604	79,842	79,808	79,773
1100	78,925	79,054	79,061	78,872
1130	75,581	74,618	75,294	73,490

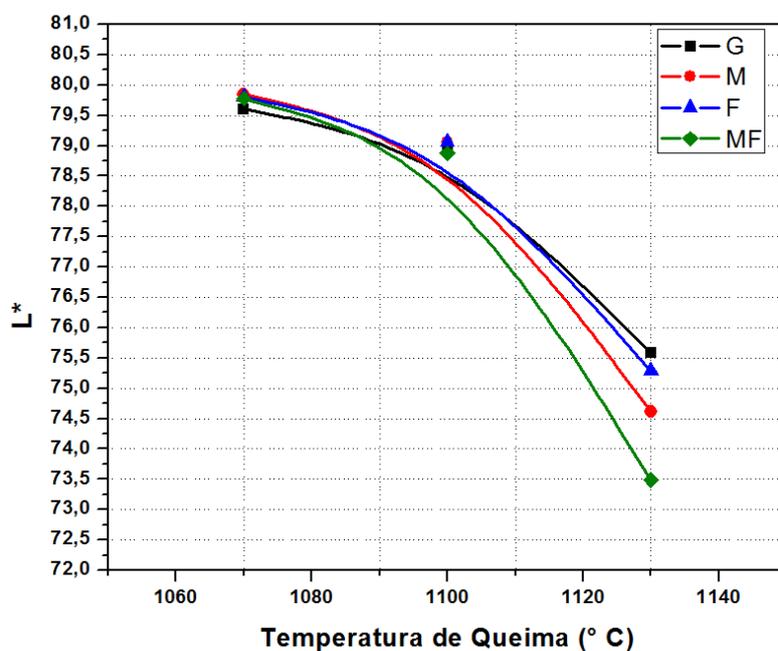


Figura 4.33. Variação da coordenada cromática  $L^*$  dos esmaltes em função da temperatura de queima.

Analisando o comportamento de F, percebe-se que apresentou um valor  $L^*$  maior do que o esperado, diminuindo assim sua transparência comparada com M. Isso poderia dever-se a uma falta de homogeneidade no vidrado [53], ou bolhas ou alguma porosidade, o que seria coerente com a bolha observada em varredura na Figura 4.26 na micrografia (c). Isso daria sentido à perda da transparência em 1130°C, que ficou fora da tendência que estavam apresentando os esmaltes.

De acordo com os resultados obtidos nesta etapa pode-se dizer o seguinte:

As micrografias obtidas permitiram acompanhar a evolução da microestrutura desde 900°C até 1130°C. Foi possível observar e comparar as mudanças pelas quais a camada de esmalte foi passando para cada granulometria. O efeito do tamanho de partícula foi muito mais visível na etapa inicial da densificação da camada, visto que os esmaltes F e MF formaram camadas homogêneas muito mais rapidamente que os esmaltes G e M, ou seja, em temperaturas menores. No entanto, nas temperaturas mais altas os esmaltes micronizados começaram apresentar aumento dos tamanhos dos poros comparados com os não micronizados. Isso significa que como os esmaltes com granulometrias menores atingem a homogeneidade e o estiramento a temperaturas menores, com o aumento de temperatura é possível que apresentem aumento do tamanho dos poros fechados, o que pode levar ao detrimento da qualidade do vidrado.

A taxa de redução da porosidade aberta aumenta com a redução do tamanho médio de partícula, e as diferenças são maiores entre os esmaltes F e MF comparados com os esmaltes G e M, principalmente é observado em relação à absorção de água. Com relação à viscosidade medida por botão de escorrimento, não houve variação expressiva desta, resultado que era esperado devido a que não foi alterada a composição química do esmalte, e na

temperatura onde é medido o botão de escorrimento é uma temperatura onde a variação do tamanho das partículas tem pouca influência.

De acordo com o observado na evolução da microestrutura e a fusibilidade dos esmaltes é importante destacar que os esmaltes F e MF ao sinterizar a temperaturas menores e apresentar absorções de água mais baixas também, está indicando que há uma impermeabilização mais rápida do suporte em comparação com os esmaltes G e M.

A avaliação da vitrificação e o comportamento dilatométrico permitiram mostrar que o principal efeito do tamanho de partícula se dá nos pontos iniciais da sinterização e o amolecimento. Além disso, foi obtido o perfil de viscosidade dos esmaltes. As diferenças encontradas realmente são pequenas e a diferença principal ocorre entre os esmaltes micronizados e os não micronizados, já que entre G e M a diferença é praticamente imperceptível e o mesmo acontece com F e MF.

Finalmente as características estéticas mostraram que, o efeito da granulometria em uma mesma temperatura não é expressivo. Entretanto, conforme a temperatura foi aumentada, os efeitos do tamanho de partícula começaram a ser um pouco mais expressivos e foi possível identificar que MF apresentou maior brilho e maior transparência. Além disso, também foi possível estabelecer que o efeito do inchamento dos poros fechados teve uma influencia marcada no que diz respeito à transparência de F, visto que esta diminuiu e saiu fora da tendência que mostraram os esmaltes.



## 5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho foi possível apontar as seguintes conclusões:

- As suspensões de esmaltes com tamanhos de partículas menores requerem uma maior quantidade de defloculante para que as partículas estejam dispersas. Porém para o caso que fosse aplicado para a tecnologia digital, seria interessante contemplar e analisar o uso de outros defloculantes para atingir viscosidades menores. Além disso, o fato de que a estabilidade das suspensões em relação ao tempo é afetada e, que as taxas de cisalhamento afetam o comportamento viscoso dos esmaltes também jogam um papel importante, visto que as taxas de cisalhamento utilizadas na tecnologia são muito maiores.
- A permeabilidade dos esmaltes foi definida pelo volume de poros das camadas, que depende do empacotamento das partículas e isso depende principalmente da largura da distribuição granulométrica, mas do que dos tamanhos de partícula.
- Ao fazer variações na granulometria das matérias-primas para fabricar os esmaltes, não só terá conseqüências nas etapas pelas quais o esmalte participa como também na decoração, que confere características estéticas que muitas vezes estão definidas pela camada na qual é aplicada.
- Na etapa de queima onde se dá o amadurecimento do esmalte, foi observado que tamanhos de partículas menores levaram ao desenvolvimento das etapas de sinterização e amolecimento um pouco mais rápido, o que faz com que a impermeabilização do suporte seja a temperaturas menores, o que em alguns casos pode ocasionar defeitos.
- A variação na distribuição granulométrica teve seu efeito mais importante no empacotamento de partículas, e isso influenciou principalmente a reologia e a camada aplicada, pois as variações

do comportamento em queima também foram definidas pela microestrutura que vinha desde o compacto a verde.

- Para o uso da tecnologia digital em aplicação de suspensões de esmaltes, será necessário fazer vários ajustes, principalmente no que diz em relação ao comportamento reológico, e ter um controle da permeabilidade a verde para favorecer a decoração. Embora, com respeito às mudanças encontradas na queima não foram tão salientes, houve uma diminuição na viscosidade em queima, e ela deve ser considerada na hora de outras tipologias de esmaltes, seja para favorecer o uso de temperaturas menores para que o esmalte não apresente defeitos.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Sugere-se para trabalhos futuros:

Utilizar outras tipologias de esmaltes, por exemplo, esmaltes onde as formulações contêm matérias cristalinas ou que na queima desenvolvem fases cristalinas. Assim analisar outras variações nas distribuições das curvas granulométricas, como comportamentos bimodais, solubilidade de sais por causa da diminuição do tamanho de partícula, devitrificações e cristalizações, além de variações nas propriedades finais, e medição de outras características como desgaste e resistência ao ataque químico



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ANFACER - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e congêneres. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br>>. Acesso em: 27-jan-2017.
- [2] MORENO A. Adequação das Propriedades de Tintas e Esmaltes aos Sistemas de Aplicação e Técnicas Decorativas Parte I: Esmaltação. *Cerâmica Industrial*, v. 5, n. 5, p. 11–18, 2000.
- [3] SANZ, V., Tecnología de Impresión por Chorro de Tinta para la Decoración de Baldosas Cerámicas. Instituto de Tecnología Cerámica, Qualicer 2014. Castellón, España.
- [4] ESMALGLASS-ITACA GRUPO. Esmaltes Digitales para un proceso de esmaltación y decoración totalmente digital. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 50, n. 2, p. XXIII–XVI, 2011.
- [5] SÁNCHEZ, E. Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, v. 2, p. 32–40, 1997.
- [6] HEVIA, R.; CENTRITTO, N.; DE OLIVEIRA, P. A. N.; BERNARDÍN, A. M.; DURÁN, A. Introducción a los esmaltes cerâmicos. Faenza Editrice Ibérica SL, 2002, 224p.
- [7] EPPLER, R. A.; EPPLER D. R. Glazes and glass coatings. 1<sup>o</sup> ed. Ohio, EUA: The American Ceramic Society, 2000, 332p.
- [8] AMORÓS, J. L. Vidriados para pavimentos y revestimientos cerámicos. Evolución y perspectivas. Qualicer 1992. Castellón, España.
- [9] AUTORI VARI, Glazing and decoration of ceramic tiles, 1<sup>o</sup> ed. Modena, Italia: Editore S.A.L.A., 2002, 360p.
- [10] SINGER, F.; GERMAN, W. L. Ceramic Glazes. London: Borax Consolited, Ltd., 1964.

- [11] AMORÓS, J. L. Vidrados para Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos: Evolução e Perspectivas. Parte II. Cerâmica Industrial, v. 6, p. 18–27, 2001.
- [12] RESTREPO, O. J. Baldosas cerámicas y gres porcelánico: Un mundo en permanente evolución, 1<sup>o</sup> ed. Medellín, Colombia: Centro Editorial Facultad de Minas, 2011, 123p.
- [13] AMORÓS, J. L.; BELTRÁN, V.; BLASCO, A.; NAVARRO J. E., ESCARDINO, A.; NEGRE, F. Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos. Castellón, España: AICE Instituto de Tecnología Cerámica, 1991, 170p.
- [14] NAVARRO, J.E.; AMORÓS, J. L. Tecnología Cerámica, v. 5, Esmaltes Cerámicos. Valencia, España: Instituto e Química Técnica, 1985.
- [15] SOCIETA CERAMICA ITALIANA. Reologia Ceramica applicata. Faenza, Italia: Faenza Editrice, 1990.
- [16] BOIX, J.; AGUILELLA, M.; LLORENS, D.; CANTAVELLA, V.; MILIÁN, J. Mejora de la distribución de la cantidad de esmalte en sistemas de aplicación a campana. Qualicer 2012. Castellón, España.
- [17] Cristiano, M. Evolução Do Processo De Decoração Na Indústria De Revestimentos Cerâmicos: Impressão Jato De Tinta, Trabalho de Conclusão de Estágio sob orientação do Prof Vitor de Sousa Nandi, Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2013.
- [18] KNIGHT, E.; LYNN, C. Industrial inkjet for dummies: xaar special edition. Hoboken: Wiley, 2010.
- [19] LE, H. P. Progress and trends in ink-jet printing technology. Journal of Imaging Science and Technology, v. 42, p. 49-62, 1998.
- [20] HEATHER, K. Ampliando horizontes con la impresión digital. Técnica Gráfica 452, p. 6-11, 2007.

- [21] MARTIN, G. D.; HOATH, S. D.; HUTCHINGS I. M. Inkjet printing: the physics of manipulating liquid jets and drops. *Journal of Physics, Conference Series*, v. 105, n. 1, 2008.
- [22] HUTCHINGS, I. M. Ink-jet printing in micro-manufacturing: opportunities and limitations. In: *INTERNATIONAL CONFERENCES ON MULTI-MATERIAL MICRO MANUFACTURE*, Germany: Forschungszentrum Karlsruhe, 2009.
- [23] HOHEMBERGER, J. M. Estudio y desarrollo de pigmentos y colorantes cerámicos “in situ” en vidriados cerámicos, a través de métodos no convencionales. 2002 [Tesis doctoral]. Castellón: UJI, 2002.
- [24] DONDI, M. Decoração Digital de Revestimentos Cerâmicos: Módulo #6. Novidades e desenvolvimentos futuros das tecnologias digitais. Curso Decoração Digital de Revestimentos Cerâmicos. Santa Gertrudes, Brasil, 2015.
- [25] PANYA, P.; ARQUERO, O.; FRANKS, G. V.; WANLESS, E. J. Dispersion stability of a ceramic glaze achieved through ionic surfactant adsorption. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 279, n. 1, p. 23–35, 2004.
- [26] PANYA, P.; WANLESS, E. J.; ARQUERO, O.; FRANKS, G. V. The effect of ionic surfactant adsorption on the rheology of ceramic glaze suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 88, n. 3, p. 540–546, 2005.
- [27] RASTEIRO, M. G.; SIMÕES, E.; JORGE, A.; GASSMAN, T. Effect of Aging on Glaze Suspensions Rheology. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 90, n. 6, p. 1693–1702, 2007.
- [28] AMORÓS, J. L.; Díaz, L.; Giménez, S.; Sanz, V. Comportamiento reológico de las suspensiones de esmalte. Influencia de las características de la suspensión. *Técnica Cerámica*, v. 214, p. 384–398, 1993.

- [29] RASTEIRO, M. G.; JORGE, A. The Influence of Particle Size Distribution on the Performance of Ceramic Particulate Suspensions. *Particle & Particle Systems Characterization*, v. 24, n. 2, p. 101–107, 2007.
- [30] COLORES CERAMICOS S. A.; TALLERES FORO, S. L. Decoración digital sostenible de productos cerámicos mediante chorro de tinta continuo y tintas en base agua. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 49, n. 2, p. 139–141, 2010.
- [31] ROESSNER, M.; ESCÁMEZ, R. Estabilización de pigmentos en tintas de impresión digital inkjet mediante aditivos humectantes y dispersantes basados en nuevas tecnologías de polimerización. *Qualicer 2014*. Castellón, España.
- [32] KIRCHER, N.; ESCÁMEZ, R. Nuevas tendencias en tintas digitales y esmaltes digitales para el sector cerámico. *Formulaciones de tintas y esmaltes digitales al agua. Qualicer 2016*. Castellón, España.
- [33] MARCO, J.; GIMENO, R.; LUCAS, F.; RODRÍGUEZ, M.; NEGRE, P.; FELÍU, C.; SÁNCHEZ, E.; BOU, E. Comportamiento Reologico De Las Suspensiones De Esmalte. Influencia De La Solubilidad De Las Fritas, pH, Dureza Del Agua y Aditivos Empleados. *Qualicer 1996*. Castellón, España.
- [34] BOURGY, L.; BARREAU, A.; POILLY, C. Influence of the kaolin in the substrate on the quality of inkjet printing. *Qualicer 2014*. Castellón, España.
- [35] POILLY, C.; BOURGY, L. Kaolin for digital ceramic decoration. *Qualicer 2016*. Castellón, España.
- [36] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. *Introduction to Ceramics*. 2º ed. New York, EUA: Wiley, 1976.
- [37] REED, J. S. *Principles of ceramics processing*. 2º ed. New York, EUA: Wiley, 1995, 340p.

- [38] AMORÓS, J. L.; ORTS, M. J.; GOZALBO, A.; BELDA, A.; SANRNIGUEL, E.; RODRIGO, J.L.; FERNANDO, V. Evolución de la porosidad de Esmaltes durante la cocción. Mecanismo y Cinética de Sinterización. Qualicer 1996. Castellón, España, p. 115–135.
- [39] SILIGARDI, C.; D'ARRIGO, M. C.; LEONELLI, C. Sintering Behavior of Glass-Ceramic Frits. *The American Ceramic Society Bulletin*, v. 79, n. 9, 2000.
- [40] ESCARDINO, A.; AMORÓS, J. L.; ORTS, M. J.; GOZALBO, A.; MESTRE, S.; APARISI, J.; FERRANDO, F.; SÁNCHEZ, L. Porosidad superficial de vidriados pulidos: Influencia de algunas variables. Qualicer 2002. Castellón, España, p. 313–328.
- [41] MACKENZIE, J.K.; SHUTTLERWORTH, R. A Phenomenological theory of sintering. *Proceedings of the Physical Society. Section B, London*, v. 62, p. 833–852, 1949.
- [42] ALVAREZ-ESTRADA, D. Formación y eliminación de burbujas en vidriados cerámicos. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 1, n. 8, p. 511–525, 1962.
- [43] AMORÓS, J. L.; BLASCO, A.; CARCELLER, J. V.; SANZ, V. Acordo Esmalte-Suporte (II) Expansão Térmica de Suportes e Esmaltes cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, v. 2, n. 01/02, p. 8–16, 1997.
- [44] AMORÓS, J. L.; NEGRE, F.; BELDA, A.; SÁNCHEZ, E. Acordo esmalte-suporte (I): A falta de acordo como causa do empenamento. *Cerâmica Industrial*, v. 1, n. 4/5, p. 6–13, 1996.
- [45] MORENO, A.; APARISI, J. Estudio de la Porosidad en Esmaltes de Monococción para Pavimento. Qualicer 1990. Castellón, España, p. 37–46.

- [46] SOLERA, E.; SIERRA, T.; VILLEGAS, M.; CABALLERO, A.; DE FRUTOS, J.; FERNANDEZ, J. F. Estudio de la Porosidad en Esmaltes Cristalinos. *Qualicer 2004*. Castellón, España, p. 283–292.
- [47] ESCRIBANO, P.; CARDA, J. B.; CORDONCILLO, E. *Esmaltes y Pigmentos Cerámicos*, v. 1. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, 2001.
- [48] PARRA, B. S.; GENNARI, R. C.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Rugosidade Superficial de revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, v. 11, n. 2, p. 15–18, 2006.
- [49] POYRAZ, H. B.; ERGINEL, N.; AY, N. The use of pumice (pumicite) in transparent roof tile glaze composition. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, n. 4–5, p. 741–746, 2006.
- [50] BOU, E.; BORDES, M. C.; FELÍU, C.; GAZULLA, M. F.; FERRER, F.; PASÍES, G. Variables de las que depende el aspecto Mate de algunos vidriados para revestimiento y pavimento cerámico. *Qualicer 2002*. Castellón, España, p. 349–364.
- [51] BERNARDIN, A. M. The influence of particle size distribution on the surface appearance of glazed tiles. *Dyes and Pigments*, v. 80, p. 121–124, 2009.
- [52] RIELLO, P.; CANTON, P.; COMELATO, N.; POLIZZI, S.; VERITÀ, M.; FAGHERAZZI, G.; HOFMEISTER, H.; HOPFE, S. Nucleation and crystallization behavior of glass-ceramic materials in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system of interest for their transparency properties. *Journal Non-Crystalline Solids*, v. 288, n. 1–3, p. 127–139, 2001.
- [53] MELCHIADES, F. G.; REGO, B. T.; HIGA, S. M.; ALVES, H. J.; BOSCHI, A. O. Factors affecting glaze transparency of ceramic tiles manufactured by the single firing technique. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 30, n. 12, p. 2443–2449, 2010.

- [54] LOT, A. V.; NIEVES, L. J. J.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Comparative Evaluation of the Performance of Commercial Inks Used in Digital Decoration of Ceramic Tiles. *Interceram*, v. 65, n. 6–7, p. 220–222, 2016.
- [55] AHMED, M.; EARL, D. Characterizing Glaze Melting Behaviour via HSM. *The American Ceramic Society Bulletin*, v. 81, n. 3, p. 47–51, 2002.
- [56] PAGANELLI, M. Understanding the behaviour of glazes: New test possibilities using the automatic Hot Stage Microscope 'Misura'. *Industrial Ceramics*, v. 17, n. 2, p. 69–73, 1997.
- [57] STENGER, F.; PEUKERT, W. The Role of Particle Interactions on Suspension Rheology – Application to Submicron Grinding in Stirred Ball Mills. *Chemical Engineering & Technology*, v. 26, n. 2, p. 177–183, 2003.
- [58] LEWIS, J. A. Colloidal Processing of Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, n. 10, p. 2341–2359, 2000.
- [59] GAZULLA, M. F.; BARBA, A.; ORDUÑA, A. M.; BAUTISTA, Y. Stability of ceramic glaze compositions. Correlation between partial dissolution and rheological properties. Part 1. *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A*, vol. 53, nº 3, p. 101–108, 2012.
- [60] GAZULLA, M. F.; GÓMEZ, P.; MORENO, A.; BOU, E. Estudio de algunos factores que afectan a la solubilidad de fritas en suspensiones de esmaltes. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 40, n. 2, p. 131–138, 2001.
- [61] TARÌ, G.; FERREIRA, J. M. F.; FONSECA, A. T. Influence of particle size and particle size distribution on drying-shrinkage behaviour of alumina slip cast bodies. *Ceramics International*, v. 25, n. 6, p. 577–580, 1999.
- [62] LIU, D.-M.; LIN, J.-T. Influence of ceramic powders of different characteristics on particle packing structure and sintering behavior. *Journal of Materials Science*, v. 34, n. 8, p. 1959–1972, abr. 1999.

- [63] SALEM, S.; SALEM, A. Mechanisms of Momentum Transport in Viscous Flow Sintering. *Sintering Applications*, 2013.
- [64] GORODYLOVA, N.; DOHNALOVÁ, Ž.; KOŠTÁL, P.; ŠULCOVÁ, P.; VLČEK, M. Impact of particle size reduction on glaze-melting behavior. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 116, n. 2, p. 605–612, 2014.

## ANEXO A

A microscopia de aquecimento é uma técnica que pode ser utilizada para a caracterização direta dos esmaltes, vidros e corpos cerâmicos durante a queima.

O equipamento consiste de uma unidade ótica com câmera digital e interface USB. A amostra é posicionada numa placa de alumina e inserida no forno tubular. Uma câmera digital de microscópio de comprimento focal fixo enquadra a amostra que foi posicionada na placa do suporte e transfere a imagem para o software, que analisa e processa os dados. Para o teste de amolecimento é utilizada uma amostra cilíndrica de 2 mm de diâmetro e 3 mm de altura. Esse formato da amostra garante que as forças de tensão superficial durante o amolecimento e fusão sejam maiores em relação à pressão hidrostática, o que permite a formação dos formatos de esfera e semi-esfera. As dimensões da amostra podem relacionar-se com os pontos de sinterização, amolecimento, fluxo, molhabilidade do substrato e a tensão superficial [56].

Os modelos mais recentes de HSM podem simular curvas de queima industriais até 1600°C, com taxas de aquecimento que vão de 30°C/min, 50°C/min, e 80°/min. Os parâmetros primários de interesse para a análise são as dimensões da vista lateral e a forma das amostras [55].