

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

ESTUDO DA CURVATURA CENTRAL DAS PLACAS CERÂMICAS PARA
REVESTIMENTOS: A INFLUÊNCIA DA FUSIBILIDADE E COEFICIENTE DE
EXPANSÃO TÉRMICA DA CAMADA DE ENGOBE NAS CURVATURAS
DESENVOLVIDAS DURANTE E APÓS A QUEIMA.

Bruno Caio Rodrigues

São Carlos-SP
2017

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

ESTUDO DA CURVATURA CENTRAL DAS PLACAS CERÂMICAS PARA
REVESTIMENTOS: A INFLUÊNCIA DA FUSIBILIDADE E COEFICIENTE DE
EXPANSÃO TÉRMICA DA CAMADA DE ENGOBE NAS CURVATURAS
DESENVOLVIDAS DURANTE E APÓS A QUEIMA.

Bruno Caio Rodrigues

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

Orientador: Dr. Anselmo Ortega Boschi

Coorientador: Dr. Fábio Gomes Melchíades

São Carlos-SP
2017

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais, Valter e Miriam, aos meus irmãos, Leonardo e Caique e a minha esposa Paula, por todo apoio e compreensão.

VITAE DO ALUNO

Tecnólogo em Materiais pelo Centro Universitário Hermínio Ometto –
UNIARARAS (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 Dissertação de Mestrado do candidato Bruno Caio Rodrigues, realizada em 05/09/2017:

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi
UFSCar

Prof. Dr. Márcio Raymundq Morelli
UFSCar

Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan
USP

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Dr. Anselmo Ortega Boschi e ao Dr. Fábio Gomes Melchíades por todo conhecimento e experiência compartilhada, ao MSc. Paulo Sérgio Gonçalves pelo incentivo a iniciar o curso de mestrado, ao MSc. William Rodrigues dos Santos pelas discussões e reflexões, ao Dr. Rogers Rocha por toda disponibilidade cedida. À minha amiga e colega de trabalho, professora Rita de Cássia Buíssa Netto por toda parceria na correria do trabalho, cadernos, livros e exercícios de CM emprestados. Às minhas amigas MSc. Ana Guerra (cadernos, livros, exercícios e reflexões) e Dra. Leidy Johana Jaramillo por tanto se disporem a me ajudar. Aos meus amigos Rafael Assoni, José Arles e Paulo Mubarak pelo grande interesse pra ouvir sobre revestimentos cerâmicos.

RESUMO

A maioria dos revestimentos cerâmicos possui uma camada de engobe e este influencia significativamente nas características das placas. Em contraste com essa realidade, a literatura especializada sobre engobes é escassa e superficial. Sabe-se, por experiência, que o engobe tem influência na textura da superfície esmaltada, na curvatura das peças, no surgimento de patologias como a mancha d'água, etc. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi contribuir para o melhor entendimento do papel do engobe nos revestimentos cerâmicos. Para isso foi estudada a influência da variação de fusibilidade e coeficiente de expansão térmica de diferentes engobes sobre o desenvolvimento da curvatura central das placas durante e após a queima. Foram desenvolvidos quatro engobes com diferentes coeficientes de expansão térmica e diferentes fusibilidades. Para determinação da fusibilidade dos engobes foi utilizado um microscópio óptico de aquecimento e para determinação dos coeficientes de expansão térmica dos engobes e do suporte foi utilizado um dilatômetro de contato. Para avaliar a influência das diferenças de coeficientes de expansão térmica e fusibilidade dos engobes no desenvolvimento da curvatura central das placas foi utilizado o flexímetro óptico de aquecimento. Com os resultados foi possível perceber que quanto mais refratário o engobe em relação ao suporte maior será o desenvolvimento da curvatura convexa e quanto mais fundente maior será o desenvolvimento da curvatura côncava e maior será a probabilidade deste acompanhar o comportamento do suporte até o início do resfriamento devido ao mecanismo de fluência proporcionado pelo volume e viscosidade das fases líquida formadas durante a queima. No resfriamento, quanto maior o coeficiente de expansão térmica do engobe em relação ao suporte maior será o desenvolvimento de curvatura côncava e quanto menor, maior será o desenvolvimento da curvatura convexa.

Palavras-chave: Curvatura central; engobe; acoplamento.

**STUDY OF THE CENTRE CURVATURE OF CERAMIC TILES FOR
COATINGS: THE INFLUENCE OF THE FUSIBILITY AND COEFFICIENT OF
THERMAL EXPANSION OF THE ENGOBE LAYER IN THE CURVATURES
DEVELOPED DURING AND AFTER THE FIRING.**

ABSTRACT

Most ceramic tiles have a slip layer and this has a significant influence on the characteristics of the ceramic tiles. In contrast to this reality, the specialized literature on engobes is sparse and superficial. It is known, from experience, that the engobe layer influences the texture of the glazed ceramic tile surface, the curvature of the tiles, the appearance of pathologies such as the water stain, etc. In this context, the objective of the present work was to contribute to a better understanding of the role of the engobe in the ceramic tiles. For this, the influence of the fusibility variation and coefficient of thermal expansion of different engobes on the development of the central curvature of the tiles during and after burning was studied. Four engobes with different coefficients of thermal expansion and different fissures were developed. To determine the fusibility of the engobes, a heating optical microscope was used and a contact dilatometer was used to determine the coefficients of thermal expansion of the engobes and the substrate. In order to evaluate the influence of the differences in the coefficients of thermal expansion and fusibility of the engobes in the development of the central curvature of the tiles the optical fleximeter of heating was used. With the results, it was possible to perceive that the more refractory the engobe in relation to the substrate will be the development of the convex curvature and the more the flux the greater the development of the concave curvature, and the greater the probability of this accompanying the behavior of the substrate until the beginning of the cooling due to the creep mechanism provided by the volume and viscosity of the liquid phases formed during burning. In cooling, the higher the coefficient of thermal expansion of the engobe in relation to the substrate, the greater the development of concave curvature and the smaller the greater the development of the convex curvature.

Keywords: Centre curvature; engobe; coupling.

PUBLICAÇÕES

- SANTOS, W. R; RODRIGUES, B. C. Gestão de processos na indústria cerâmica. 1ª edição, Editora SENAI-SP, São Paulo, Brasil, 2015, 168 p.

- RODRIGUES, B. C; DAGOSTIN, D; SILVA, J; GONÇALVES, P. S; NETTO, R. C. B; SANTOS, W. R. Processo produtivo de materiais cerâmicos. 1ª edição, Editora SENAI-SP, São Paulo, Brasil, 2016, 504 p.

- RODRIGUES, B. C; SANTOS, W. R. Controles do processo produtivo. Uma visão dinâmica. 1ª edição, Editora SENAI-SP, São Paulo, Brasil, 2017, 272 p.

- RODRIGUES, B. C; MELCHIADES, F. G; BOSCHI, A. O. Estudo da curvatura central das placas cerâmicas para revestimentos: a influência da fusibilidade e coeficiente de expansão térmica da camada de engobe nas curvaturas desenvolvidas durante e após a queima. Cerâmica Industrial, v.22, n.3, p.18-28, Maio/Junho, 2017.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Problema de pesquisa	5
1.2 Objetivos e justificativas.....	6
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	7
2.1 Engobe	7
2.2 Esmalte.....	11
2.3 Curva de queima.....	13
2.4 Técnicas de análise	15
2.4.1 Coeficiente de expansão térmica.....	15
2.4.2 Curva de gressificação	22
2.4.3 Microscopia óptica de aquecimento.....	23
2.4.4 Flexometria óptica.....	25
2.5 Considerações.....	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 Materiais	31
3.2 Preparação dos materiais	33
3.3 Caracterização dos materiais	34
3.4 Método de análise do desenvolvimento das curvaturas	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Caracterização da massa	37
4.1.1 Curva de gressificação	37

4.1.2	Coeficiente de Expansão Térmica do suporte.....	38
4.2	Caracterização dos engobes.....	39
4.2.1	Distribuição de tamanhos de partículas	39
4.2.2	Coeficientes de Expansão Térmica dos engobes	39
4.2.3	Fusibilidade dos engobes.....	41
4.3	Caracterização dos esmaltes	42
4.3.1	Distribuição de tamanhos de partículas	42
4.3.2	Coeficientes de Expansão Térmica dos esmaltes.....	43
4.3.3	Fusibilidade dos esmaltes	44
4.4	Resultados da flexometria óptica	45
4.4.1	Resultados do suporte	45
4.4.2	Efeito da camada de engobe.....	46
4.4.3	Efeito da camada de esmalte	49
4.5	Síntese dos resultados.....	53
5	CONCLUSÕES	57
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	59
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 – Principais reações cerâmicas que ocorrem durante a queima (Fonte: IBAÑEZ 1996).....	14
Tabela 3.1 – Composições dos engobes em porcentagem de matérias-primas.	31
Tabela 3.2 – Composições dos esmaltes em porcentagem de matérias-primas.	33
Tabela 3.3 – Controles de preparação dos corpos de prova do suporte com os engobes para flexometria óptica.	35
Tabela 3.4 – Controles de preparação dos corpos de prova do suporte com os esmaltes para flexometria óptica.....	35
Tabela 4.1 – Coeficientes de expansão térmica dos engobes.....	40
Tabela 4.2 – Retração dos engobes obtidas por microscopia de aquecimento até a temperatura de 1040°C.....	41
Tabela 4.3 – Coeficientes de expansão térmica dos esmaltes.	43
Tabela 4.4 – Retração dos esmaltes obtida por microscopia de aquecimento até a temperatura de 1040°C.....	44
Tabela 4.5 – Compilação dos resultados das flechas de curvatura desenvolvidas durante o aquecimento, porcentagens de retração e diferença de retração dos engobes e esmaltes em relação ao suporte.....	54
Tabela 4.6 – Compilação dos resultados das flechas de curvatura desenvolvidas durante o resfriamento, CETs e diferença de CETs dos engobes e esmaltes em relação ao suporte.	55

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 – Principais produtores e consumidores mundiais de placas cerâmicas de revestimentos. Produção em milhões de m ² (Fonte: ANFACER). 1	1
Figura 1.2 – Produção brasileira de revestimentos cerâmicos através das tecnologias via úmida e via seca no período de 2009 a 2014 (Fonte: BOSCHI, 2013).....	2
Figura 1.3 – Fluxograma do processo produtivo de placas cerâmicas para revestimento por via úmida e via seca (Fonte: MOTTA, 2001).	3
Figura 1.4 – Polo de Santa Gertrudes: perímetro de abrangência e distribuição das principais unidades produtivas (Fonte: JUNIOR, 2013).	4
Figura 2.1 – Exemplo da correção da superfície proporcionada pela camada de engobe (Fonte: VERDUCH, 1966).....	8
Figura 2.2 – Curvatura convexa acima e curvatura côncava abaixo (Fonte: AMORÓS, NEGRE, BELDA, SANCHEZ, 1996).....	9
Figura 2.3 – Defeito gretamento à esquerda e deslocamento à direita.....	10
Figura 2.4 – Curva de queima e os principais eventos (Fonte: LaRC).....	13
Figura 2.5 – Curva de expansão térmica de um vidrado homogêneo (Fonte: AMORÓS, J.L; BLASCO, A; CARCELLER, J.V; SANZ, V; 1997).	16
Figura 2.6 – Curva de expansão térmica de um suporte cerâmico (Fonte: AMORÓS, J.L; BLASCO, A; CARCELLER, J.V; SANZ, V; 1997).	17
Figura 2.7 – Determinação experimental da diferença de contração entre o vidrado e suporte (Fonte: AMORÓS, J.L; BLASCO, A; CARCELLER, J.V; SANZ, V; 1997).....	18
Figura 2.8 – Evolução da curvatura e da tensão esmalte-suporte durante o resfriamento da peça no forno. A contração do suporte é menor que a do vidrado (Fonte: AMORÓS, J.L; NEGRE, F; BELDA, A; SÁNCHEZ, E, 1996)..	19
Figura 2.9 – Evolução da curvatura e da tensão esmalte-suporte durante o resfriamento da peça no forno. A contração do suporte é maior que a do vidrado (Fonte: AMORÓS, J.L; NEGRE, F; BELDA, A; SÁNCHEZ, E, 1996)..	20
Figura 2.10 – Flecha de curvatura de peças côncavas e convexas (Fonte: AMORÓS, J.L; NEGRE, F; BELDA, A; SÁNCHEZ, E, 1996).....	21

Figura 2.11 – Curva de gressificação.	23
Figura 2.12 – Sistema de captura do microscópio óptico de aquecimento (adaptado do manual do fabricante – EXPERT SYSTEM SOLUTIONS – Misura® HSM FLEX).	24
Figura 2.13 – Resultado da análise microscópica de aquecimento de quatro materiais diferentes.	25
Figura 2.14 – Sistema de captura do flexímetro óptico (adaptado do manual do fabricante – EXPERT SYSTEM SOLUTIONS – Misura® HSM FLEX).	26
Figura 2.15 – Resultado da flexometria ótica de um suporte BIIb típica da região de Santa Gertrudes.	28
Figura 2.16 – Curva de queima com indicação da influência das propriedades de densificação e dilatação do suporte, engobe e esmalte nas curvaturas desenvolvidas ao longo do tempo.	30
Figura 4.1 – Curva de gressificação do suporte.	37
Figura 4.2 – Curva dilatométrica do suporte.	38
Figura 4.3 – Distribuição de tamanhos de partículas dos engobes.	39
Figura 4.4 – Curvas dilatométricas dos engobes.	40
Figura 4.5 – Resultados da microscopia de aquecimento dos engobes.	41
Figura 4.6 – Microscopia de aquecimento dos engobes.	42
Figura 4.7 – Distribuição de tamanhos de partículas dos esmaltes.	42
Figura 4.8 – Curvas dilatométricas dos esmaltes.	43
Figura 4.9 – Microscopia de aquecimento dos esmaltes.	44
Figura 4.10 – Microscopia de aquecimento dos esmaltes.	45
Figura 4.11 – Flexometria do suporte individualmente.	46
Figura 4.12 – Flexometria do suporte individualmente e combinada com os quatro engobes.	47
Figura 4.13 – Flexometria do suporte individualmente e combinado com os quatro engobes considerando o mesmo estado de deformação a partir do resfriamento.	49
Figura 4.14 – Flexometria do suporte individualmente e combinado com os quatro esmaltes.	50

Figura 4.15 – Flexometria do suporte individualmente e combinado com os quatro esmaltes.....	51
Figura 4.16 – Flexometria do suporte individualmente e combinado com os quatro esmaltes.....	52
Figura 4.17 – Flexometria do suporte individualmente e combinado com os quatro esmaltes considerando o mesmo estado de deformação a partir do resfriamento.	53

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANFACER	Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica
ASPACER	Associação Paulista das Cerâmicas de Revestimentos
BIlb	Tipologia de placa cerâmica para revestimento conformada por prensagem com classe de absorção de água entre 6 e 10% e MRF
CET	Coefficiente de expansão térmica
CETs	Coefficientes de expansão térmica
c_s	Comprimento do suporte
c_v	Comprimento do vidrado
D	Flecha de curvatura. Equação de TIMOSHENKO (4)
DA	Alto coeficiente de expansão térmica
DAF	Engobe com alto coeficiente de expansão térmica e fundente
DAR	Engobe com alto coeficiente de expansão térmica e refratário
DB	Baixo coeficiente de expansão térmica
DBF	Engobe com baixo coeficiente de expansão térmica e fundente
DBR	Engobe com baixo coeficiente de expansão térmica e refratário
DTP	Distribuição de tamanhos de partículas
DTPs	Distribuições de tamanhos de partículas
E_s	Módulo de elasticidade do suporte
E_v	Módulo de elasticidade do vidrado
e_s	Espessura do suporte
e_v	Espessura do vidrado
EDA	Esmalte com alto coeficiente de expansão térmica
EDAF	Esmalte com alto coeficiente de expansão térmica e fundente
EDAR	Esmalte com alto coeficiente de expansão térmica e refratário

EDB	Esmalte com baixo coeficiente de expansão térmica
EDBF	Esmalte com baixo coeficiente de expansão térmica e fundente
EDBR	Esmalte com baixo coeficiente de expansão térmica e refratário
g/cm^3	Unidade de medida de densidade. Gramas por centímetros cúbicos
h	Espessura da placa
Kgf/cm^2	Unidade de medida de pressão específica. Quilogramas força por centímetro quadrado
K_R	Variável dependente das espessuras e módulos de elasticidade do suporte e do vidrado
IP	Índice de piroplasticidade
L	Comprimento da placa
l_0	Comprimento inicial
m	Variável dependente das espessuras do vidrado e do suporte ($m=e_v/e_s$)
mm	Unidade de medida de longitude. Milímetro
m^2	Unidade de medida de superfície. Metro quadrado
n	Variável dependente dos módulos de elasticidade do vidrado e do suporte ($n=E_v/E_s$)
NBR	Norma Brasileira
S	Flecha de curvatura. Equação de determinação do índice de piroplasticidade (IP)
T	Temperatura
T_a	Temperatura de acoplamento
T_{amb}	Temperatura ambiente
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_r	Temperatura de amolecimento
T_s	Limite máximo do intervalo de relaxação (Figura 2.5)
T_{ss}	Ponto de diminuição da tangente até atingir T_r (Figura 2.5)
T_1	Limite mínimo do intervalo de relaxação (Figura 2.5)

α	Coeficiente de expansão térmica linear
Δc	Varição de comprimento
Δl	Varição de comprimento
ΔT	Varição de temperatura
μm	Unidade de medida de longitude. Micrometros
σ_c	Tensão de compressão
σ_t	Tensão de tração
$^{\circ}C$	Graus Celsius
$^{\circ}C^{-1}$	Unidade de medida de coeficiente de expansão térmica. Graus Celsius elevado a menos um
$\neq S$	Diferença da flecha de curvatura
%	Porcentagem

1 INTRODUÇÃO

A indústria brasileira de placas cerâmicas para revestimentos destaca-se no cenário mundial como segunda maior produtora e o Brasil como segundo maior consumidor, de acordo com os dados estatísticos da ANFACER – Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica [1], apresentados na figura 1.1.

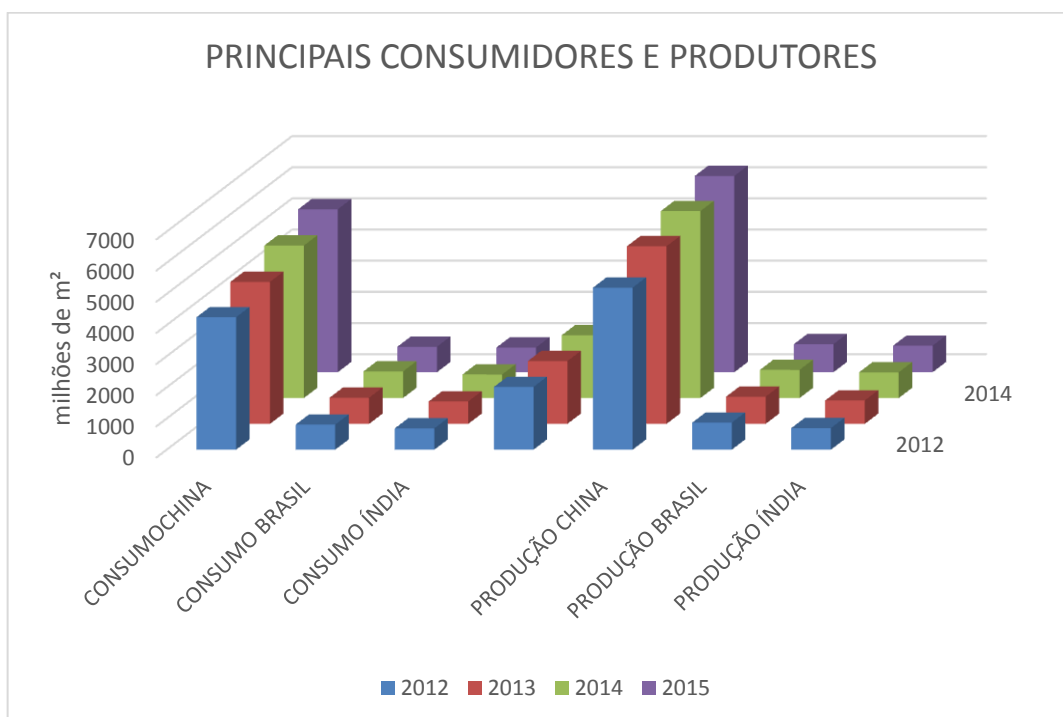


Figura 1.1 – Principais produtores e consumidores mundiais de placas cerâmicas de revestimentos. Produção em milhões de m² (Fonte: ANFACER).

A produção de placas cerâmicas para revestimento divide-se entre duas tecnologias diferentes de preparação de massas, denominadas via seca e via úmida. Segundo a ANFACER, estima-se que, atualmente, aproximadamente 73% da produção nacional consistem em produtos produzidos por via seca e somente 27% por via úmida. Na figura 1.2 pode-se observar a expressividade da evolução da produção de revestimentos cerâmicos pela tecnologia de preparação de massas via seca no período de 2009 a 2014, enquanto que a produção por via úmida apresenta-se praticamente linear [2]. Com isso pode se

concluir que o aumento da capacidade produtiva brasileira a partir de 2009 deve-se praticamente a evolução da via seca.

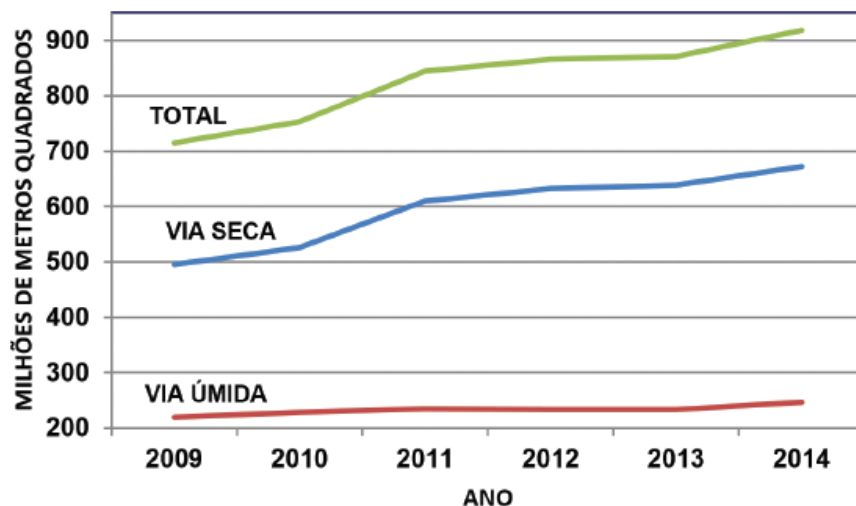


Figura 1.2 – Produção brasileira de revestimentos cerâmicos através das tecnologias via úmida e via seca no período de 2009 a 2014 (Fonte: BOSCHI, 2013).

A preparação de massas por via seca consiste na moagem das matérias-primas a seco e posterior granulação por aglomeração por meio da adição de uma pequena quantidade de água, resultando em massas com umidade em torno de 10%. As massas preparadas por via seca são normalmente constituídas apenas por argilas para reduzir a probabilidade de variação da composição devido à falta de intimidade de mistura destas.

A tecnologia de preparação de massas por via úmida consiste na moagem das matérias-primas juntamente com água, formando uma suspensão com aproximadamente 35% de água que posteriormente passa por um processo de granulação por secagem, denominado atomização. Diferentemente da via seca, na via úmida são utilizadas diversas matérias-primas, como argilas, quartzo, feldspatos, talco, entre outras, pois a moagem em moinho de bolas e granulação por atomização garante boa intimidade de mistura e conseqüentemente melhor estabilidade da composição. A figura 1.3 ilustra as duas rotas de preparação de massas e as demais etapas do processo fabricação de placas cerâmicas de revestimento conformadas por prensagem.

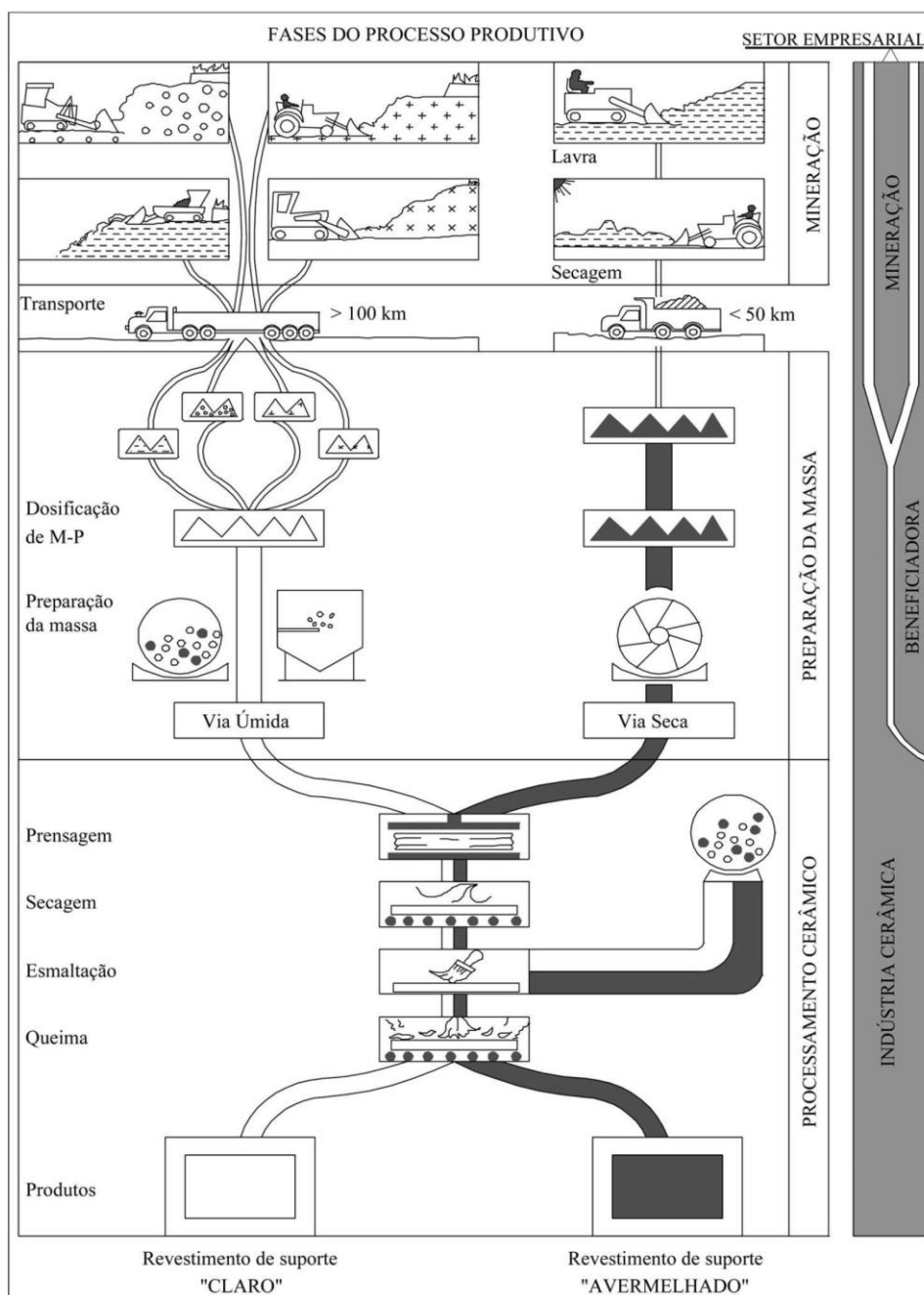


Figura 1.3 – Fluxograma do processo produtivo de placas cerâmicas para revestimento por via úmida e via seca (Fonte: MOTTA, 2001).

A produção por via seca do Brasil apresenta maior concentração no estado de São Paulo, na região de Santa Gertrudes. De acordo com as estatísticas apresentadas pela ASPACER, Associação Paulista das Cerâmicas de Revestimento [3], no ano de 2014 foram produzidos 640,24 milhões de m² de Revestimento [3], no ano de 2014 foram produzidos 640,24 milhões de m² de placas cerâmicas para revestimentos, em média 53,35 milhões de m² por

mês. Comparando com a produção nacional de 903,3 milhões de m² apresentada pela ANFACER, conclui-se que a produção do estado de São Paulo em 2014 correspondeu a aproximadamente 70,88%, que corresponde a aproximadamente 97% a produção nacional por via seca. Essa grande capacidade produtiva se deve principalmente ao recurso mineral existente na região de Santa Gertrudes que se adapta perfeitamente a preparação de massas por via seca [4].

A figura 1.4 apresenta o perímetro de abrangência do pólo cerâmico de Santa Gertrudes, indicando as localidades das indústrias cerâmicas, coloríficos, minas de extração, zona urbana e área de afloramento da formação Corumbataí.

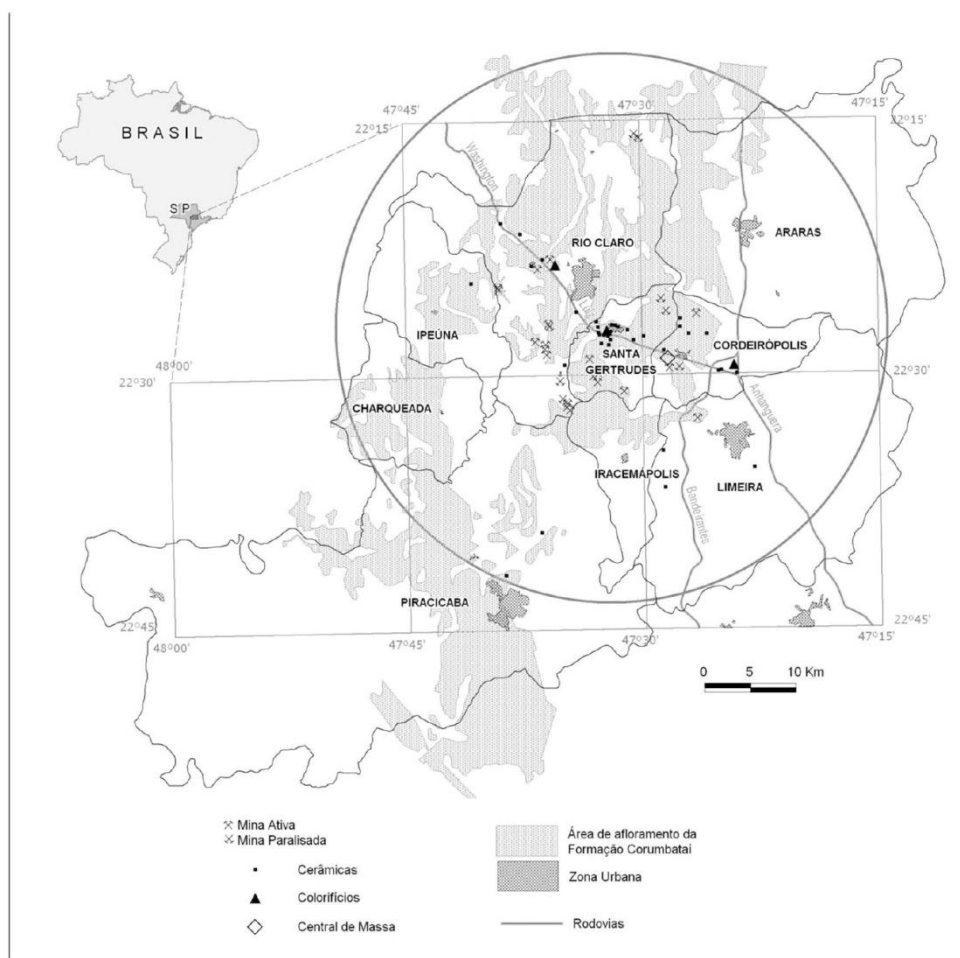


Figura 1.4 – Polo de Santa Gertrudes: perímetro de abrangência e distribuição das principais unidades produtivas (Fonte: JUNIOR, 2013).

As massas dos produtos preparadas por via seca no estado de São Paulo são constituídas basicamente por argilas da formação Corumbataí, encontradas na região de Santa Gertrudes. Estas argilas apresentam alto teor de óxido de ferro que proporcionam ao suporte cerâmico a característica de cor marrom/avermelhada após a queima. Portanto, para produzir placas cerâmicas para revestimentos com a superfície clara, é fundamental a utilização de uma camada de engobe aplicada na superfície da placa antes da camada de esmalte.

1.1 Problema de pesquisa

A principal função do engobe é ocultar a cor do suporte, portanto, deve se apresentar branco após a queima para favorecer a decoração gráfica, ou seja, são fundamentais para as placas cuja coloração do suporte é escura. Cabe ao engobe ainda cumprir as funções de eliminar as imperfeições da placa cerâmica, impedir reações indesejadas do suporte com o esmalte, favorecer o acoplamento do suporte com o esmalte e controlar a curvatura da placa cerâmica após a queima [5,6,7].

Na etapa de queima das placas cerâmicas, o suporte sofre retração de queima em função do fechamento de poros (densificação), enquanto o esmalte se funde e acompanha as retrações [8, 9]. A capacidade do engobe de impedir reações indesejadas entre o suporte e o esmalte, favorecer o acoplamento e regular a curvatura final das placas se deve principalmente às propriedades de fusibilidade e dilatação térmica deste.

A fusibilidade dos engobes pode ser ajustada mediante a variação da proporção entre matérias-primas fundentes e refratárias. A limitação desta variação está em atender outras condições necessárias, como comportamento reológico da suspensão e coeficiente de dilatação térmica do engobe compatíveis com o suporte e esmalte. Diferenças excessivas de retração e dilatação acarretam em um excesso de tensão nas interfaces podendo ocasionar defeitos como empenamento, gretamento e deslocamento.

Atualmente o mercado tem apontado para placas cerâmicas para revestimentos com áreas superficiais cada vez maiores e espessuras cada vez

mais finas [10]. Essas mudanças tendem a aumentar a intensidade da curvatura central das placas [11]. Dada estas informações e considerando que a literatura é escassa sobre o assunto, entende-se que é importante estudar a influência da camada de engobe no desenvolvimento das curvaturas das placas cerâmicas durante e após a queima.

1.2 Objetivos e justificativas

Devido à importância desta camada presente na maioria das placas cerâmicas para revestimentos, o presente trabalho propõe o seguinte objetivo geral: avaliar o desenvolvimento da curvatura central das placas em função das diferenças de fusibilidade e coeficiente de expansão térmica (CET) dos engobes ao longo da queima.

Como objetivos específicos pretende-se:

- Formular e caracterizar as diferentes composições de engobes visando obter as características de fusibilidade e CET desejadas;
- Analisar o desenvolvimento da curvatura das placas com os diferentes engobes durante e após a queima;

Este trabalho pode contribuir com informações que irão facilitar o desenvolvimento de engobes que apresentam capacidade de regular/controlar a curvatura das placas cerâmicas.

O recente cenário da indústria de revestimentos cerâmicos aponta para placas cerâmicas para revestimento com áreas superficiais cada vez maiores e espessuras cada vez mais finas e conseqüentemente a curvatura das placas tendem a se tornar mais evidentes [10]. Como a curvatura é diretamente influenciada pelas diferentes retrações e coeficientes de dilatação térmica do suporte, engobe e esmalte que constituem a placa cerâmica, o engobe, por ser a camada intermediária, deve regular/controlar as curvaturas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

As placas cerâmicas para revestimentos produzidas na região de Santa Gertrudes/SP são constituídas normalmente por três camadas de materiais, o suporte cerâmico (massa), o engobe e o esmalte (inclusive decorações). Durante a queima das placas a diferença entre o comportamento térmico do suporte, engobe e esmalte influenciarão significativamente nas curvaturas desenvolvidas durante e após a queima.

A seguir será apresentada a síntese da bibliografia para fundamentar o trabalho e facilitar o entendimento dos fenômenos envolvidos no problema de pesquisa, assim como as técnicas de análise utilizadas.

2.1 Engobe

Os engobes são materiais cerâmicos compostos de matérias-primas inorgânicas naturais, como argilas, feldspatos, quartzo, caulim, talco, silicato de zircônio e por matérias-primas inorgânicas sintéticas, as fritas [5, 12, 13, 14, 15]. São utilizados há muito tempo para ocultar a cor das massas cerâmicas e favorecer as decorações em diferentes cores em peças de cerâmicas artísticas, telhas e revestimentos. O composto é moído juntamente com água e defloculante em moinhos de bolas resultando em uma suspensão que posteriormente é aplicada na superfície do suporte cerâmico antes da aplicação do esmalte [13, 15]. A aplicação do engobe pode ser realizada pela passagem do suporte por uma cortina contínua promovida por campana ou vela ou ao atravessar por uma pulverização promovida por cabine de discos ou aerografia.

A principal função do engobe é ocultar a cor do suporte cerâmico, portanto, deve se apresentar branco após a queima de modo que favoreça a decoração gráfica, ou seja, produtos cuja coloração do suporte é escura a presença do engobe é fundamental para possibilitar decorações em tons mais claros [5, 14, 15, 16]. Cabe ao engobe ainda cumprir as funções de eliminar as imperfeições da placa cerâmica, impedir reações indesejadas do suporte com o esmalte, favorecer o acoplamento do esmalte com o suporte e controlar a curvatura da placa cerâmica após a queima [5, 6, 7, 9, 14, 16]. A figura 2.1

ilustra as três camadas que normalmente constituem as placas cerâmicas de revestimentos.

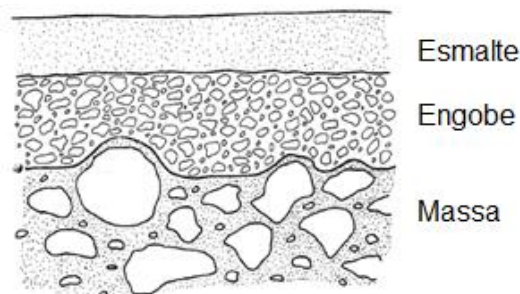


Figura 2.1 – Exemplo da correção da superfície proporcionada pela camada de engobe (Fonte: VERDUCH, 1966).

Para que o engobe cumpra suas funções, são necessárias composições adequadas ao processo e produto que se deseja produzir. A capacidade do engobe de ocultar a cor do suporte deve-se ao conjunto de matérias-primas que após a queima resultam na cor branca, como, argilas cauliniticas, caulins, zirconita, fritas brancas de zircônio e alumina. De acordo com pesquisas, estima-se que as argilas que apresentam cor de queima clara estão cada vez mais escassas no estado de São Paulo, com isso, a coloração dos substratos cerâmicos das placas produzidas nessa região de maneira geral, tendem a escurecer, tornando o engobe cada vez mais indispensável aos produtos [4, 17, 18, 19, 20].

A capacidade de eliminar as imperfeições da superfície se deve praticamente ao método de aplicação e das propriedades reológicas do engobe. O comportamento reológico do engobe enquanto suspensão se deve principalmente à proporção de matérias-primas plásticas, como, argilas, caulins e bentonitas, das matérias-primas não-plásticas, como, quartzo, feldspatos, silicato de zircônio, e dos aditivos, como os defloculantes e ligantes [5, 13, 15]. A determinação do comportamento reológico adequado se deve ao tipo de equipamento utilizado na aplicação dos engobes. O tempo de secagem deve ser controlado de modo que haja interação suficiente entre o suporte, engobe e esmalte para que permaneçam íntegros, suportando as tensões provocadas pelas diferenças de retração destes que ocorrem até o final da queima [12].

Posterior às retrações de secagem, já na etapa de queima, o engobe, assim como o suporte, sofre retração de queima em função do fechamento de poros (densificação) [5, 14, 16].

O aumento da temperatura de queima tem maior efeito sobre a densificação do que o aumento do patamar de queima e os principais mecanismos que controlam a sinterização dos engobes são: reordenamento de partículas, reação solução-precipitação e reação em contorno de grão [16]. A capacidade do engobe de impedir reações indesejadas entre a massa e o esmalte, favorecer o acoplamento e regular a curvatura final das placas deve principalmente às propriedades de fusibilidade e dilatação térmica deste [6, 14, 15, 21].

Na queima, durante o aquecimento, o engobe deve permanecer permeável para favorecer a liberação de gases do suporte. Para isso é necessário ajustar a fusibilidade deste [14]. A fusibilidade dos engobes pode ser ajustada mediante a variação da proporção entre matérias-primas fundentes e refratárias. A limitação desta variação está em atender outras condições necessárias, como comportamento reológico da suspensão e coeficiente de dilatação térmica do engobe compatíveis com o suporte e esmalte. Diferenças excessivas de retração e dilatação entre o suporte, engobe e esmalte acarretam em um excesso de tensão nas interfaces podendo ocasionar o defeito empenamento (curvatura central), curvatura convexa ou côncava [10, 22], conforme ilustra a figura 2.2.

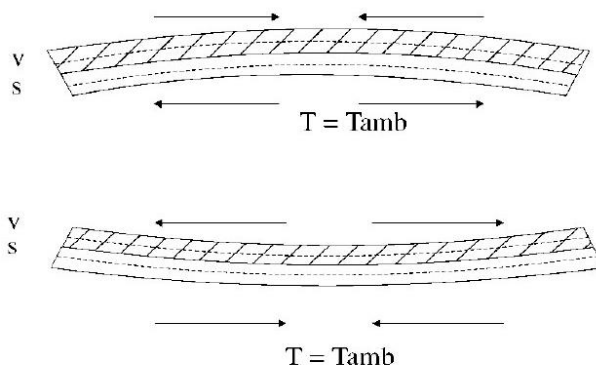


Figura 2.2 – Curvatura convexa acima e curvatura côncava abaixo (Fonte: AMORÓS, NEGRE, BELDA, SANCHEZ, 1996).

Quando a placa cerâmica apresenta empenamento côncavo excessivo durante e/ou após a queima pode ocorrer o defeito gretamento devido à força de tração à qual o esmalte é submetido, e quando a placa cerâmica apresenta empenamento convexo excessivo pode ocorrer o defeito deplacamento/lascamento devido à força de compressão à qual o esmalte é submetido. O deplacamento/lascamento pode estar associado também à baixa interação do esmalte com engobe [7]. Na figura 2.3 estão ilustrados os defeitos de gretamento e deplacamento/lascamento.

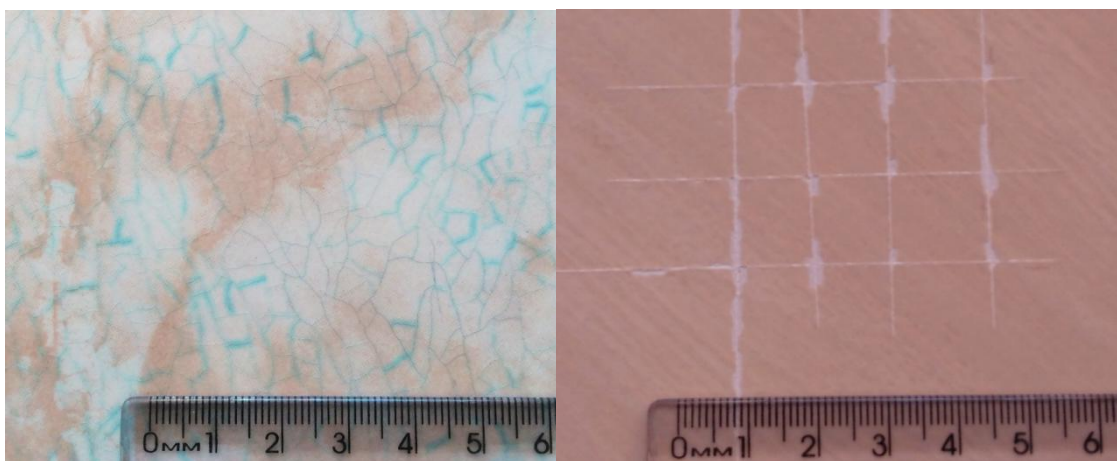


Figura 2.3 – Defeito gretamento à esquerda e deplacamento à direita.

Outra característica abordada sobre o engobe é em relação à capacidade deste de ocultar a alteração de tonalidade da massa quando molhada [23]. Esta alteração de tonalidade, conhecida como mancha d'água pode estar atribuída a diversos aspectos construtivos, como permeabilidade do rejunte, manchas de assentamento, infiltrações e vazamentos de tubulações [24]. A Norma ABNT NBR 15575:2013 - Parte 3 descreve que a variação de tonalidade das placas devido à umidade é permitida, no entanto esta característica deve ser declarada pelo fabricante [25]. Alguns autores questionam a função do engobe de ocultar a mancha d'água, pois ao ocultar a alteração de tonalidade dificulta-se a identificação de um problema construtivo ou a proliferação de micro-organismos [26]. A capacidade da camada de engobe de ocultar a mancha d'água depende da porosidade aberta do engobe após a queima, espessura da camada e transparência da fase vítrea [14, 27]. A

porosidade aberta do engobe e a transparência da fase vítrea são variáveis dependentes da quantidade e de quais matérias-primas fundentes foram utilizadas. As principais matérias-primas fundentes utilizadas nas composições dos engobes são as fritas. Ainda podem ser combinadas matérias-primas como talco e carbonatos de cálcio e magnésio com feldspatos e feldspatóides visando atingir misturas eutéticas [14, 15, 27].

2.2 Esmalte

Os esmaltes/vidrados são materiais cerâmicos compostos por fritas cerâmicas e outras matérias-primas naturais, como caulim, argila, quartzo, etc. O composto é moído juntamente com água e defloculante em moinhos de bolas resultando em uma suspensão que posteriormente é aplicada por cortina contínua ou por pulverização sobre as placas cerâmicas de revestimentos após a aplicação do engobe. Assim como o engobe, a aplicação do esmalte pode ser realizada pela passagem do suporte por uma cortina contínua promovida por campana ou vela ou ao atravessar uma pulverização promovida por cabine de discos ou aerografia. Após a queima o composto do esmalte resulta em uma camada vítrea fortemente ligada ao suporte ou engobe.

Os vidrados são definidos como um material metaestável que após a fusão foi super-resfriado e solidificou-se sem se cristalizar, por isso, a partir de certos aspectos assemelha-se a um líquido super-resfriado, no entanto, quando considera-se seu comportamento mecânico este assemelha-se à um sólido [7, 28]. Os esmaltes cerâmicos possuem na maior parte de seu volume estrutura vítrea/amorfa, portanto, diferente dos sólidos, não apresentam ponto de fusão determinado e sim um intervalo de amolecimento devido as quantidades variáveis de energia para romper os diferentes tipos de ligação que formam a estrutura [7]. Os vidrados homogêneos apresentam uma temperatura chamada de temperatura de transição vítrea (T_g), onde, durante o aquecimento, o vidrado deixa de ser considerado um vidro e passa a ser considerado um líquido super-resfriado, ou seja, abaixo da T_g , a estrutura do vidro não sofre relaxação [7, 28]. Essa temperatura de transição vítrea é indicada por um ponto de intersecção entre dois trechos retilíneos da curva de dilatação térmica do

vidrado e é dependente da taxa de resfriamento à qual o vidrado é submetido na sua fabricação [8]. Os óxidos que formam os esmaltes se dividem entre:

- Formadores de rede;
- Modificadores de rede;
- Estabilizadores de rede.

As proporções destes óxidos definem uma série de propriedades dos vidrados, como: propriedades físico-químicas, propriedades de aplicação e propriedades estéticas. As matérias-primas que compõem os esmaltes são selecionadas de acordo com as propriedades desejadas no produto final e compatibilidade com o processo de fabricação utilizado [7]. As propriedades dos esmaltes que influenciam no acordo massa, engobe e esmalte são:

- Coeficiente de expansão térmica (CET);
- Temperatura de transição vítrea (Tg);
- Temperatura de amolecimento (Tr);
- Temperatura de acoplamento (Ta);
- Módulo de elasticidade;

Para determinar a dilatação térmica, temperaturas de transição vítrea, amolecimento e acoplamento dos esmaltes normalmente são utilizados dilatômetros de contato ou óptico. A dilatação térmica de um esmalte é influenciada pela proporção entre óxidos alcalinos, alcalinos terrosos, opacificantes, dióxido de silício, óxido de alumínio e óxido de boro em sua composição química [7]. O módulo de elasticidade ou módulo de Young consiste no quociente entre a força aplicada por unidade de superfície e deformação que um corpo experimenta. Os fatores que afetam a elasticidade dos esmaltes são [7]:

- Composição química;
- Presença de opacificantes;
- Presença de bolhas gasosas;
- Espessura da camada de esmalte; e
- Condições de queima.

2.3 Curva de queima

A curva de queima consiste em uma representação gráfica da variação do tempo e temperatura ao longo da etapa de queima. Divide-se basicamente em três etapas: pré-aquecimento, patamar de queima e resfriamento. As taxas de aquecimento, tempo de patamar e taxas de resfriamento são ajustadas de acordo as reações de decomposição e transformações de fases [29], conforme ilustra a figura 2.4:

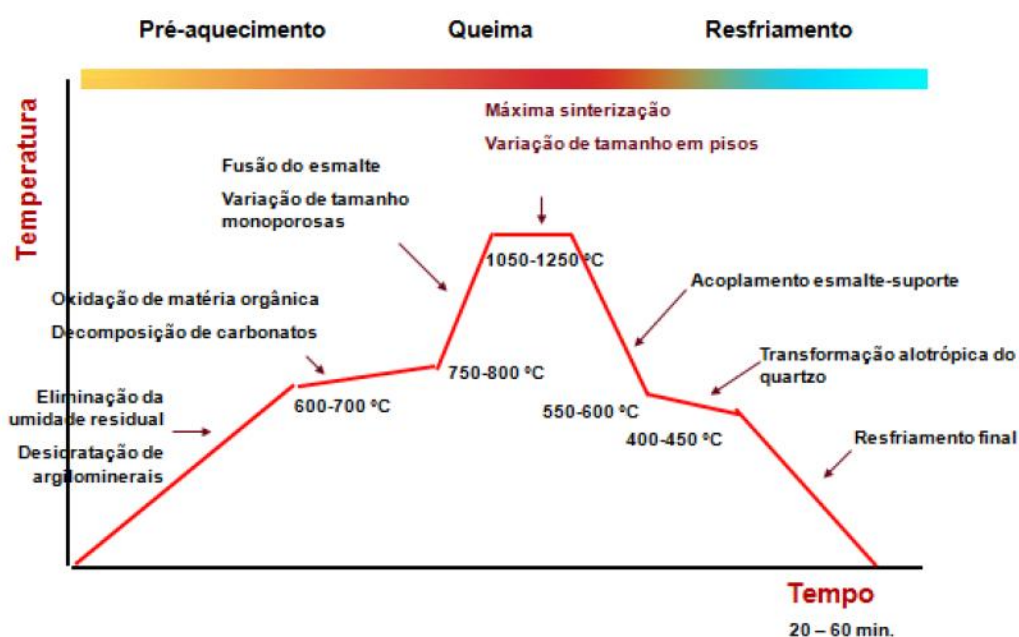


Figura 2.4 – Curva de queima e os principais eventos (Fonte: LaRC).

Durante o aquecimento o esmalte se funde e assume o estado líquido acompanhando as variações de tamanho e forma sofridas pela massa (e engobe) [9]. O tempo de patamar é necessário tanto para fechamento de porosidade da massa quanto para o estiramento do esmalte. Durante o resfriamento a partir da temperatura de acoplamento o esmalte passa a se comportar como um sólido novamente e a diferença de dilatação entre o esmalte e massa proporcionarão curvaturas convexas ou côncavas [8, 9].

Para corrigir ou atenuar as curvaturas das placas produzidas durante e após a queima, em determinadas regiões do forno utiliza-se temperaturas diferentes entre o plano inferior e superior aos rolos refratários que transportam as placas. Para ajustar a curva de queima de um produto é importante ter em

mãos a análise termogravimétrica da massa, para identificar as faixas de temperatura em que ocorrem as decomposições mais significativas, as análises dilatométricas do suporte, engobe e esmalte, para identificar transformações expressivas como à inversão do quartzo e determinar o acoplamento do esmalte no suporte de modo a prever a curvatura final do produto e análise térmica diferencial da massa para identificar as reações endotérmicas e exotérmicas. As reações endotérmicas aumentam o gradiente térmico no interior das placas, enquanto as reações exotérmicas reduzem [29]. As reações que ocorrem durante a queima são dependentes dos componentes presentes e do ciclo térmico. As principais reações que ocorrem estão apresentados na tabela 2.1:

Tabela 2.1 – Principais reações cerâmicas que ocorrem durante a queima (Fonte: IBAÑEZ 1996).

Temperatura	Processo
< 120°C	Perda da água adsorvida.
> 280°C	Decomposição de compostos orgânicos.
> 320°C	Combustão do carbono residual.
> 450°C	Perda da água de constituição dos minerais argilosos. Conversão da caulinita-metacaulinita.
573°C	Mudança estrutural do quartzo de alfa para beta no aquecimento e de beta para alfa no resfriamento.
>600°C	Perda de água de cristalização da montmorilonita.
>700°C	Decomposição dos carbonatos.
900 – 1000°C	Conversão da metacaulinita em espinélioSi-Al e cristobalita (sem fase vítrea).
1050°C	Fusão eutética dos feldspatos.
1100°C – 1200°C	Formação de mulita primária a partir do espinélioAl-Si.
>1200°C	Formação de mulita secundária por recristalização da fase vítrea. Dissolução do quartzo.

2.4 Técnicas de análise

Para determinação dos coeficientes de expansão térmica dos suportes cerâmicos, engobes e esmaltes são utilizados normalmente dilatômetros de contato ou dilatômetros ópticos. Para determinação da fusibilidade do suporte cerâmico e dos engobes normalmente elabora-se a curva de gressificação e para os esmaltes são realizados botões de escorrimento. A microscopia óptica de aquecimento também é utilizada para determinar a fusibilidade dos materiais cerâmicos. O flexímetro óptico de aquecimento é uma técnica utilizada para analisar o desenvolvimento das curvaturas durante a queima.

2.4.1 Coeficiente de expansão térmica

O coeficiente de expansão térmica linear de um material consiste na variação de tamanho linear que este sofre em função da variação de temperatura. O coeficiente de expansão térmica linear (α) é expresso pela equação 1 [8]:

$$\alpha = \left[\frac{\Delta l}{l_0} \right] * \left[\frac{1}{\Delta T} \right] \quad (1)$$

Δl = variação de tamanho

l_0 = tamanho inicial

ΔT = variação de temperatura

O coeficiente de dilatação varia com a temperatura, portanto deve ser sempre apresentado o intervalo de temperatura (ΔT) correspondente ao coeficiente ($\alpha_{(25 - 325)}$). Algumas transformações de fases podem provocar mudanças estruturais e conseqüentemente mudar a inclinação da curva dilatométrica, como por exemplo, a mudança da estrutura do quartzo de α para β que ocorre em torno de 573°C.

Conforme dito anteriormente, os vidrados homogêneos apresentam uma mudança da inclinação na curva dilatométrica definida como temperatura de transição vítrea (T_g). O intervalo de mudança da inclinação da curva é definido como intervalo de relaxação. Este intervalo está representado na figura 2.5 na

curva dilatométrica do vidro entre T_1 e T_s . A partir dessa temperatura o vidro é considerado um líquido de alta viscosidade até que se funde completamente [8]. A figura 2.5 ilustra uma curva dilatométrica de um vidro homogêneo e a figura 2.6 ilustra a curva dilatométrica de um suporte cerâmico.

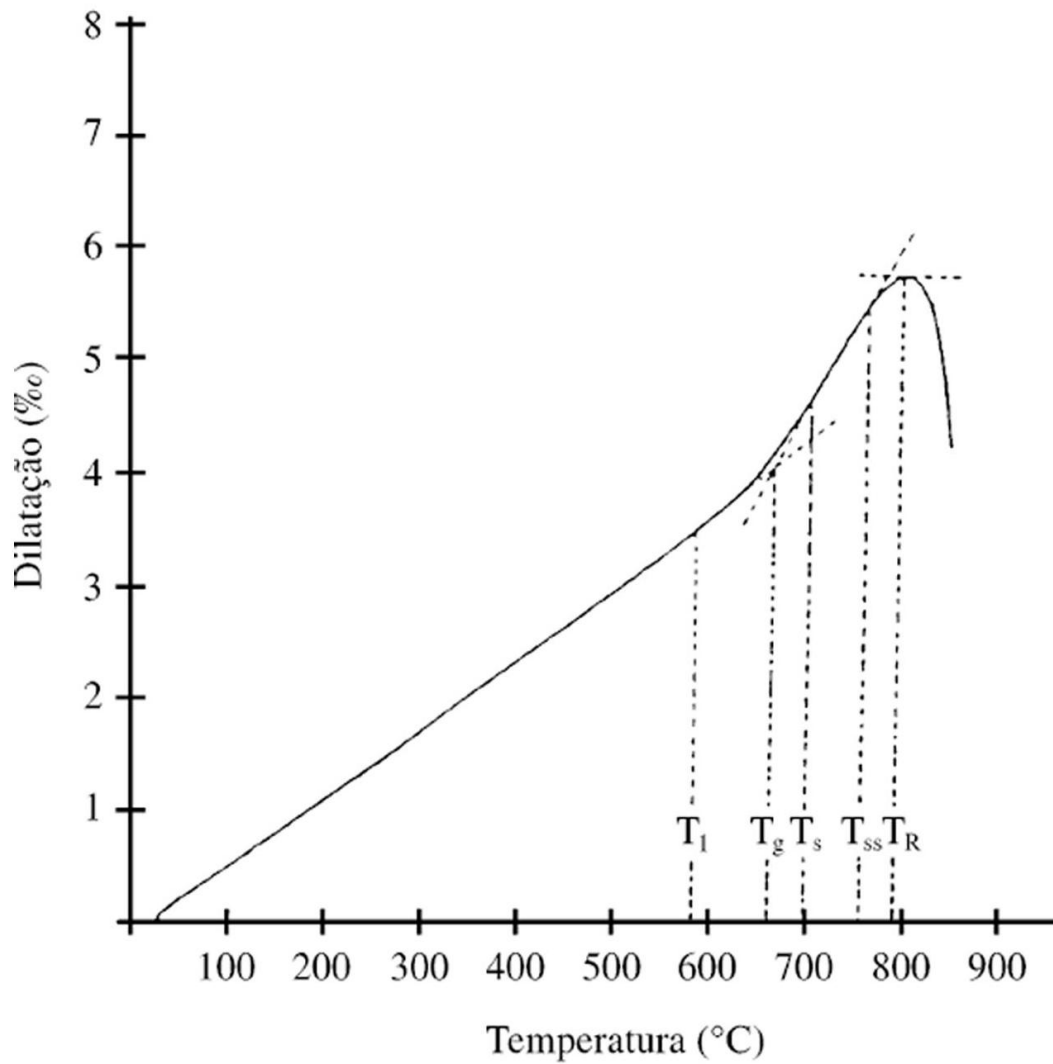


Figura 2.5 – Curva de expansão térmica de um vidro homogêneo (Fonte: AMORÓS, J.L.; BLASCO, A; CARCELLER, J.V; SANZ, V; 1997).

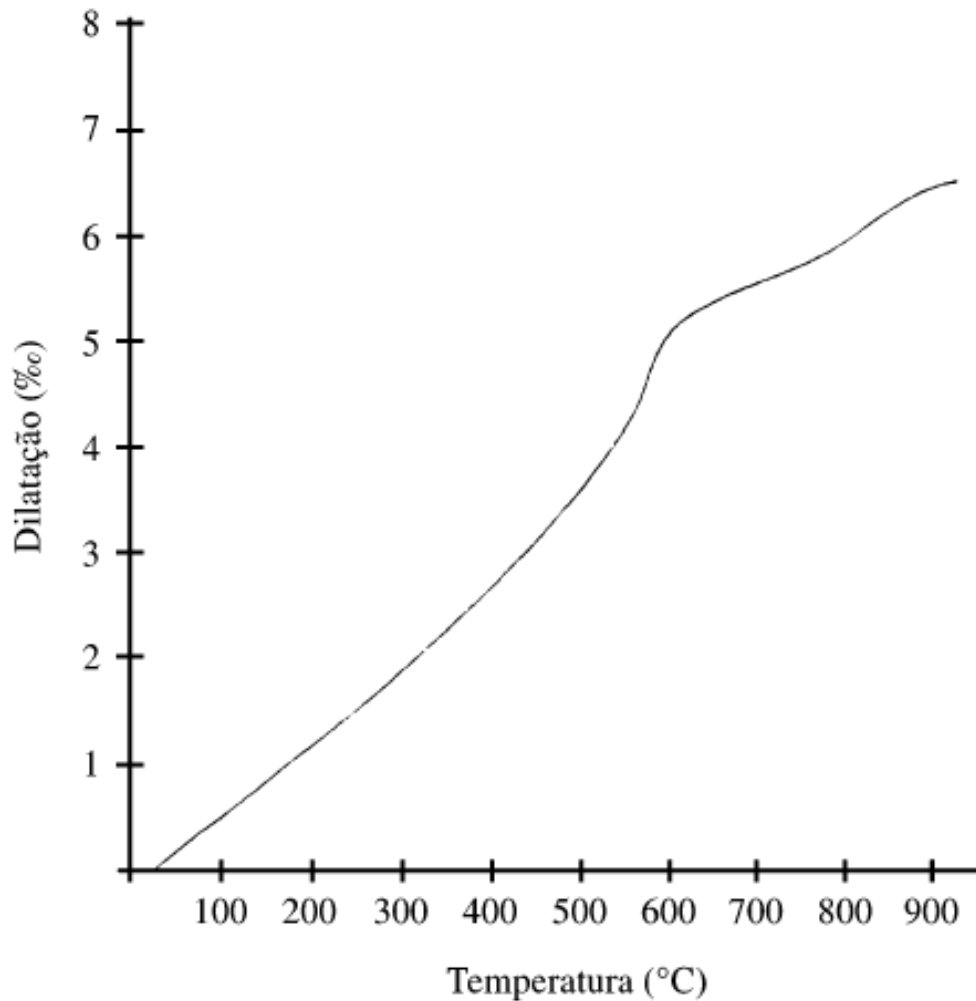


Figura 2.6 – Curva de expansão térmica de um suporte cerâmico (Fonte: AMORÓS, J.L; BLASCO, A; CARCELLER, J.V; SANZ, V; 1997).

- Acordo suporte-esmalte

A temperatura de acoplamento do esmalte no suporte está localizada entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de amolecimento. A aproximação mais correta para a temperatura de acoplamento (T_a) efetivo do vidro consiste na média entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de amolecimento (T_r) determinados por meio de curva de expansão térmica, conforme a equação 2 [8]:

$$T_a = \frac{T_g + T_r}{2}$$

(2)

Para determinar as curvaturas das placas desenvolvidas durante o resfriamento costumam-se sobrepor as curvas dilatométricas do suporte cerâmico e do esmalte, obtidas em ensaios com os materiais já queimados, na temperatura de acoplamento, pois, considera-se que a partir dessa temperatura as diferenças de dilatação provocarão diferenças de contração e conseqüentemente provocará curvaturas côncavas e/ou convexas. A figura 2.7 ilustra a sobreposição da curva dilatométrica de um suporte e um esmalte homogêneo.

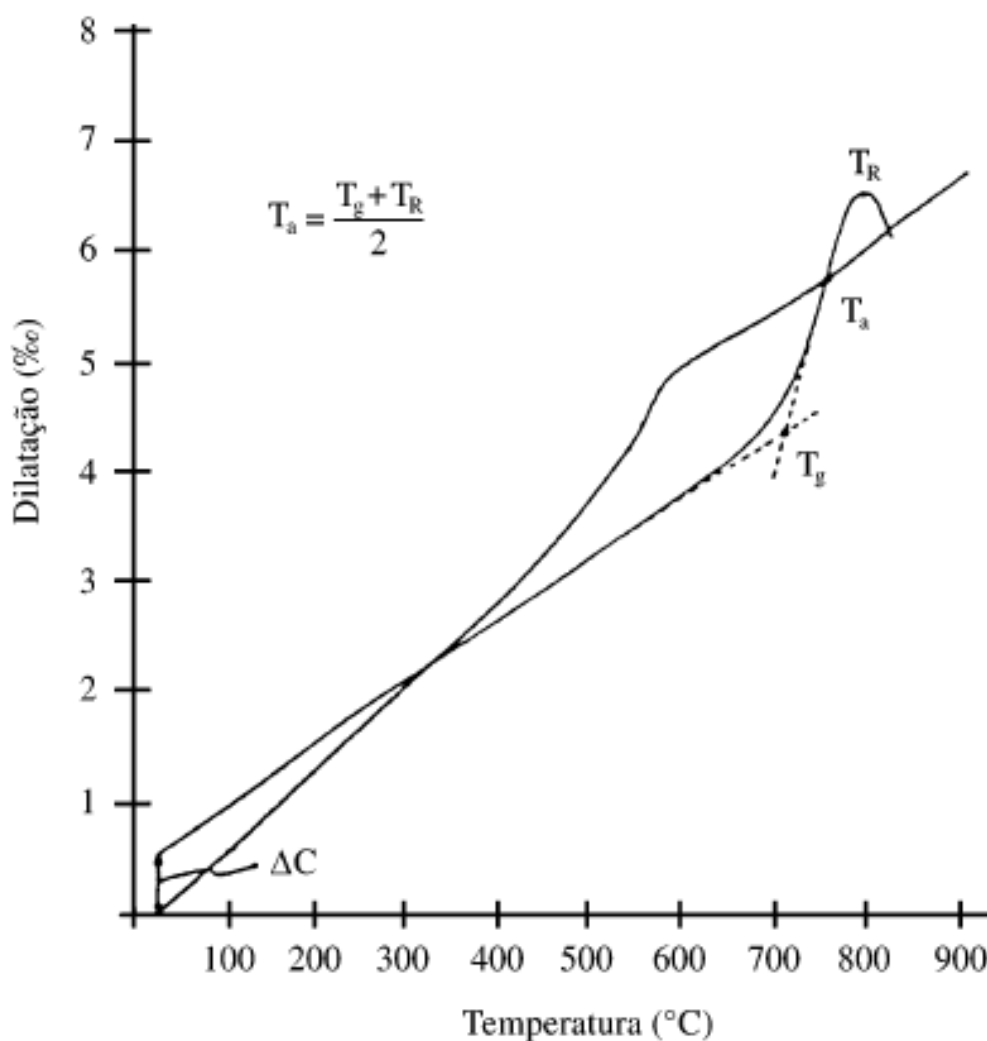


Figura 2.7 – Determinação experimental da diferença de contração entre o vidrado e suporte (Fonte: AMORÓS, J.L; BLASCO, A; CARCELLER, J.V; SANZ, V; 1997).

A curvatura das placas é dada pela diferença de contração do suporte e vidro (Δc), onde, c_v corresponde à contração do vidro e c_s corresponde à contração do suporte [8].

$$\Delta c = c_v - c_s \quad (3).$$

Se a partir da temperatura de acoplamento a contração do esmalte for maior do que a contração do suporte será desenvolvida curvatura côncava e o esmalte estará sob esforço de tração, conforme ilustra a figura 2.8:

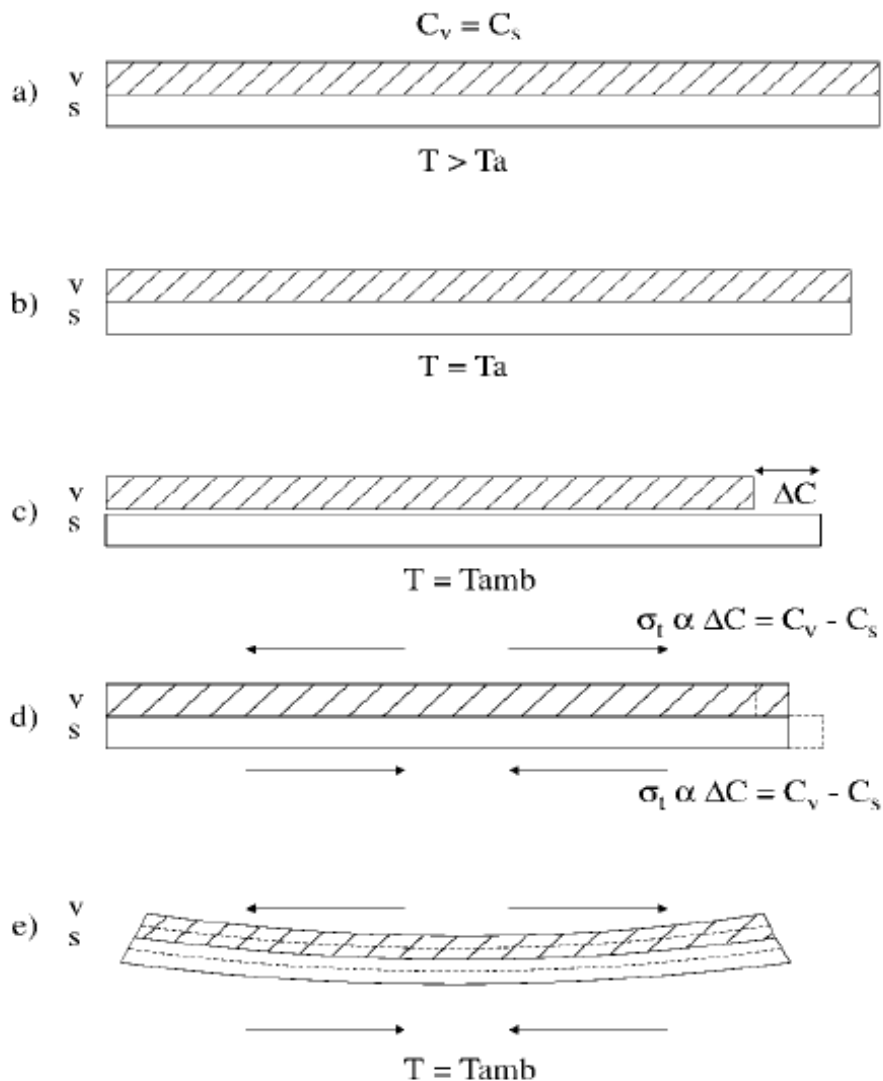


Figura 2.8 – Evolução da curvatura e da tensão esmalte-suporte durante o resfriamento da peça no forno. A contração do suporte é menor que a do vidro (Fonte: AMORÓS, J.L; NEGRE, F; BELDA, A; SÁNCHEZ, E, 1996).

Se a contração do esmalte for menor do que a contração do suporte será desenvolvida curvatura convexa e o esmalte estará sob esforço de compressão, conforme ilustra a figura 2.9:

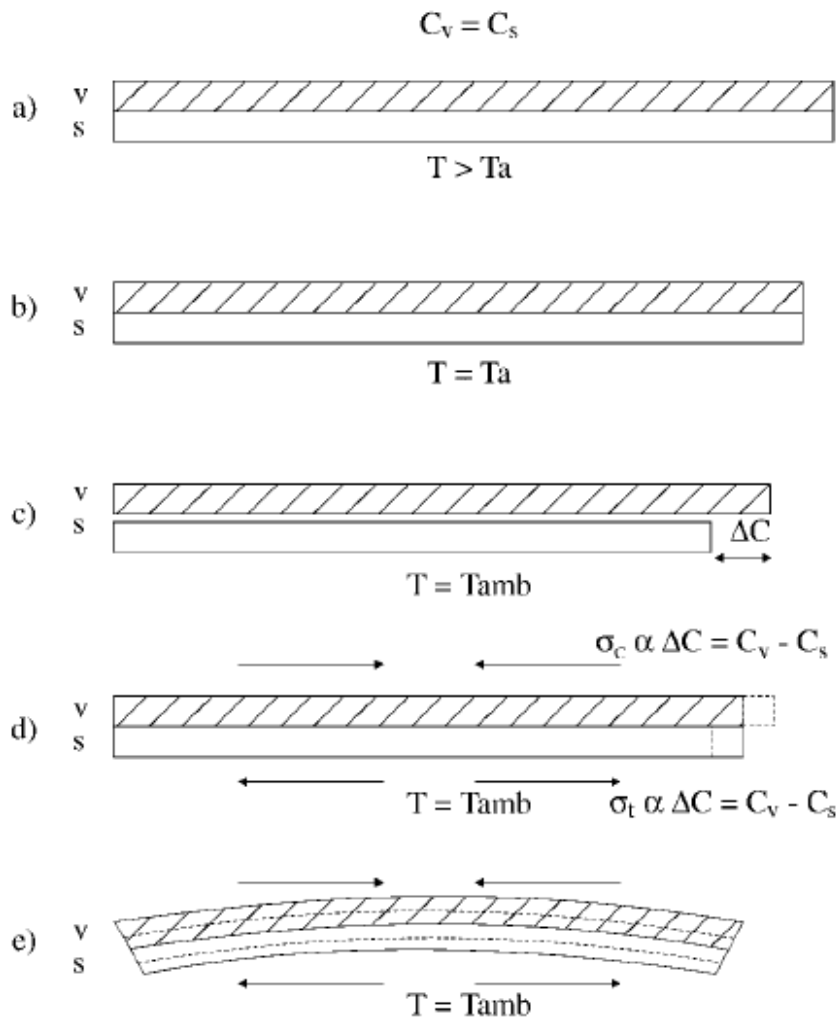
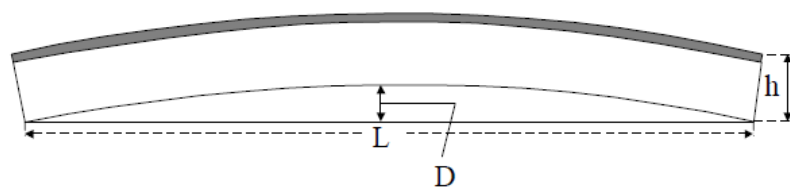
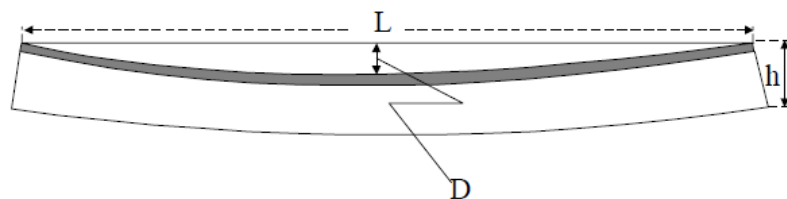


Figura 2.9 – Evolução da curvatura e da tensão esmalte-suporte durante o resfriamento da peça no forno. A contração do suporte é maior que a do vidro (Fonte: AMORÓS, J.L.; NEGRE, F; BELDA, A; SÁNCHEZ, E, 1996).

A intensidade da flecha de curvatura (figura 2.10) é influenciada diretamente pelo comprimento e espessura da placa, espessura e módulos de elasticidade do suporte e do vidro. A curvatura côncava é comumente chamada de empeno negativo e a curvatura convexa de empeno positivo.



a) Curvatura convexa. $D > 0$



b) Curvatura côncava. $D > 0$

Figura 2.10 – Flecha de curvatura de peças côncavas e convexas (Fonte: AMORÓS, J.L; NEGRE, F; BELDA, A; SÁNCHEZ, E, 1996).

A equação 4 consiste na determinação da flecha de curvatura que corresponde à distância do centro da peça até a reta que liga as duas pontas da placa (figura 2.10).

$$D = \frac{1}{8} \frac{L^2}{h} K_R \Delta c \quad (4)$$

D = flecha de curvatura;

L = comprimento da peça;

h = espessura da peça.

K_R = variável dependente das espessuras e módulos de elasticidade da massa e vidro, conforme equações 5, 6 e 7:

$$K_R = \frac{6(m+1)^2 mn}{m^4 n^2 + 4m^3 n + 6m^2 n + 4mn + 1} \quad (5)$$

$$m = e_v / e_s \quad (6)$$

e_v = espessura do vidro;

e_s = espessura do suporte.

$$n = \frac{E_V}{E_S} \quad (7)$$

E_V = módulo de elasticidade do vidro;

E_S = módulo de elasticidade do suporte.

Os módulos de elasticidade do vidro e do suporte são dependentes da composição química, da porcentagem e distribuição das fases e da microestrutura do material [30].

Para evitar defeitos de gretamento, normalmente utilizam-se esmaltes com coeficiente de expansão térmica menor do que da massa para obter leve curvatura convexa, pois os esmaltes têm de 15 a 20 vezes maior resistência à compressão em relação à tração [7].

2.4.2 Curva de gressificação

A curva de gressificação consiste na representação gráfica da variação da porosidade aberta e retração linear de queima de um produto em função do aumento da temperatura de queima. Para determinar a porosidade aberta após a queima do produto é realizado o ensaio de determinação da porcentagem de absorção de água e para determinar a retração linear de queima utiliza-se o comprimento da placa antes e depois da queima [31].

Com a curva de gressificação de um produto é possível determinar os limites de temperatura máximos e mínimos para atingir os parâmetros de porcentagem de água estabelecidos na norma ABNT NBR 13817:1997 para determinada classe de produto, assim como determinar o tamanho final do produto em função da porcentagem de retração [32]. O ensaio de determinação da porcentagem de absorção de água é normatizado pela ABNT NBR 13818:1997 anexo B [33]. A figura 2.11 ilustra uma curva de gressificação.

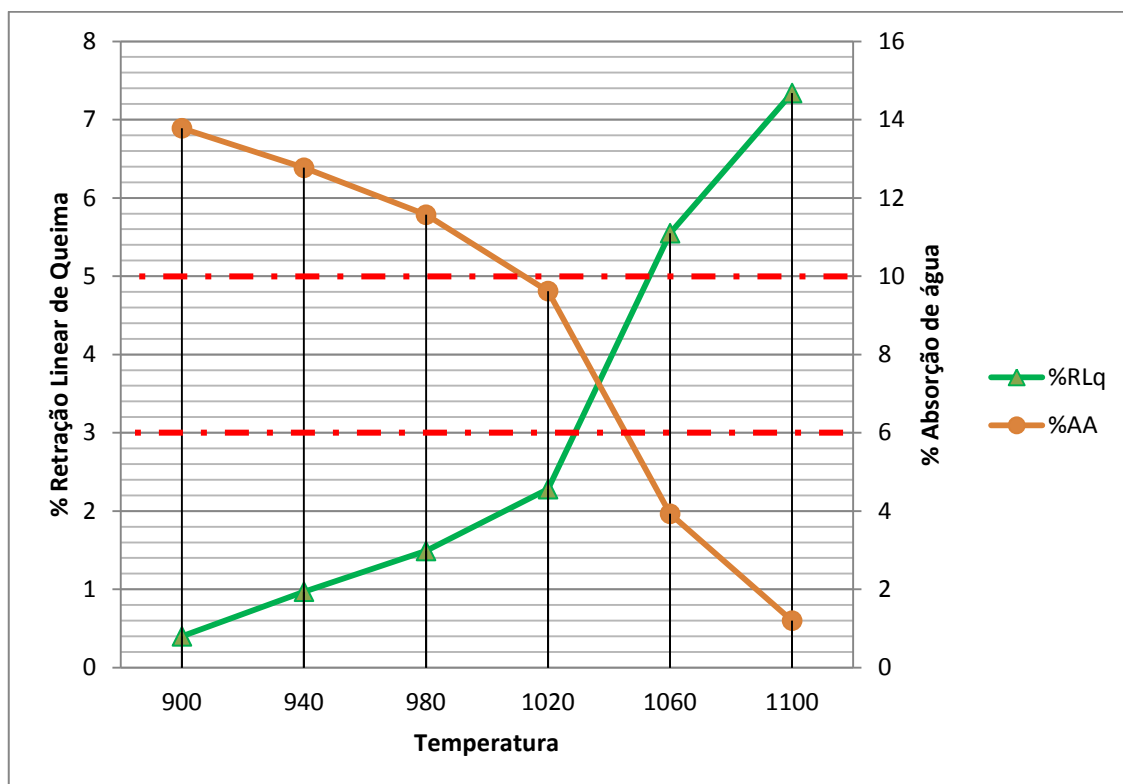


Figura 2.11 – Curva de gressificação.

Com a curva de gressificação também é possível avaliar a fusibilidade dos engobes, visto que o comportamento térmico destes se assemelha ao dos suportes cerâmicos [9, 10].

2.4.3 Microscopia óptica de aquecimento

A microscopia óptica de aquecimento é uma técnica de análise da fusibilidade dos materiais por meio das variações da forma que estes sofrem em função do aumento da temperatura [34]. Por meio de um sistema óptico, a sombra da amostra, com diâmetro de 2 mm e 2,8 mm de altura, apoiada sobre um placa refratária de alumina é monitorada durante o ciclo térmico programado registrando as deformações sofridas por esta, conforme ilustra a figura 2.12.

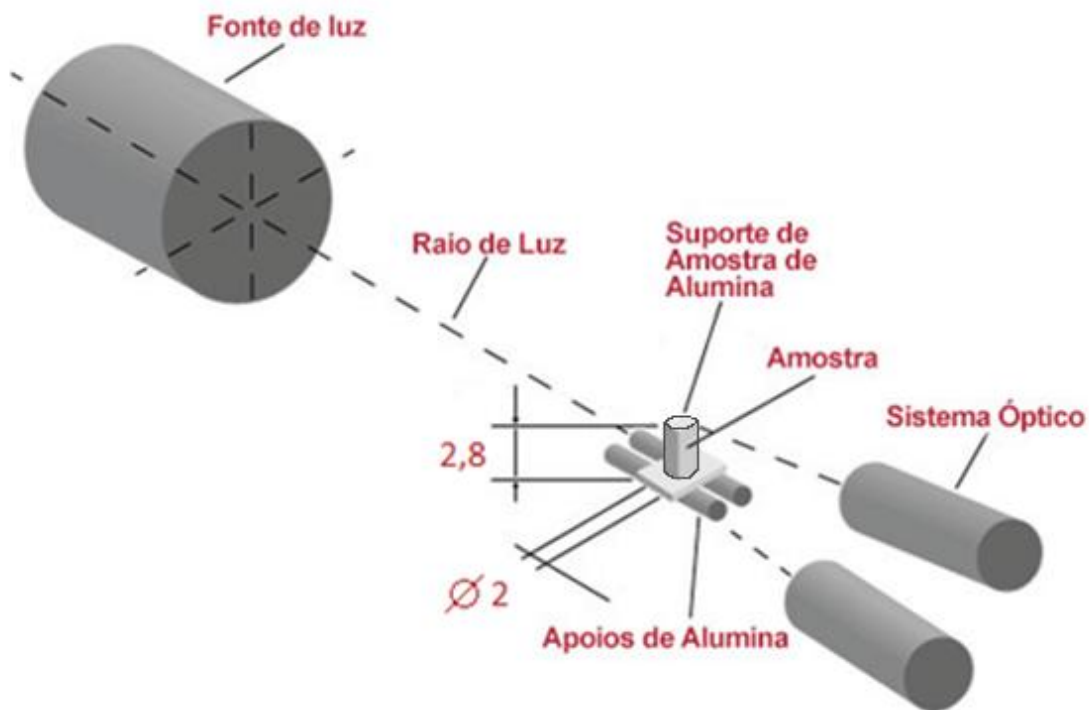
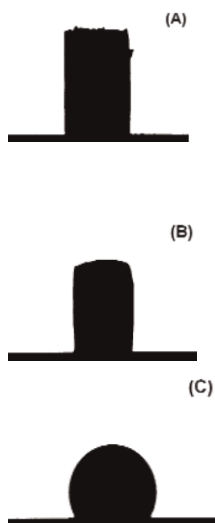


Figura 2.12 – Sistema de captura do microscópio óptico de aquecimento (adaptado do manual do fabricante – EXPERT SYSTEM SOLUTIONS – Misura® HSM FLEX).

As variações de forma que o equipamento registra são denominadas temperatura de sinterização, amolecimento, esfera, meia esfera e fusão, conforme apresentado a seguir.



- **Temperatura de sinterização:** é registrada quando a amostra apresenta apenas 95% do tamanho inicial;
- **Temperatura de amolecimento:** é registrada quando é identificado o arredondamento dos cantos da amostra;
- **Temperatura de formação da esfera:** é registrada quando a altura da amostra é igual à largura;



- **Temperatura de formação da meia esfera:** é registrada quando a altura da amostra é metade da largura;



- **Temperatura de fusão:** é registrada quando a altura da amostra é um terço da largura.

A figura 2.13 ilustra o gráfico resultante da análise de quatro materiais diferentes. No eixo vertical está representada a porcentagem da altura inicial e no eixo horizontal a temperatura.

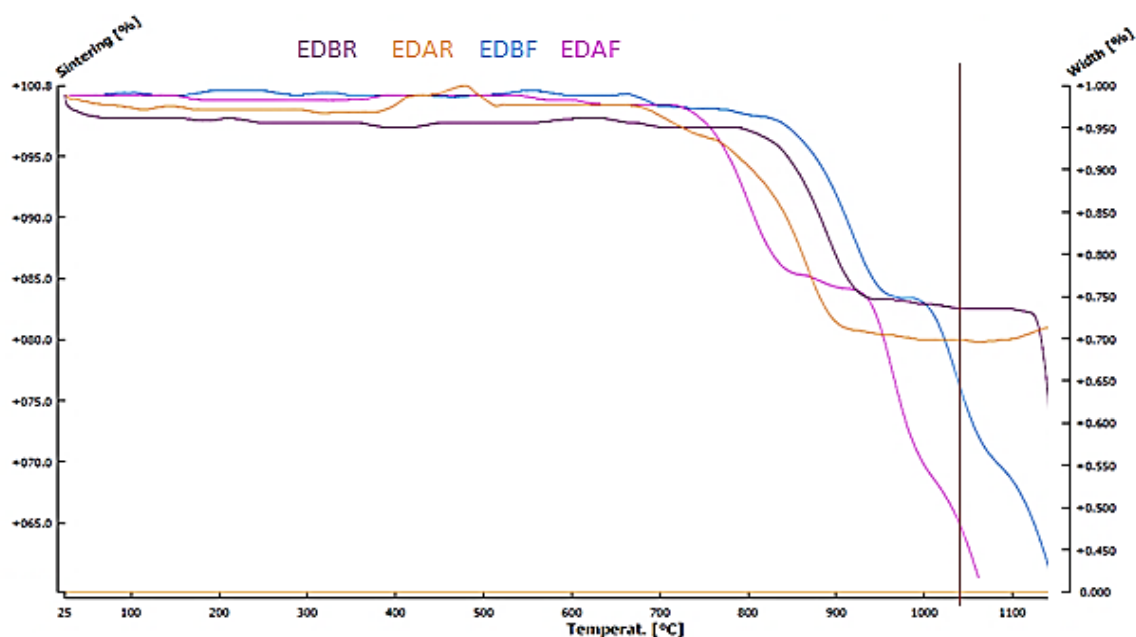


Figura 2.13 – Resultado da análise microscópica de aquecimento de quatro materiais diferentes.

É possível perceber que os materiais apresentam fusibilidades distintas em diferentes temperaturas.

2.4.4 Flexometria óptica

A flexometria óptica é uma técnica de análise das curvaturas desenvolvidas durante a queima. Por meio de um sistema óptico a sombra da

amostra com dimensões de 85 mm de comprimento, 5 mm de largura e 5 mm de espessura apoiada sobre dois suportes cilíndricos de alumina à uma distância de 70 mm é monitorada durante o ciclo térmico programado registrando as deformações sofridas por esta [35], conforme ilustra a figura 2.14.

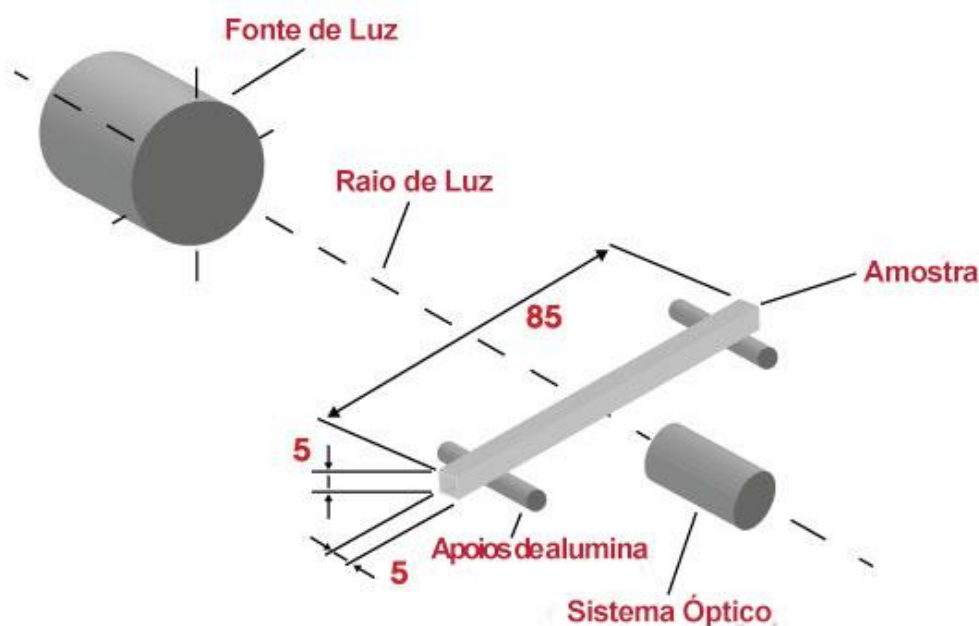


Figura 2.14 – Sistema de captura do flexímetro óptico(adaptado do manual do fabricante – EXPERT SYSTEM SOLUTIONS – Misura® HSM FLEX).

Esta técnica permite avaliar o estado de tensão entre as diferentes camadas que formam um produto, como por exemplo, uma cerâmica esmaltada. Além disso, é possível também analisar a deformação pirolástica das massas.

- Gretamento:

O gretamento consiste em trincas muito finas no esmalte e ocorre quando a placa está com empenamento côncavo excessivo, pois o esmalte estará sob tensão de tração. A norma ABNT NBR 13818:1997- anexo F determina o procedimento de ensaio para determinação da resistência ao gretamento [33].

O flexímetro óptico permite observar as curvaturas desenvolvidas durante o ciclo térmico podendo assim observar o estado de tensão entre as diferentes camadas que constituem o produto [35].

- Deformação piropoplástica:

A deformação piropoplástica consiste nas deformações sofridas por um suporte em função do volume e viscosidade das fases líquidas formadas em seu interior durante a queima.

Para determinar a magnitude da deformação piropoplástica de um produto utiliza-se o índice de piropoplástico (IP). Para determinar o índice de piropoplástico mede-se a flecha de curvatura de um corpo de prova queimado apoiado sobre dois suportes a uma determinada distância. A equação 8 é utilizada para calcular o índice de piropoplástico [21].

$$IP = \frac{4 * h^2 * S}{3 * L^4} \quad (8)$$

h = espessura do corpo;

S = flecha de curvatura;

L = distância entre os apoios.

O flexímetro óptico permite monitorar a deformação piropoplástica durante o ciclo térmico. Quando a amostra flexiona a ponto de não estar mais no campo de captura do sistema óptico o equipamento desliga automaticamente. A figura 2.15 ilustra um resultado de teste no flexímetro óptico de um suporte até a temperatura de 1042°C seguido do resfriamento.

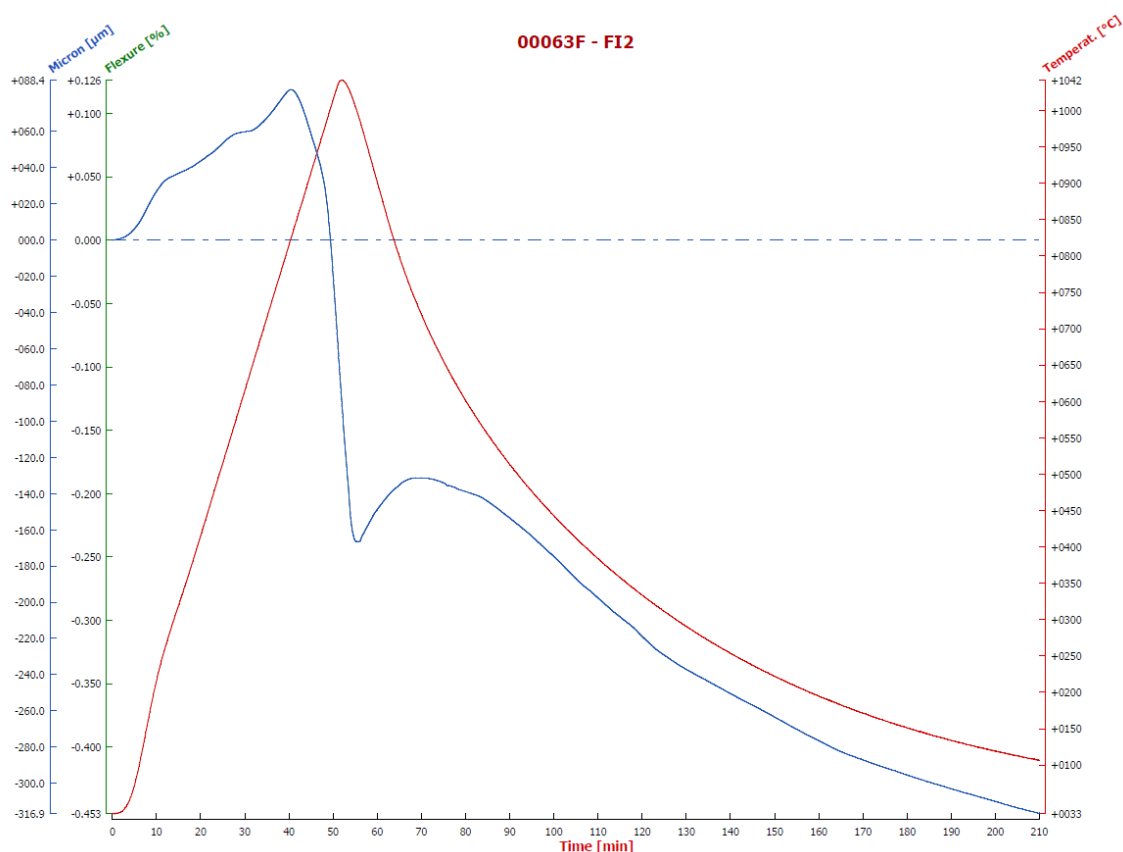


Figura 2.15 – Resultado da flexometria ótica de um suporte BIIb típica da região de Santa Gertrudes.

No eixo y do gráfico (figura 2.15) está representada a temperatura de queima à direita e a esquerda a curvatura em porcentagem e em microns e no eixo x o tempo de queima. Pode-se observar que no início do ensaio o suporte estava plano (acima da linha horizontal tracejada a amostra está convexa e abaixo côncava) e com o aumento da temperatura desenvolveu curvatura convexa até aproximadamente 825°C. Posteriormente em função da formação de fases líquidas e esforço do próprio peso da amostra esta começa a flexionar assumindo curvatura côncava.

2.5 Considerações

As placas cerâmicas produzidas na região de Santa Gertrudes/SP possuem normalmente suportes que após a queima apresentam coloração escura devido ao elevado teor de óxido de ferro na composição química da

principal argila utilizada (Formação Corumbataí). Para favorecer o desenvolvimento de produtos com superfície clara é fundamental a utilização de uma camada entre o suporte e o esmalte denominada engobe.

Apesar de existir uma conceituação muito bem definida em relação ao acordo suporte e esmalte a literatura é escassa em relação à influência da camada de engobe [9]. Conforme apresentado anteriormente, a fusibilidade e dilatação térmica do engobe influenciam diretamente nas curvaturas das placas desenvolvidas durante e após a queima.

Durante o resfriamento as placas irão contrair, portanto, considera-se que a diferença dos coeficientes de expansão térmica do suporte, engobe e esmalte influenciarão nas curvaturas desenvolvidas principalmente nesta etapa da queima.

No aquecimento e patamar de queima as placas retraem em função do fechamento de poros (densificação) enquanto estão dilatando em função do aumento da temperatura. Como o engobe se assemelha a uma massa este também sofre retrações em função do fechamento de poros, enquanto o esmalte se funde e acompanha as variações dimensionais. Portanto, considera-se que a diferença entre as retrações da massa e engobe nestas etapas da queima influenciarão nas curvaturas desenvolvidas, conforme ilustra a figura 2.16.

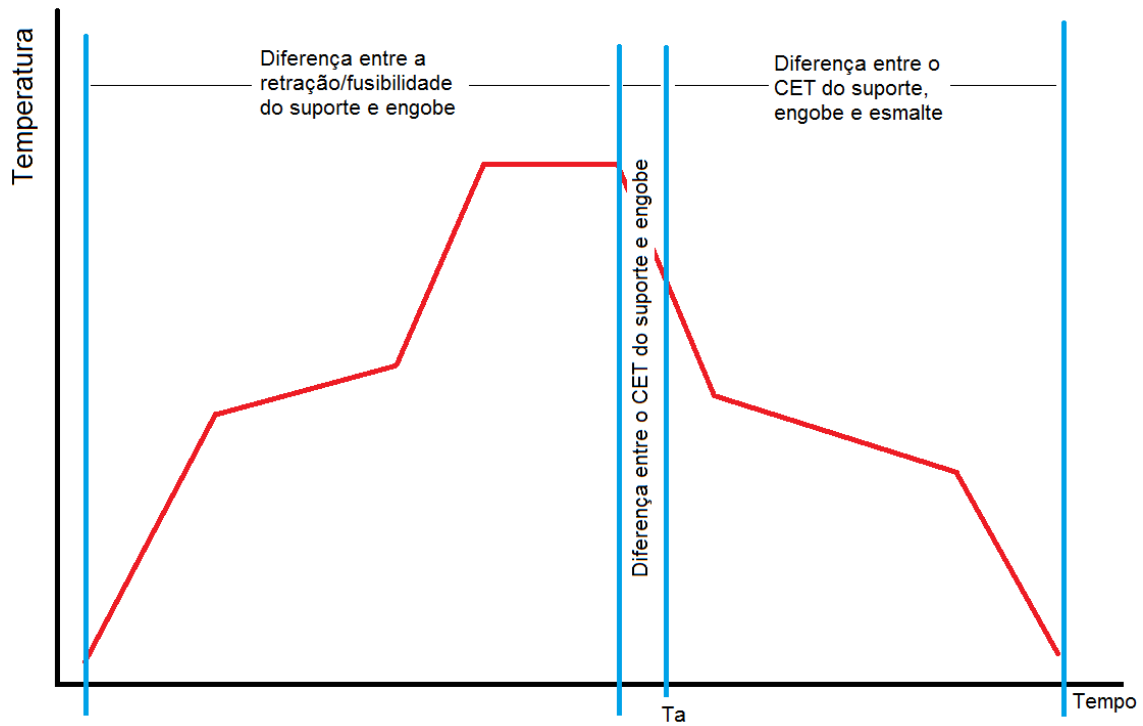


Figura 2.16 – Curva de queima com indicação da influência das propriedades de densificação e dilatação do suporte, engobe e esmalte nas curvaturas desenvolvidas ao longo do tempo.

Com base nas informações apresentadas conclui-se que, por meio do flexímetro óptico é possível avaliar a influência da diferença da fusibilidade e dilatação térmica entre os engobes, esmaltes e suporte no desenvolvimento das curvaturas durante e após a queima.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para realização do trabalho foi utilizada a massa de uma indústria cerâmica da região de Santa Gertrudes, composta por argilas da formação Corumbataí, preparada industrialmente pelo processo via seca e utilizada para fabricação de placas cerâmicas para revestimentos da tipologia B11b.

Em seguida foram formulados e caracterizados diferentes engobes com diferentes características de fusibilidade e CET. No total foram formulados quatro engobes visando obter as seguintes características:

1. CET Alto e Fundente (DAF);
2. CET Baixo e fundente (DBF);
3. CET Alto e Refratário (DAR);
4. CET Baixo e Refratário (DBR).

As composições de engobes utilizadas foram baseadas na referência bibliográfica [9] que apresentou o desenvolvimento de engobes por meio do método de planejamento de experimentos. As composições estão apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composições dos engobes em porcentagem de matérias-primas.

Matérias-primas	$\alpha_{(25-325)}$	DBF	DBR	DAF	DAR
Argila caulinítica	83,7	3,0%			
Argila plástica	40,1	17,0 %	30,0%	15,0%	16,0%
Alumina	59,0		10,0%		
Talco	107,0			5,0%	3,0%
Quartzo	134,0		13,0%	30,0%	45,0%
Zirconita	36,0	6,0%	6,0%		6,0%
Feldspato ortoclásio	43,0	43,0%	15,0%		10,0%
Frita 3202 de alto CET	88,4			30,0%	20,0%
Frita 231 de alto CET	92,6			20,0%	
Frita branca de baixo CET	62,1	31,0%	26,0%		
TOTAL	-	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%

Nas composições dos engobes denominados de baixo CET foram utilizadas combinações de matérias-primas que após a queima resultam em fases com baixo CET e nas composições dos engobes denominados de alto CET foram utilizadas combinações de matérias-primas que após a queima resultam em fases com alto CET. Para as composições dos engobes denominados fundentes, foram utilizadas combinações de matérias-primas que apresentam alta fusibilidade e para as composições dos engobes denominados refratários foram utilizadas combinações de matérias-primas que apresentam alta refratariedade.

Para obtenção dos engobes com alto CET foi utilizado um teor maior de quartzo, visto que o quartzo cristalino tem alto CET, e de fritas com alto CET e para obtenção de engobes com baixo CET foram utilizadas principalmente argilas caulínicas de baixo CET e fritas também de baixo CET. Para obtenção de engobes fundentes utilizou-se nas composições um teor maior de fritas fundentes e feldspato, enquanto que nas composições dos engobes refratários foi utilizado um teor maior de matérias-primas refratárias como o quartzo, alumina e menor teor de fritas.

Foram formulados e caracterizados também esmaltes com distintos CETs. No total foram formulados quatro esmaltes visando obter as seguintes características:

1. CET Alto e Fundente (EDAF);
2. CET Alto e Refratário (EDAR);
3. CET Baixo e Fundente (EDBF).
4. CET Baixo e Refratário (EDBR).

Para as composições dos esmaltes foram utilizadas apenas diferentes fritas com diferentes CETs, caulim, como agente de suspensão e os aditivos carboximetilcelulose (CMC) e tripolifosfato de sódio (TPF) para ajustar o comportamento reológico. As composições estão apresentadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2– Composições dos esmaltes em porcentagem de matérias-primas.

Matérias-primas	$\alpha_{(25-325)}$	EDBF	EDBR	EDAF	EDAR
Frita 834	59,0	94,5%			
Frita 518	58,8		94,5%		
Frita 231	92,9			94,5%	
Frita 256	87,3				94,5%
Caulim	-	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%
CMC	-	0,15%	0,15%	0,15%	0,15%
TPF	-	0,35%	0,35%	0,35%	0,35%
TOTAL	-	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

3.2 Preparação dos materiais

A massa foi obtida em uma indústria cerâmica já beneficiada com 10,5% de umidade e em seguida foram prensados corpos de prova com pressão específica de 257,71 Kgf/cm², obtendo-se densidade geométrica média de 1,95 g/cm³ após a secagem.

Estes corpos de prova foram queimados nas temperaturas de 900°C, 940°C, 980°C, 1020°C, 1060°C e 1100°C e, posteriormente, foram determinadas a porcentagem de absorção de água, conforme a norma ABNT NBR 13818:1997 – anexo B e a porcentagem de retração linear de queima. Com estes resultados foi elaborada uma curva de gressificação da massa (suporte), visando definir a temperatura de queima adequada para obtenção da absorção de água maior que 6% e menor ou igual a 10%, conforme prevê a norma ABNT NBR 13817:1997.

Os engobes e esmaltes foram preparados em moinhos excêntricos com tempo de moagem de 50 minutos. Para avaliar a distribuição de tamanhos de partículas dos engobes e esmaltes foi utilizado o analisador de tamanhos de partículas a laser Mastersizer 3000 - MALVERN. Esta análise foi realizada com o objetivo de verificar possíveis variações no grau de moagem dos engobes e esmaltes que pudessem comprometer os resultados.

Para determinação do CET do suporte, foi prensado um corpo de prova da massa com dimensão de 80 mm de comprimento, 30 mm de largura e 6 mm

de espessura, nas mesmas condições citadas anteriormente, 10,5% de umidade e pressão específica de 257,71 Kgf/cm², que após a secagem foi queimado a temperatura de 1040°C. Posteriormente, este corpo de prova foi usinado para dimensões de 50 mm de comprimento, 5 mm de largura e 5 mm de espessura, estando assim nas dimensões especificadas pelo manual do dilatômetro de contato BR Engenharia modelo RB 3000-20.

Para determinação dos CETs dos engobes e esmaltes, foram conformados corpos de prova destes por colagem. As suspensões dos engobes e dos esmaltes com densidade de 1,80 g/cm³ foram despejadas em moldes de caulim, assumindo a forma de uma barra cilíndrica, com comprimento de aproximadamente 70 mm e diâmetro de 8 mm e após a secagem essas barras foram queimadas a 1040°C. Posteriormente a queima, os corpos de prova dos engobes e dos esmaltes foram usinados ficando com 50 mm de comprimento, estando assim também nas dimensões especificadas pelo manual do dilatômetro de contato BR Engenharia modelo RB 3000-20.

Para determinação da fusibilidade dos engobes e dos esmaltes, as suspensões destes foram secas em estufa a 110°C por 24h e em seguida foram desaglomeradas com auxílio de um almofariz e pistilo e posteriormente peneiradas em malha com abertura de 0,150 mm. Com os engobes e esmaltes em pó, foram conformados corpos de prova cilíndricos com altura de 2,8 mm e diâmetro de 2 mm para realização da microscopia de aquecimento.

3.3 Caracterização dos materiais

Com os corpos de prova do suporte, engobes e esmaltes preparados foram realizados os ensaios de determinação dos CETs utilizando um dilatômetro de contato BP Engenharia modelo RB 3000-20 com taxa de aquecimento de 5°C/minuto e os ensaios de determinação da fusibilidade utilizando um microscópio óptico de aquecimento MISURA® HSM com taxa de aquecimento de 20°C/minuto até fusão completa.

3.4 Método de análise do desenvolvimento das curvaturas

Para avaliar a influência da diferença de fusibilidade e CET entre o suporte, engobes e esmaltes no desenvolvimento das curvaturas foi utilizado o flexímetro óptico MISURA®FLEX.

Os corpos de prova para o flexímetro óptico foram prensados com pressão específica de 257 Kgf/cm² com dimensões de 80,0 mm de comprimento, 7,5 mm de largura e 6,0 mm de espessura. Em seguida, os engobes e esmaltes, em suspensão com densidade aparente próximas de 1,50 g/cm³, foram aplicados por aerografia em uma das superfícies dos corpos de prova. As tabelas 3.3 e 3.4 apresentam os resultados dos controles de preparação das amostras.

Tabela 3.3–Controles de preparação dos corpos de prova do suporte com os engobes para flexometria óptica.

Controles	DBF	DBR	DAF	DAR
Densidade (g/cm ³)	1,48	1,47	1,50	1,50
Resíduo (%)	0,053	0,013	0,09	0,093
Camada (g/m ²)	251,7	251,7	260,0	293,3

Tabela 3.4–Controles de preparação dos corpos de prova do suporte com os esmaltes para flexometria óptica.

Controles	EDBF	EDBR	EDAF	EDAR
Densidade (g/cm ³)	1,50	1,50	1,50	1,50
Resíduo (%)	4,18	1,52	0,53	3,88
Camada (g/m ²)	489,0	369,2	256,5	416,2

Os testes de flexometria óptica foram realizados com taxa de aquecimento de 20°C/minuto até a temperatura de 1040°C com acompanhamento do desenvolvimento da curvatura durante o resfriamento.

Este ensaio foi realizado com o suporte individualmente e com o suporte combinado com os quatro engobes e com o suporte combinado com os quatro esmaltes. Não foram realizados testes combinando as três camadas, suporte, engobe e esmalte.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão apresentados, primeiramente, os resultados de caracterização do suporte/massa, engobes e esmaltes visando comprovar a diferença de CET e fusibilidade entre os materiais utilizados e, em seguida, estão apresentados os resultados da influência das diferenças de fusibilidade e CET dos engobes e esmaltes em relação ao suporte no desenvolvimento da curvatura durante a queima.

4.1 Caracterização da massa

4.1.1 Curva de gressificação

Com os resultados das porcentagens de absorção de água e das porcentagens de retração linear de queima do suporte nas diferentes temperaturas de queima foi elaborada uma curva de gressificação que está apresentada na figura 4.1.

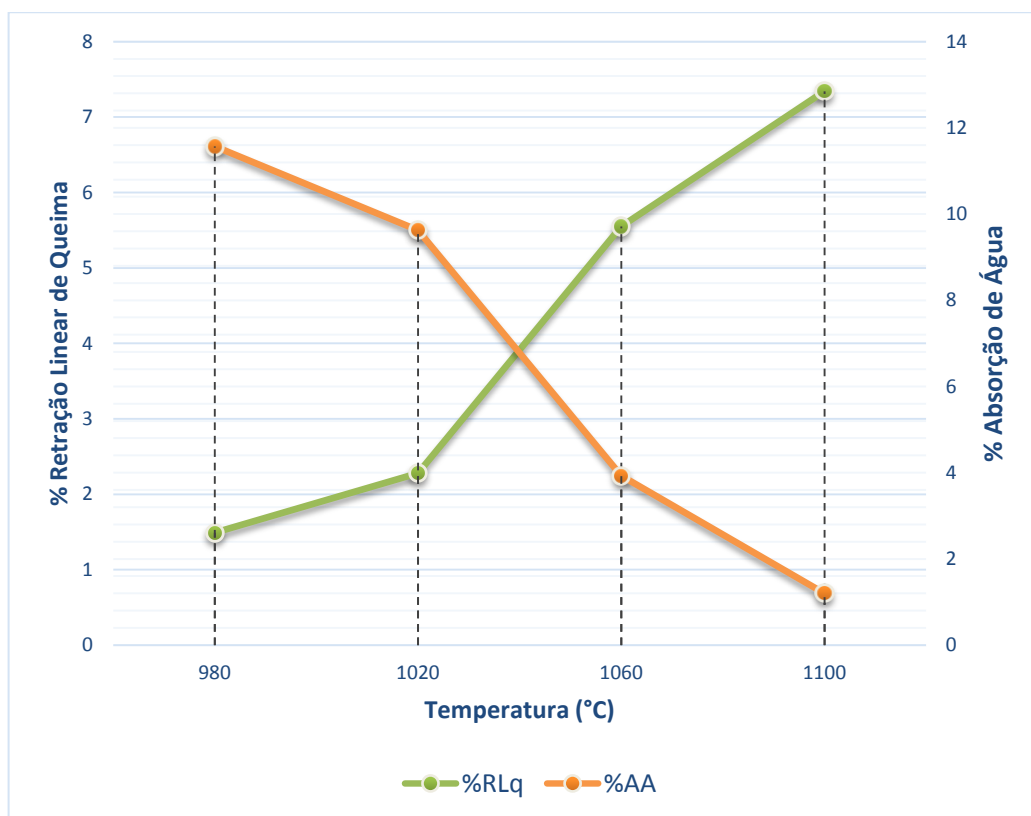


Figura 4.1 – Curva de gressificação do suporte.

O suporte apresentou o CET igual $\alpha_{(25-900)} = 83,6 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. O CET do suporte foi determinado com o intuito de comparar com os CETs dos engobes e esmaltes para que seja possível avaliar a influência dessas diferenças no desenvolvimento das curvaturas durante a queima.

4.2 Caracterização dos engobes

4.2.1 Distribuição de tamanhos de partículas

As distribuições de tamanhos de partículas (DTP) dos engobes foram determinadas para avaliar a variação do grau de moagem entre estes. A figura 4.3 apresenta o resultado comparativo entre as DTPs dos engobes.

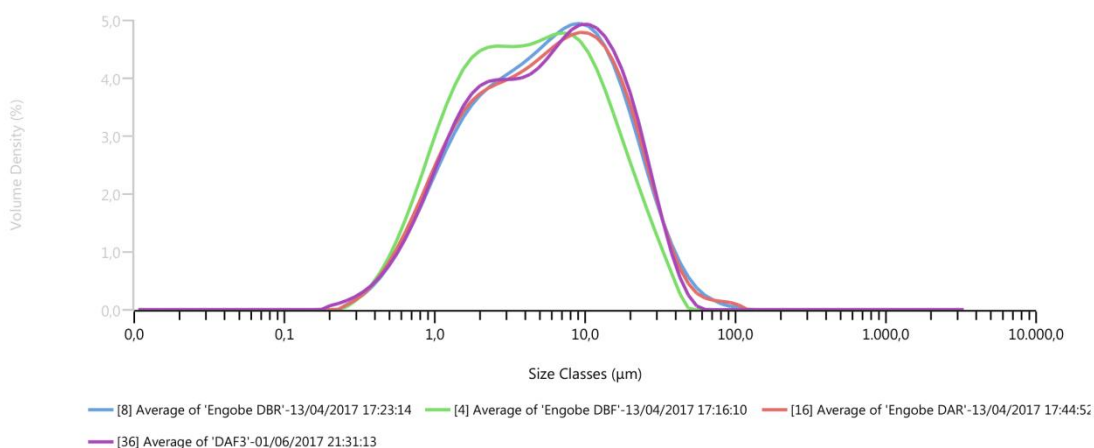


Figura 4.3 – Distribuição de tamanhos de partículas dos engobes.

Com os resultados pode-se observar que houve pouca variação entre as DTPs dos engobes, com exceção do engobe DBF que apresentou maior grau de moagem, com uma concentração maior de partículas entre os tamanhos de 0,2µm e 10µm.

4.2.2 Coeficientes de Expansão Térmica dos engobes

Os CETs dos engobes foram determinados até a temperatura de 900°C, com exceção do engobe DAF, que a partir de 800°C inverteu o comportamento, conforme ilustra a figura 4.4.

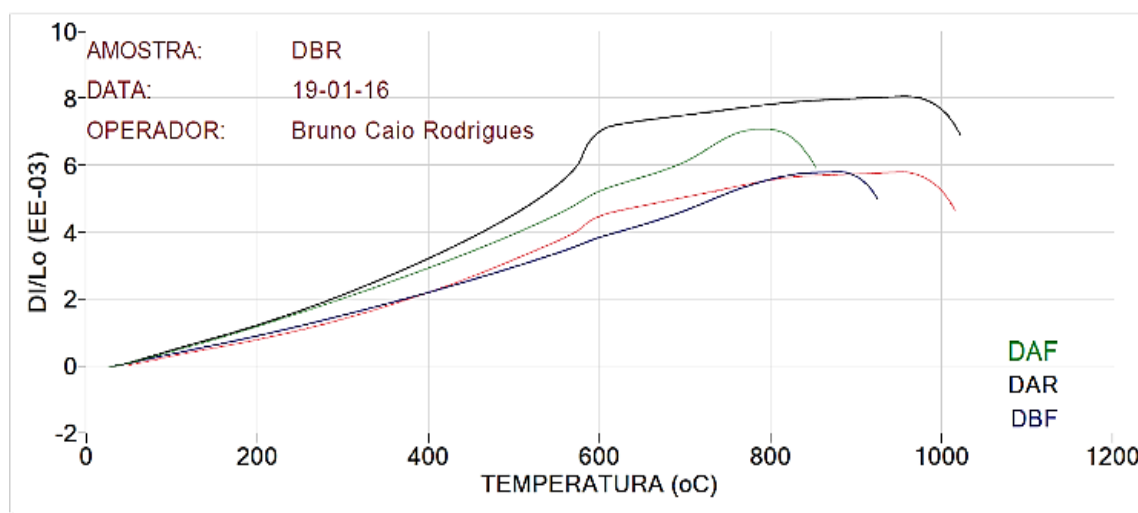


Figura 4.4 – Curvas dilatométricas dos engobes.

Com os resultados pode-se observar que os engobes denominados de dilatação baixa (DB) apresentaram o CET baixo, próximos a $65 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e os engobes denominados de dilatação alta (DA) apresentaram o CET alto, próximos a $92 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ comprovando as características predeterminadas (tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Coeficientes de expansão térmica dos engobes.

Engobes	$\alpha \times 10^{-7} (^\circ\text{C}^{-1})$		
	(25-325°C)	(25-800°C)	(25-900°C)
DBF	56,9	72,1	64,2
DBR	58,9	72,3	65,7
DAF	74,9	91,8	-
DAR	80,1	101	91,4
SUPORTE	72,6	88,3	83,6

Os engobes de baixa dilatação apresentaram valores de CETs mais distantes do CET da massa do que os engobes de alta dilatação.

4.2.3 Fusibilidade dos engobes

A fusibilidade dos engobes foi determinada por meio do microscópio de aquecimento, onde a variação da altura do corpo de prova é avaliada com o aumento da temperatura. Os resultados estão apresentados na figura 4.5.

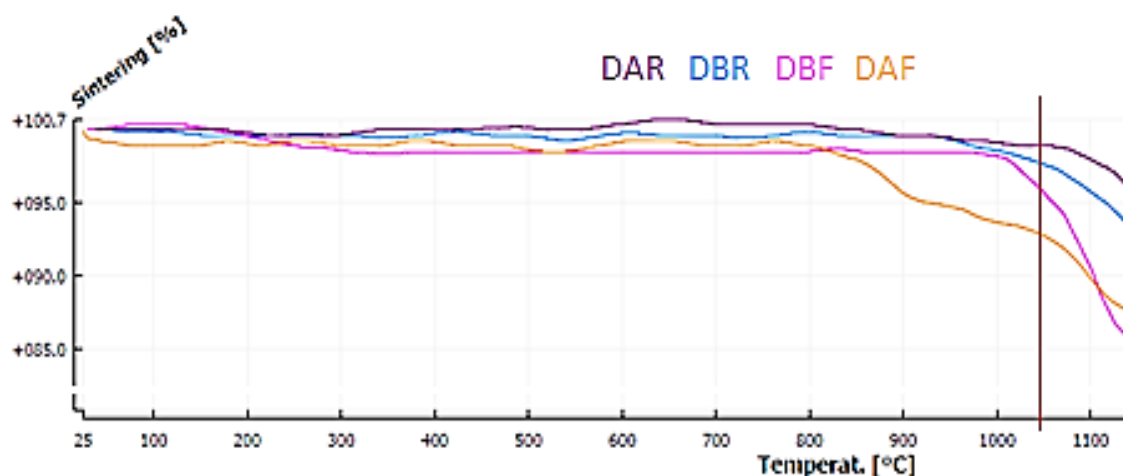


Figura 4.5 – Resultados da microscopia de aquecimento dos engobes.

Pode-se observar que os engobes fundentes apresentaram maior retração até a temperatura de 1040°C do que os engobes refratários. A tabela 4.2 apresenta os resultados de retração dos engobes obtidos pela microscopia de aquecimento até a temperatura de 1040°C e a retração linear de queima do suporte obtida por meio dos comprimentos antes e depois da queima.

Tabela 4.2 – Retração dos engobes obtidas por microscopia de aquecimento até a temperatura de 1040°C.

	DBF	DBR	DAF	DAR	SUPORTE
%Retração	4,26	2,25	7,06	1,10	2,96

É possível perceber que o engobe DBR apresenta fusibilidade próximo a do suporte, principalmente quando comparados aos outros engobes. O engobe DAF foi o que apresentou maior fusibilidade e o engobe DAR a menor. A figura 4.6 mostra o estado de deformação dos engobes. É possível perceber que até

a temperatura de 1040°C as amostras dos engobes sofreram pouca alteração de forma.

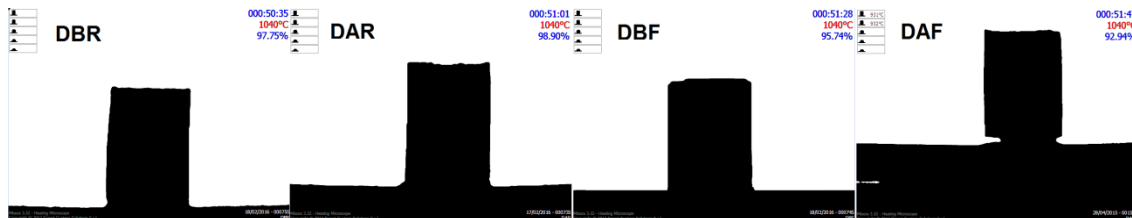


Figura 4.6 – Microscopia de aquecimento dos engobes.

4.3 Caracterização dos esmaltes

4.3.1 Distribuição de tamanhos de partículas

As DTPs dos esmaltes foram determinadas para avaliar a variação do grau de moagem entre estes. A figura 4.7 apresenta o resultado comparativo entre as DTPs dos esmaltes.

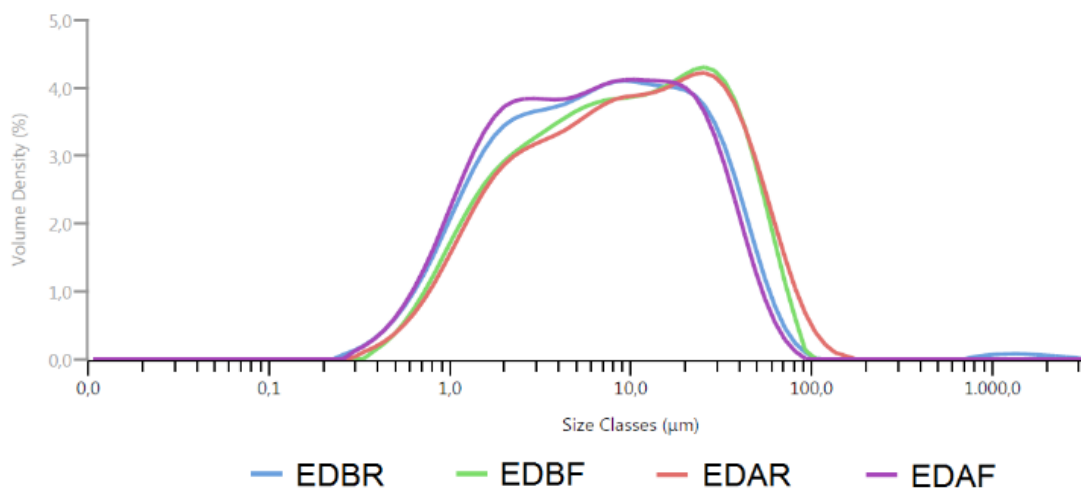


Figura 4.7 – Distribuição de tamanhos de partículas dos esmaltes.

Com os resultados pode-se observar que houve pouca variação entre as DTPs dos esmaltes, sendo que, as curvas dos esmaltes EDBF e EDAR estão praticamente sobrepostas, assim como as dos esmaltes EDBR e EDAF.

4.3.2 Coeficientes de Expansão Térmica dos esmaltes

Os resultados dos CETs dos esmaltes fundentes foram determinados até diferentes temperaturas devido à diferença de fusibilidade entre estes, conforme ilustra a figura 4.8 e a tabela 4.3.

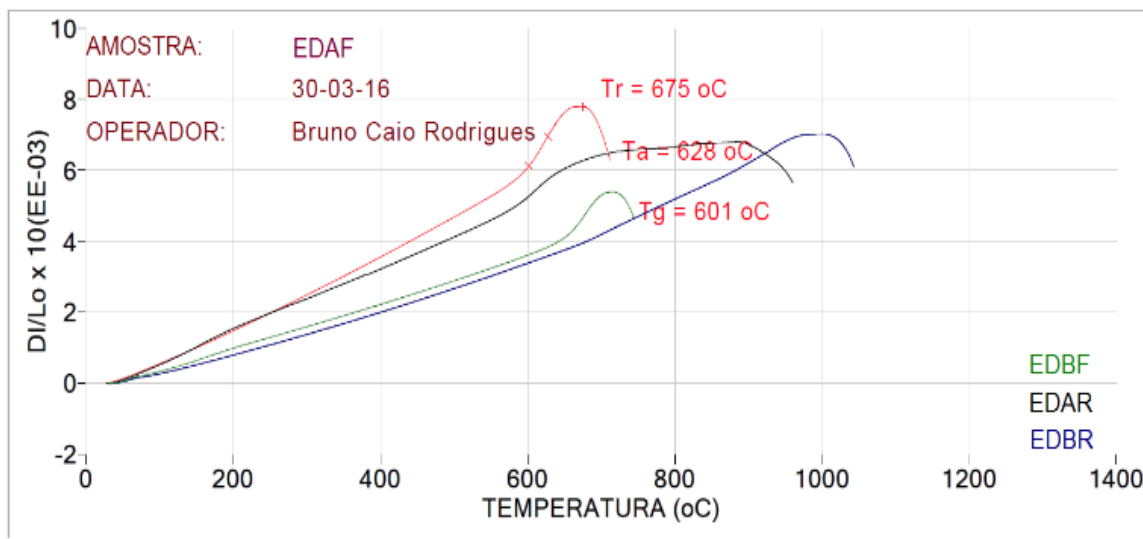


Figura 4.8 – Curvas dilatométricas dos esmaltes.

Tabela 4.3 – Coeficientes de expansão térmica dos esmaltes.

Esmaltes	$\alpha \times 10^{-7} (^{\circ}\text{C}^{-1})$				
	(25-325°C)	(25-600°C)	(25-700°C)	(25-900°C)	(25-1000°C)
EDBF	59,0	62,6	78,7	-	-
EDBR	51,7	59,2	63,0	71,7	72,3
EDAF	92,6	107,3	-	-	-
EDAR	87,3	93,0	95,7	76,8	-
SUPORTE	72,6	100,8	96,9	83,6	-

Com os resultados obtidos pode-se observar que os esmaltes denominados de dilatação baixa (EDB), apresentaram o CET menor do que os esmaltes denominados de dilatação alta (EDA) até a temperatura de 700°C, no

entanto, nas temperaturas máximas registradas, o CET do esmalte EDAR se aproximou dos CETs dos esmaltes de dilatação baixa.

4.3.3 Fusibilidade dos esmaltes

Com os resultados da microscopia de aquecimento dos esmaltes pode-se observar que os esmaltes denominados fundentes, EDBF e EDAF, foram os que mais retraíram e os esmaltes denominados refratários apresentaram menor retração, EDBR e EDAR, conforme ilustra a figura 4.9.

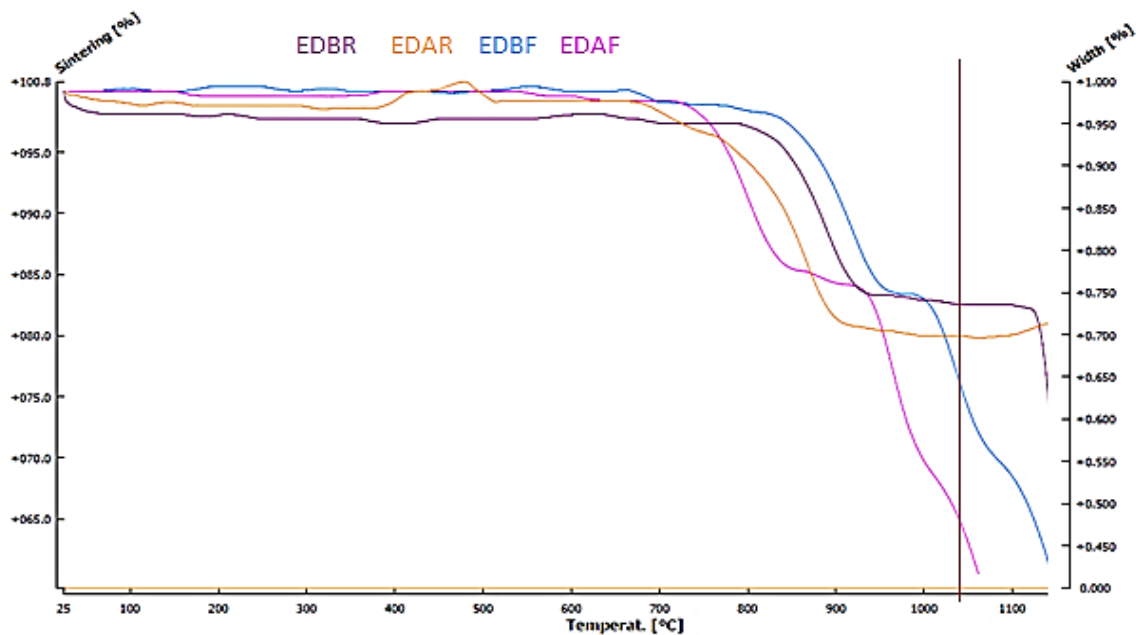


Figura 4.9 – Microscopia de aquecimento dos esmaltes.

A tabela 4.4 apresenta os resultados de retração dos esmaltes obtidos pela microscopia de aquecimento, até a temperatura de 1040°C.

Tabela 4.4 – Retração dos esmaltes obtida por microscopia de aquecimento até a temperatura de 1040°C.

	EDBF	EDBR	EDAF	EDAR
%Retração	26,25	17,49	36,51	19,84

Os esmaltes apresentaram retrações maiores devido à fusibilidade destes. Na figura 4.10 está apresentado o estado da forma dos esmaltes na temperatura de 1040°C.



Figura 4.10 – Microscopia de aquecimento dos esmaltes.

Os esmaltes EDBF e EDAF a 1040°C já haviam registrado a temperatura de formação de esfera, enquanto os esmaltes EDBR e EDAR haviam registrado apenas as temperaturas de sinterização e amolecimento.

4.4 Resultados da flexometria óptica

A seguir serão apresentados os resultados dos ensaios de flexometria óptica do suporte individualmente e do suporte combinado com os quatro diferentes engobes e do suporte combinado com os quatro diferentes esmaltes.

4.4.1 Resultados do suporte

O resultado da flexometria óptica é dado pela variação da curvatura do corpo de prova em função da variação de temperatura e tempo de queima. Os valores positivos, em micron ou em porcentagem de flexão, correspondem à curvatura convexa e os valores negativos à curvatura côncava. Na figura 4.11 é apresentado o resultado de flexometria do suporte ensaiado sem engobe e sem esmalte. Pode-se observar que até 825°C (aproximadamente 40 minutos de queima) o corpo de prova desenvolveu curvatura convexa (empeno positivo) e acima dessa temperatura começou a inverter o comportamento.

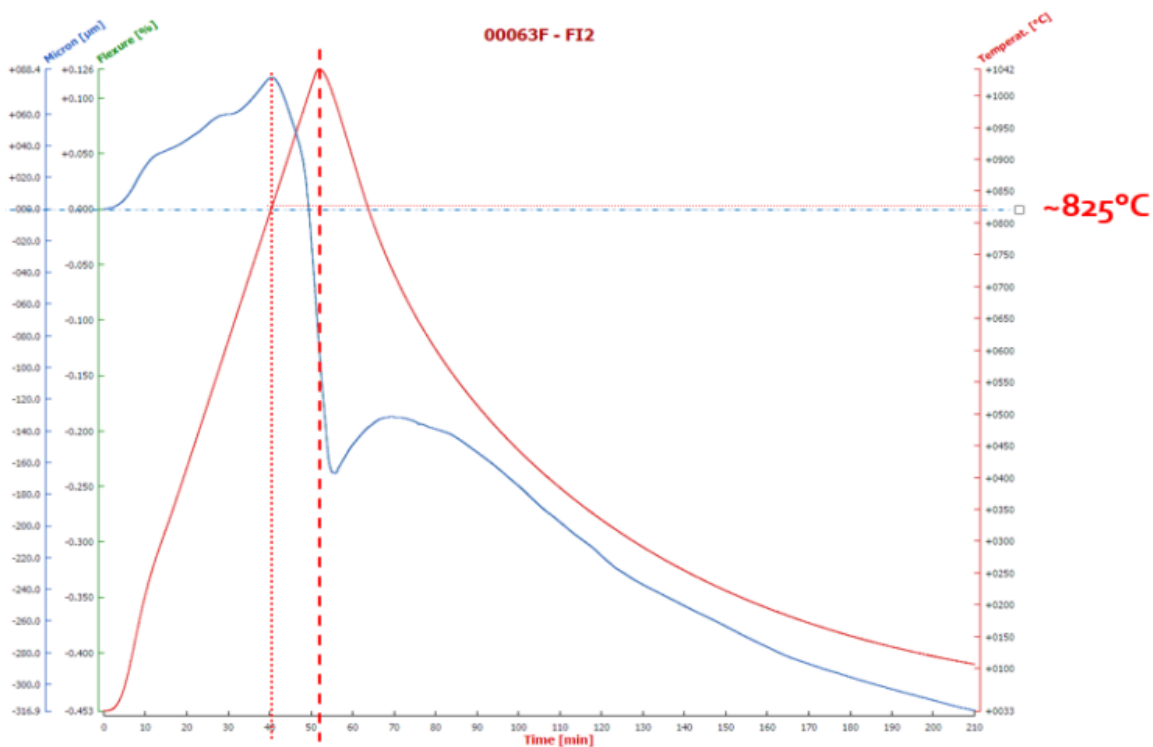


Figura 4.11– Flexometria do suporte individualmente.

Próximo à temperatura máxima de queima (1000°C, aproximadamente 50 minutos de queima) o corpo de prova assumiu a curvatura côncava (empeno negativo), o qual se manteve até o final do ensaio. É possível observar também que, no início do resfriamento, por volta de 1000°C (aproximadamente 56 minutos de queima) ocorre um retorno da curvatura côncava e em seguida volta a flexionar, apresentando uma flecha de curvatura total de -317µm.

4.4.2 Efeito da camada de engobe

Para avaliar a influência da diferença de CET e fusibilidade dos engobes em relação ao suporte, estes foram aplicados por aerografia na superfície superior dos corpos de prova do suporte para o ensaio de flexometria óptica. Os resultados dos ensaios de flexometria óptica do suporte combinado com os quatro diferentes engobes estão apresentados na figura 4.12.

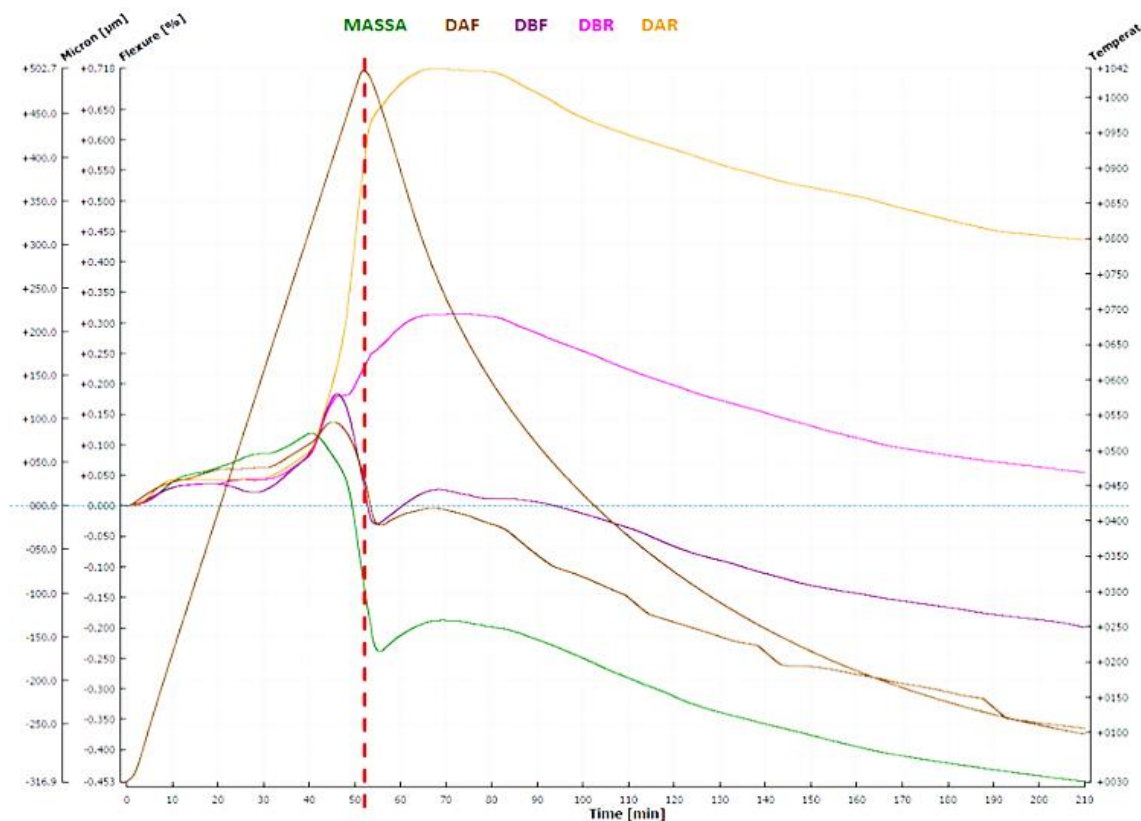


Figura 4.12 – Flexometria do suporte individualmente e combinada com os quatro engobes.

Até 930°C (aproximadamente 45 minutos de queima), no aquecimento, os corpos de prova com os engobes fundentes, DAF e DBF, apresentaram curvatura convexa (empeno positivo) e acima dessa temperatura começaram a flexionar para a curvatura côncava, apresentando um perfil parecido com o resultado do suporte ensaiado sem engobe e esmalte, diferenciando-se principalmente pela intensidade da flexão ocorrida na região da temperatura máxima de queima. É possível perceber que no início do resfriamento, próximo de 56 minutos de queima e temperatura de 1000°C, ocorre um leve retorno da curvatura côncava e, a partir deste ponto, as curvas se distanciam devido às diferenças dos CETs dos engobes em relação ao suporte. A curvatura final dos corpos de prova com os engobes fundentes foi côncava (empeno negativo), sendo que o corpo de prova com o engobe DAF apresentou a flecha de curvatura total de -256µm e o corpo de prova com o engobe DBF -140µm.

Apesar da diferença de fusibilidade entre os engobes DAF e DBF ambos apresentaram a mesma intensidade de curvatura no início do resfriamento.

Os corpos de prova com os engobes refratários, DBR e DAR, durante o aquecimento, também assumiram curvatura convexa, porém, diferente dos resultados de flexometria óptica do suporte individualmente e do suporte com os engobes fundentes. Na região de máxima temperatura de queima, ao invés de inverter o comportamento a curvatura convexa se intensificou. Essa intensificação da curvatura pode ser explicada pela menor retração dos engobes em relação ao suporte. É possível perceber na figura 4.12 que o teste com o engobe DAR apresenta maior flecha de curvatura convexa (empeno positivo) do que o teste com o engobe DBR. Isso pode ser explicado pela maior refratariedade do engobe DAR em relação ao engobe DBR. No resfriamento, a partir de aproximadamente 740°C e 67 minutos de queima, a curvatura convexa começou a diminuir, mas, ambos terminaram com curvatura convexa (empeno positivo), sendo que o corpo de prova com o engobe DBR apresentou a flecha de curvatura total de +40µm e o corpo de prova com o engobe DAR +305µm.

Considerando a mesma curvatura em todos os testes no início do resfriamento, é possível observar que os perfis das curvas são parecidos. Primeiro ocorre uma movimentação para curvatura convexa e entre 750°C e 800°C ocorre uma movimentação para curvatura côncava. O distanciamento das curvas durante o resfriamento pode ser explicado pela diferença entre os CETs, conforme ilustra a figura 4.13.

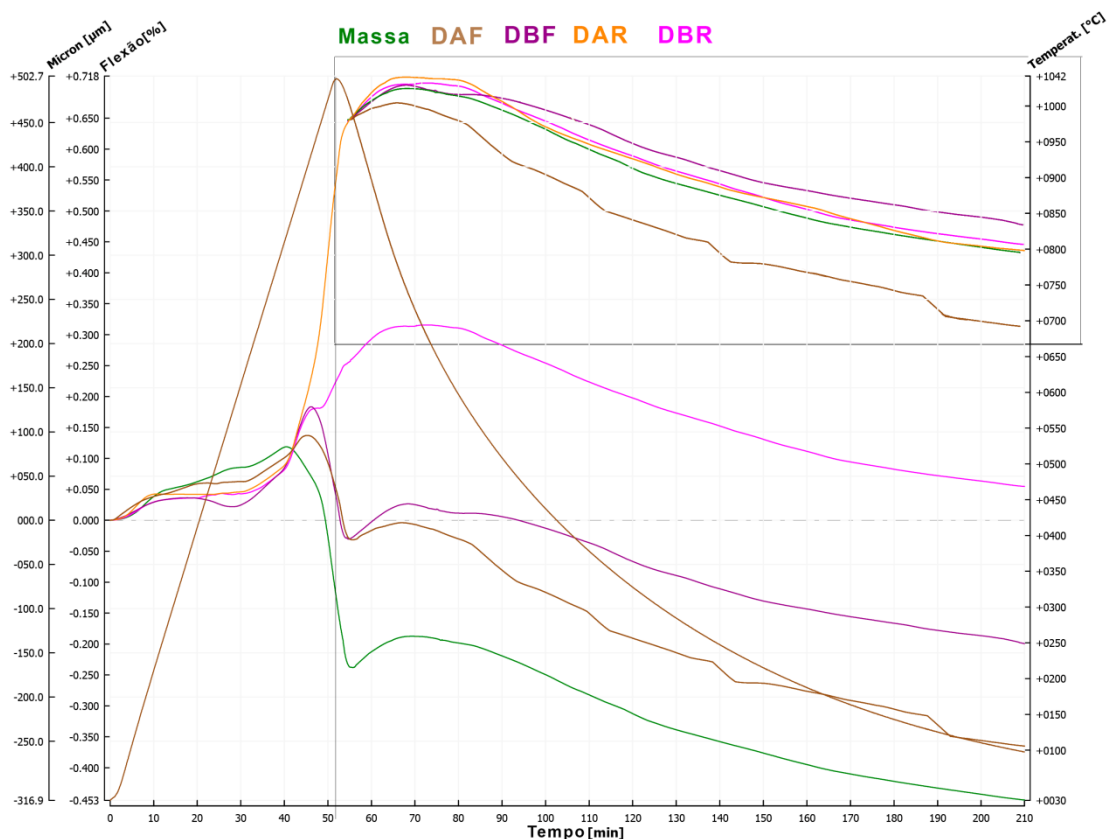


Figura 4.13 – Flexometria do suporte individualmente e combinado com os quatro engobes considerando o mesmo estado de deformação a partir do resfriamento.

Pode-se observar que os testes com os engobes com CETs baixo apresentaram menor diferença da flecha de curvatura do início do resfriamento até a temperatura final (100°C) do que os engobes com CETs alto.

4.4.3 Efeito da camada de esmalte

Para avaliar a influência da diferença de CET e fusibilidade dos esmaltes em relação ao suporte, estes foram aplicados por aerografia na superfície superior dos corpos de prova do suporte para o ensaio de flexometria óptica.

Os resultados dos ensaios de flexometria óptica do suporte combinado com os quatro diferentes esmaltes estão apresentados na figura 4.14.

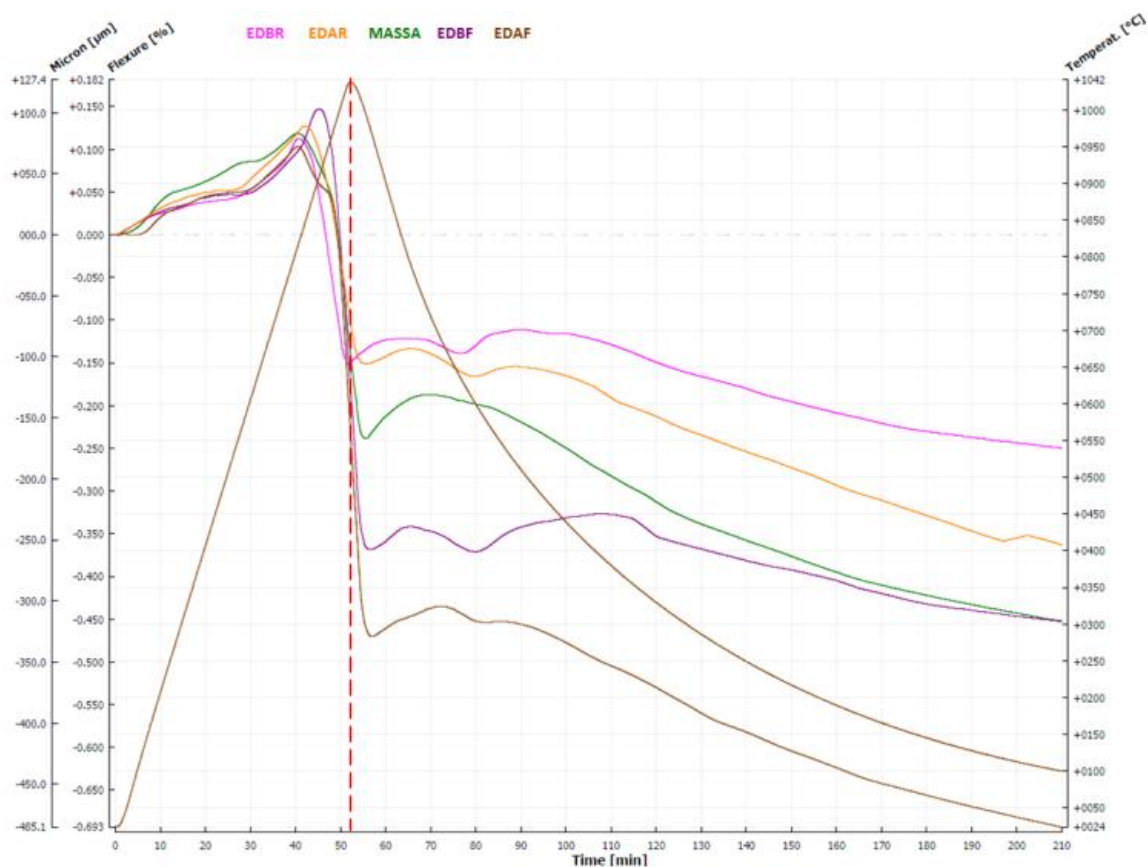


Figura 4.14 – Flexometria do suporte individualmente e combinado com os quatro esmaltes.

Com os resultados pode-se observar que, no aquecimento, os testes com os esmaltes EDBR e EDAF até, aproximadamente, 820°C e 41 minutos de queima, o teste com o esmalte EDAR até, aproximadamente, 860°C e 43 minutos de queima e o teste com o esmalte EDBF até, aproximadamente, 900°C e 45 minutos de queima apresentaram curvatura convexa. A partir destas temperaturas os corpos de prova começaram a se deformar e durante a temperatura máxima de queima já haviam assumido curvatura côncava.

No início do resfriamento, o teste com o esmalte EDBR próximo de 1040°C e 52 minutos de queima, o teste com o esmalte EDAR próximo de 990°C e 56 minutos de queima e o teste com os esmaltes EDBF e EDAF próximo de 970°C e 57 minutos de queima, ocorre um retorno da deformação côncava e, em seguida, voltam a se deformar, intensificando a curvatura côncava. Esse retorno, nos testes com os esmaltes EDBR, EDAR e EDBF,

atinge um ponto máximo a partir de, aproximadamente, 790°C e 66 minutos de queima e no teste com o esmalte EDAF a partir de, aproximadamente, 680°C e 72 minutos de queima, conforme ilustra a figura 4.15.

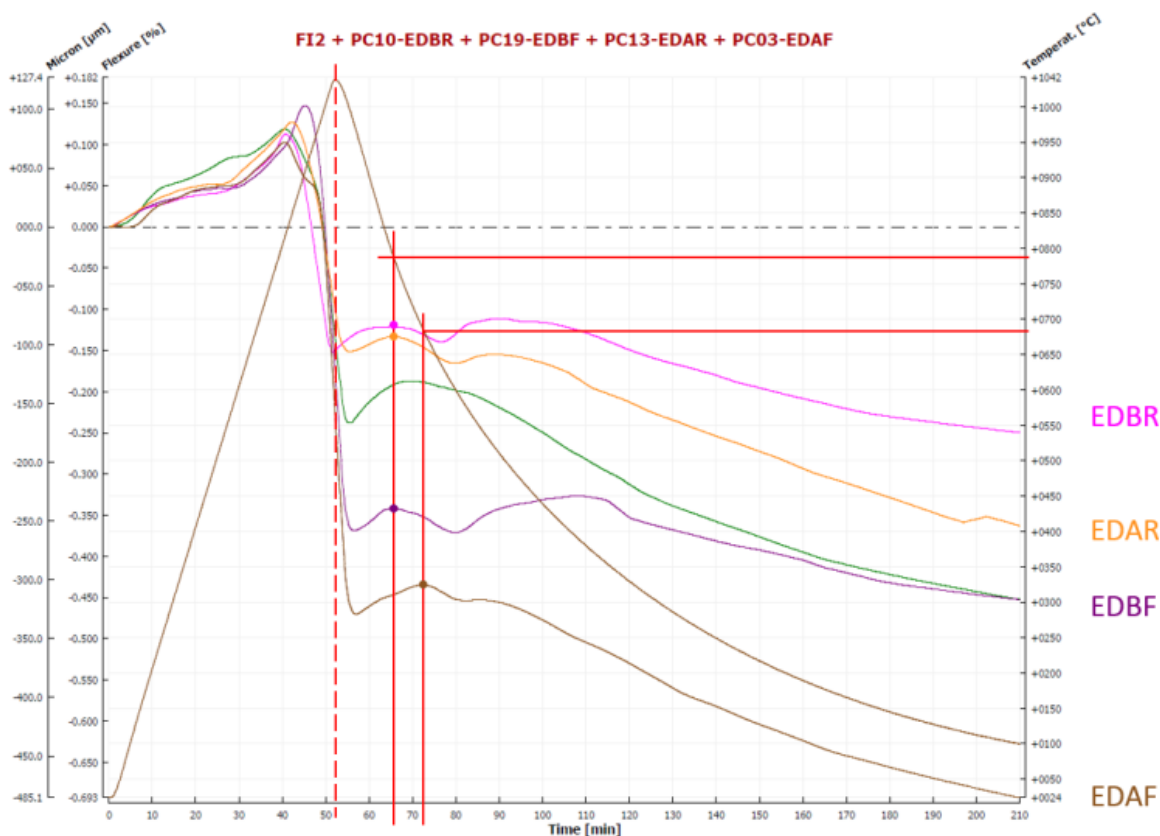


Figura 4.15 – Flexometria do suporte individualmente e combinado com os quatro esmaltes.

Ainda durante o resfriamento é possível notar um segundo ponto de suavização da curvatura cônica (figura 4.15). Este comportamento não é observado nos resultados dos testes de flexometria do suporte individualmente e combinada com os quatro engobes, portanto, pode ser associado à temperatura de acoplamento do esmalte no suporte. Nos testes com os esmaltes EDAR, EDBF e EDAF, esse segundo ponto de suavização da curvatura cônica, ocorre em, aproximadamente, 600°C com 80 minutos de queima e no teste com o esmalte EDBR em, aproximadamente, 640°C com 76 minutos de queima, conforme ilustra a figura 4.16.

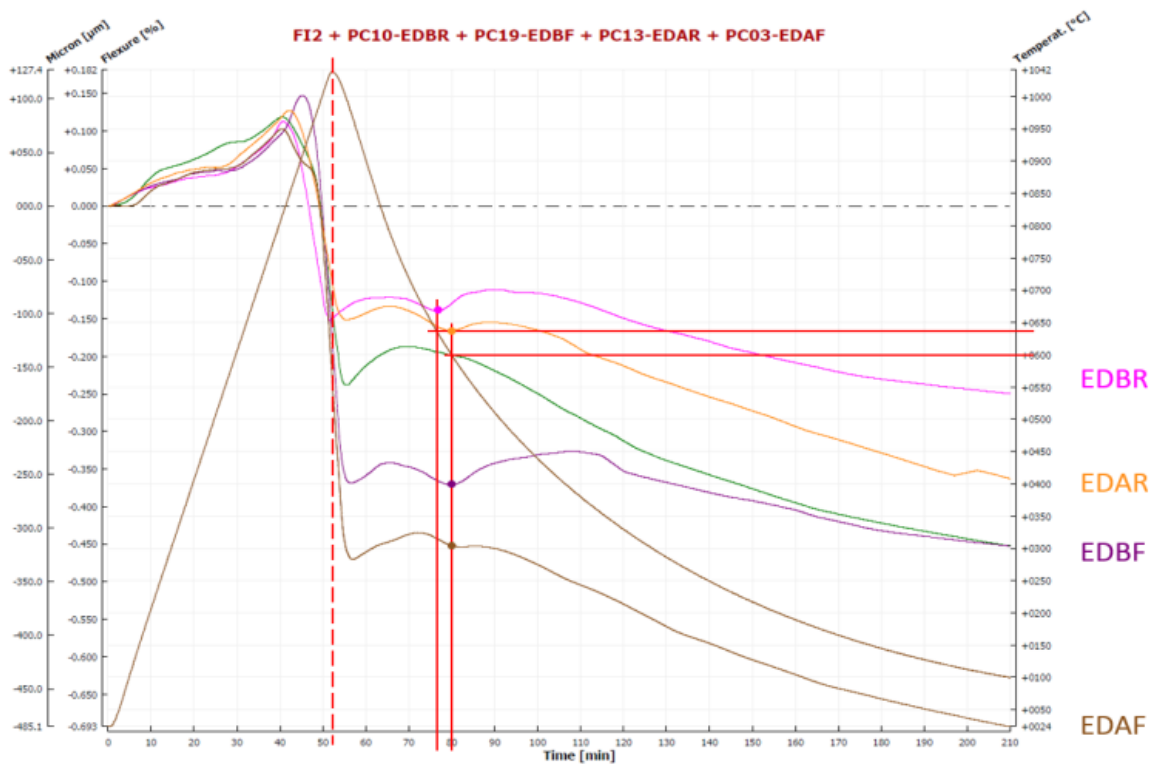


Figura 4.16 – Flexometria do suporte individualmente e combinado com os quatro esmaltes.

Considerando o mesmo estado de deformação em todos os testes com esmaltes, no início do resfriamento é possível observar a influência dos diferentes CETs dos esmaltes no desenvolvimento da curvatura durante o resfriamento, conforme ilustra a figura 4.17.

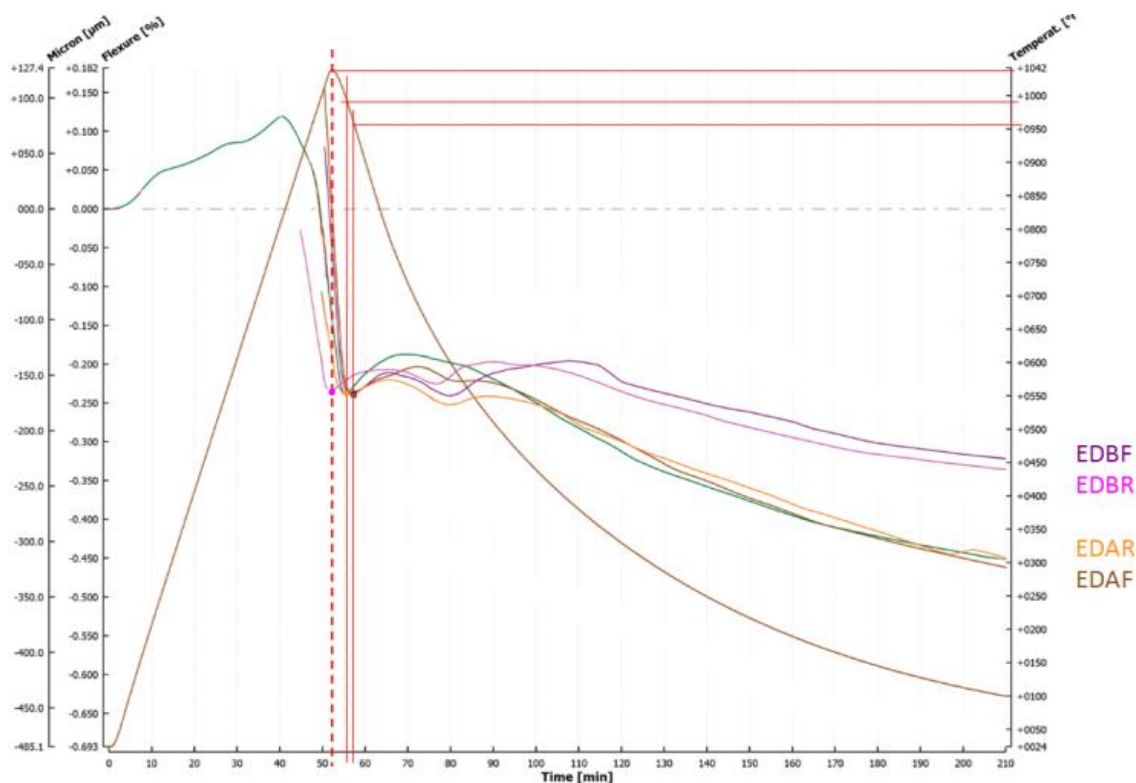


Figura 4.17 – Flexometria do suporte individualmente e combinado com os quatro esmaltes considerando o mesmo estado de deformação a partir do resfriamento.

Esses resultados comprovam os fenômenos apresentados na literatura [9, 11], que diz que no resfriamento, a partir da temperatura de acoplamento, o esmalte deixa de se comportar como um líquido e a diferença entre o CET deste em relação ao do suporte determinará a curvatura do produto. Se o CET do esmalte é maior do que o CET do suporte, este favorecerá a curvatura côncava e se o CET do esmalte for menor que o CET do suporte, este favorecerá a curvatura convexa.

4.5 Síntese dos resultados

Com os resultados obtidos foi possível perceber como a diferença de fusibilidade e CET entre a camada de engobe em relação ao suporte influencia no desenvolvimento das curvaturas da placa durante a queima. Na tabela 4.5 estão apresentados os valores das flechas de curvatura no início da deformação pirolástica e no início do resfriamento, a diferença entre as

flechas de curvatura no início da deformação pirolástica e no início do resfriamento ($\neq S$), as retrações do suporte, dos quatro engobes e dos quatro esmaltes utilizados e a diferença de retração dos engobes e esmaltes em relação ao suporte.

Tabela 4.5 – Compilação dos resultados das flechas de curvatura desenvolvidas durante o aquecimento, porcentagens de retração e diferença de retração dos engobes e esmaltes em relação ao suporte.

Teste	Flecha de curvatura no início da deformação pirolástica	Flecha de curvatura no início do resfriamento	$\neq S(\mu\text{m})$	% Retração	\neq de Retração em relação ao suporte
Suporte	+88 μm	-166 μm	-254	2,96	-
DAR	+ 100 μm	+ 450 μm	350	1,10	1,86
DBR	+128 μm	+180 μm	52	2,25	0,71
DBF	+129 μm	-21 μm	-150	4,26	-1,3
DAF	+98 μm	-32 μm	-130	7,06	-4,1
EDAR	+90 μm	-105 μm	-195	19,84	-16,84
EDBR	+79 μm	-105 μm	-184	17,49	-14,53
EDBF	+105 μm	-259 μm	-409	23,94	-20,98
EDAF	+69 μm	-330 μm	-399	34,92	-31,96

Os engobes que apresentaram maior refratariedade em relação ao suporte impediram o desenvolvimento da curvatura côncava, diferente dos engobes mais fundentes e dos esmaltes. Portanto, engobes mais refratários que o suporte favorecem o desenvolvimento da curvatura côncava durante o aquecimento até o início do resfriamento.

Na tabela 4.6 estão apresentados os valores das flechas de curvatura no início do resfriamento e na temperatura final, a diferença entre as flechas de curvatura no início do resfriamento e no final do resfriamento ($\neq S$), os CETs do

suporte, dos quatro engobes e dos quatro esmaltes utilizados e a diferença de retração dos engobes e esmaltes em relação ao suporte.

Tabela 4.6 – Compilação dos resultados das flechas de curvatura desenvolvidas durante o resfriamento, CETs e diferença de CETs dos engobes e esmaltes em relação ao suporte.

Teste	Flecha de curvatura no início do resfriamento	Flecha de curvatura final	≠S (µm)	CET	≠ de CET em relação ao suporte
Suporte	-166 µm	-317 µm	-151	83,6	-
DBF	-21 µm	-140 µm	-119	64,2	19,4
DBR	+180 µm	+ 40 µm	-140	65,7	17,9
DAR	+450 µm	+305 µm	-145	91,4	-7,8
DAF	-32 µm	-256 µm	-224	91,8	-8,2
EDBR	-105 µm	-175 µm	-70	72,3	11,3
EDBF	-259 µm	-317 µm	-58	78,7	4,9
EDAR	-105 µm	-254 µm	-149	95,7	-12,1
EDAF	-330 µm	-485 µm	-155	107,3	-23,7

Os engobes e esmaltes que apresentaram maior CET em relação ao suporte favoreceram o desenvolvimento da curvatura côncava durante o resfriamento, enquanto os engobes e esmaltes que apresentaram menor CET em relação ao suporte favoreceram o desenvolvimento da curvatura convexa.

5 CONCLUSÕES

As técnicas de microscopia de aquecimento e flexometria óptica contribuem excepcionalmente para o entendimento dos efeitos da fusibilidade e dilatação térmica das diferentes camadas que compõem uma placa cerâmica para revestimentos no desenvolvimento das curvaturas durante a etapa de queima.

Com os resultados foi possível concluir que a diferença de retração dos engobes em relação ao suporte influencia diretamente nas curvaturas desenvolvidas durante o aquecimento até a temperatura máxima de queima e a diferença de CET dos engobes em relação ao suporte influencia diretamente nas curvaturas desenvolvidas durante o resfriamento.

Quanto mais refratário o engobe em relação ao suporte maior será o desenvolvimento da curvatura convexa (empeno positivo) e quanto mais fundente maior será o desenvolvimento da curvatura côncava (empeno negativo) e maior será a probabilidade deste acompanhar o comportamento do suporte até o início do resfriamento devido ao mecanismo de fluência proporcionado pelo volume e viscosidade das fases líquida formada durante a queima. As curvaturas se desenvolvem mais acentuadamente próximo a temperatura máxima de queima em função da temperatura de início de retração do suporte, dos engobes e dos esmaltes, evidenciados nos resultados dos ensaios de microscopia óptica de aquecimento. No resfriamento, quanto maior for o CET do engobe em relação ao suporte maior será o desenvolvimento de curvatura côncava e quanto menor, maior será o desenvolvimento da curvatura convexa. Considerando que os ensaios de determinação dos CETs do suporte, dos engobes e dos esmaltes foram realizados com os materiais já queimados, entende-se que o comportamento observado no aquecimento durante ensaio é o comportamento apresentado durante o resfriamento da queima sem levar em consideração possíveis interações nas interfaces entre as diferentes camadas.

Com relação aos esmaltes, pode-se concluir que estes apresentaram influência no desenvolvimento da curvatura apenas durante o resfriamento devido à diferença de CET em relação ao suporte. Quanto maior o CET do

esmalte em relação ao suporte maior será o desenvolvimento da curvatura côncava (empeno negativo) e quanto menor o CET do esmalte em relação ao suporte maior será o desenvolvimento da curvatura convexa (empeno positivo).

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Considerando as conclusões obtidas, considera-se que a realização de novos trabalhos nos temas descritos abaixo pode gerar contribuições pertinentes relacionadas com o estudo desenvolvido:

- Estudo da curvatura central das placas cerâmicas para revestimentos: geração de patologias como gretamento, lascamento e os limites de planaridade estabelecidos por norma considerando a diferença entre os coeficientes de expansão térmica e fusibilidade do suporte, engobe e vidrado;
- Estudo da curvatura central das placas cerâmicas para revestimentos: a influência do volume e viscosidade das fases líquidas formadas no suporte, engobe e esmalte no desenvolvimento da curvatura durante a queima.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos – ANFACER. Disponível em: <http://www.anfacer.org.br/> Acesso em 18 de Março de 2015.
- [2] BOSCHI, A. O. Desempenho da indústria brasileira de revestimentos cerâmicos entre 2009 e 2013. *Cerâmica Industrial*, 19 (5) Setembro/Dezembro, p. 7-9, 2014.
- [3] Associação Paulista das Cerâmicas de Revestimentos – ASPACER. Disponível em <http://www.aspacer.com.br/>Acesso em 18 de Março de 2015.
- [4] JUNIOR, M. C; GAMBÁ, C. T. C; TANNON, L. C; ALMEIDA, A. S; CRUZ, T. T. Potencial das reservas de argila para o suprimento do pólo cerâmico de Santa Gertrudes – SP: Onde o recurso mineral faz a diferença. *Cerâmica Industrial*, 18 (2) Março/Abril, p. 10-16, 2013.
- [5] BORASCHI, E; CUNHA, L. J. V; VIVONA, D. Engobes: características e aplicações. Parte I – Um método simples para avaliar a variação do grau de impermeabilização de engobes com a temperatura de queima. *Cerâmica Industrial*, 01 (01) Março/Abril, p.31-33, 1996.
- [6] MELCHIADES, F. G; BARBOSA, A. R. D; BOSCHI, A. O. Relação entre a curvatura de revestimentos cerâmicos e as características da camada de engobe. *Cerâmica Industrial*, 5 (2) Março/Abril, p. 29-33, 2000.
- [7] PRACIDELLI, S. Estudos dos esmaltes cerâmicos e engobes. *Cerâmica Industrial*, 13 (1/2) Janeiro/Abril, p. 8-20 2008.
- [8] AMORÓS, J.L; BLASCO, A; CARCELLER, J.V; SANZ, V. Acordo Esmalte-Suporte (II): Expansão térmica de suportes e esmaltes cerâmicos, *Cerâmica Industrial*, v.02, n.01/02, Janeiro/Abril, p. 8-16, 1997.
- [9] GENNARI, R. C; BÓ, M, D; MELCHIADES, F. G; BOSCHI, A. O. A influência das características do engobe na curvatura central das placas cerâmicas. Parte I: Desenvolvimento dos engobes. *Cerâmica Industrial*, 16 (5-6) Setembro/Dezembro, p. 12-14, 2011.
- [10] BÓ, M. D; HOTZA, D; MELCHIADES, F. G; BOSCHI, A. O. Influência das características do engobe sobre a curvatura dos revestimentos cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, 18 (4) Julho/Agosto, p. 21-25, 2013.

- [11] AMORÓS, J.L; NEGRE, F; BELDA, A; SÁNCHEZ, E. Acordo Esmalte-Suporte (I): A falta de acordo como causa do empenamento, *Cerâmica Industrial*, v.01, n.04/05, Agostos/Dezembro, p. 6-13, 1996.
- [12] GALESÍ, D. F; NETO, C. L; MELCHIADES, F. G; BOSCHI, A. O. Caracterização das principais argilas utilizadas em engobes para revestimentos cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, 10 (3) Maio/Junho, p. 7-12, 2005.
- [13] MORENO, A; BOU, E; NAVARRO, M. C; GARCÍA, J. Influencia de los materiales plásticos sobre las características de los engobes. I tipo de material arcilloso. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 39 (5) p. 617 - 621, 2000.
- [14] SANTOS, G. R; MELCHIADES, F. G; BOSCHI, A. O. Desenvolvimento de uma metodologia para o acompanhamento da evolução do amadurecimento de engobes durante a queima. *Cerâmica Industrial*, 12 (5) Setembro/Outubro, p.22-27, 2007.
- [15] VERDUTH, A. G. La textura superficial de lãs piezas de alfarería. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 5 (3) Mayo-Junio, p. 389 - 408, 1966.
- [16] BÓ, M. D; BOSCHI, A. O; HOTZA, D. Cinética de sinterización y transporte de massa em engobes cerâmicos. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 52 (5), Septiembre-octubre, p. 237 - 241, 2013.
- [17] JUNIOR, M. C; BOSCHI, A. O; FERREIRA, A. L. B; COELHO, J. M. A indústria de coloríficos no Brasil: situação atual e perspectivas futuras. *Cerâmica Industrial*, 15 (1) Janeiro/Fevereiro, p. 13-18, 2010.
- [18] JUNIOR, M. C; BOSCHI, A. O; MOTTA, J. F. M; TANNO, L. C; SINTONI, A; COELHO, J. M; CARIDADE, M. Panorama e perspectivas da indústria de revestimentos cerâmicos no Brasil. *Cerâmica Industrial*, 15 (3), Maio/Junho, p. 7-18, 2010.
- [19] MOTTA, J. F. M; JUNIOR, M. C; TANNO, L. C; ZANARDO, A. As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. *Cerâmica Industrial*, 7 (1) Janeiro/Fevereiro, p. 33-40, 2002.

- [20] MOTTA, J. F. M; ZANARDO, A; JUNIOR, M. C; TANNO, L. C; CUCHIERATO, G. As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: argilas e caulins. *Cerâmica Industrial*, 9 (2) Março/Abril, p. 33–46, 2004.
- [21] MELCHÍADES, F. G; ROVERI, C. D; SOTÉRIO, J; SILVA, L. L; BOSCHI, A. O. Estabilidade das dimensões e do formato de revestimento cerâmicos. Parte II: Formato. *Cerâmica Industrial*, 6 (6) Novembro/Dezembro, p. 11-17, 2001.
- [22] GENNARI, R. C; BÓ, M, D; MELCHIADES, F. G; BOSCHI, A. O. A influência das características do engobe na curvatura central das placas cerâmicas. Parte II: A curvatura central. *Cerâmica Industrial*, 17 (1) Janeiro/Fevereiro, p. 14-19, 2012.
- [23] MELCHIADES, F. G; ROMACHELLI, J. C; BOSCHI, A. O. A mancha d'água em revestimentos cerâmicos: Contribuição para o desenvolvimento de um método de medida. *Cerâmica Industrial*, 5 (4) Julho/Agosto, p. 21-25, 2000.
- [24] QUINTEIRO, E; MENEGAZZO, A. P. M; PASCHOAL, J. O. A; GIBERTONI, C; NETO, O. T. Manchamento do engobe em placas cerâmicas esmaltadas para revestimentos – Parte 1: A mancha d'água. *Cerâmica Industrial*, 15 (3) Maio/Junho, p. 19-23, 2010.
- [25] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 15575-3:2013 – Edificações habitacionais – Desempenho. Parte 3: Requisitos para os sistemas de pisos.
- [26] MELCHIADES, F. G; ROMACHELLI, J. C; BOSCHI, A. O. A mancha d'água de revestimentos cerâmicos: defeito ou característica? *Cerâmica Industrial*, 8 (4) Julho/Agosto, p. 7-10, 2003.
- [27] MELCHIADES, F. G; SILVA, L. L; SILVA, V. A; ROMACHELLI, J. C; VARGAS, D. D. T; BOSCHI, A. O. Sobre engobes e mancha d'água. *Cerâmica Industrial*, 7 (4) Julho/Agosto, p.31-39, 2002.
- [28] ASKELAND, D. R; WRIGHT, W. J; Ciência e engenharia dos materiais. Editora Cengage Learnig, São Paulo, SP, 2016, 648 p.
- [29] IBAÑEZ, A.; SANDOVAL, F. – “La cocción rápida” – *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 35 [6], 433-438 (1996).

- [30] AMORÓS, J.L; ORTS, M.J; GOZALBO, A; MONTIEL, E. Acordo Esmalte-Suporte (III): Elasticidade dos suportes e vidrados cerâmicos, *Cerâmica Industrial*, v.2, n.3/4, Maio/Agosto, p. 19-27, 1997.
- [31] MELCHÍADES, F. G; QUINTEIRO, E; BOSCHI, A. O. – A curva de gresificação: Parte 1. *Cerâmica Industrial*, 01 (04/05) Agosto/Dezembro, p. 30-31, 1996.
- [32] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 13817:1997 – Placas cerâmicas para revestimento – Classificação.
- [33] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 13818:1997 – Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios.
- [34] BOCCACCINI, A. R; HAMANN, B. Review *In Situ* high-temperature optical microscopy. *Journal of Materials Science*, 34, p. 5419 – 5436, 1999.
- [35] PAGANELLI, M; SIGHINOLFI, D. The optical fleximeter to study deformations on ceramics, *Industrial Ceramics*, v.29, n.1, p. 1-6, 2009.
- [36] MOTTA, J. F. M; ZANARDO, A; JUNIOR, M. C. As matérias-primas cerâmicas. Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. *Cerâmica Industrial*, 6 (2) Março/Abril, 2001.