

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

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CAMADA DE ENGOBE SOBRE A
CURVATURA CENTRAL DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS**

Ronaldo Crosio Gennari

São Carlos
2011

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

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CAMADA DE ENGOBE SOBRE A
CURVATURA CENTRAL DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS**

Ronaldo Crosio Gennari

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

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

G333ei

Gennari, Ronaldo Crosio.

Estudo da influência da camada de engobe sobre a curvatura central de revestimentos cerâmicos / Ronaldo Crosio Gennari. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

83 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Revestimentos cerâmicos. 2. Planaridade. 3. Cerâmica.
I. Título.

CDD: 620.142 (20ª)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Yvan e Lúcia, pelo suporte, incentivo e dedicação em todas as etapas de minha vida.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2006).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

RONALDO CROSIO GENNARI

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 05 DE DEZEMBRO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA:



PROF.DR. ANSELMO ORTEGA BOSCHI
ORIENTADOR
PPG-CEM / DEMa - UFSCAR



PROF. DR. JOÃO BAPTISTA BALDO
PPG-CEM / DEMa - UFSCAR



PROF. DR. RODRIGO TOGNOTTI ZAUBERAS
UNIMONTE- Centro Universitário Monte Serrat

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi pela sua orientação, ensino, incentivo e paciência desde os tempos da graduação até os dias atuais.

Ao Fábio Gomes Melchhiades pela co-orientação e inestimável ajuda em todos os momentos.

Ao Luciano Luis da Silva da Endeka Ceramics, pelo fornecimento das matérias-primas e engobes e pela constante disponibilidade em auxiliar.

Ao Ricardo Sbarai da Endeka, pela boa vontade e inestimável auxílio na realização do teste industrial.

Ao Marcelo Dal Bó pela colaboração e auxílio no desenvolvimento do trabalho.

À LEF Cerâmica, em especial àqueles que permitiram e contribuíram para a realização do teste industrial: Masahide, Luiz Carlos Dolens, Jamilson Bueno de Camargo e Sérgio Aparecido Victorino.

Ao CCB – Centro Cerâmico do Brasil - pela realização dos ensaios de curvatura central.

Ao Prof. Dr. Dachamir Hotza do DEA-UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina) pelo suporte financeiro através do projeto CAPES Pró-Engenharias.

À CAPES e ao PPGCEM pelo suporte e apoio financeiro.

RESUMO

Devido à importância da planaridade das placas cerâmicas para revestimento de pisos e paredes, o presente trabalho visa identificar a influência da camada de engobe sobre o comportamento da curvatura central e, a partir de então, permitir uma maior compreensão do fenômeno de acoplamento suporte-engobe-esmalte. Os engobes são utilizados atualmente como camada intermediária nas placas de revestimentos cerâmicos. Dentre as funções apresentadas pelos engobes, podem ser destacadas algumas como: ocultar a cor do suporte cerâmico, eliminar defeitos superficiais e impedir reações entre o suporte e o esmalte cerâmico. Além disso, o engobe também tem papel no acoplamento entre suporte e esmalte, porém este é um dos aspectos menos tratado na literatura. Para a realização do estudo, foram formuladas distintas composições de engobes, com variações planejadas nas características de comportamento durante a queima (fusibilidade e expansão térmica linear). Com o auxílio da técnica de planejamento de experimentos (DOE) com análise fatorial 2^k estudou-se o efeito dessas variáveis sobre a curvatura central. Os resultados permitiram a compreensão do efeito de cada uma das variáveis e do papel do engobe sobre a planaridade das placas cerâmicas. Partindo das análises dos resultados obtidos, sugeriu-se um método estatístico que possa auxiliar na redução das curvaturas centrais das placas cerâmicas à partir do conhecimento das características do engobe, para mesma tipologia de esmalte.

STUDY OF THE INFLUENCE OF ENGOBE LAYER ON THE CENTRAL CURVATURE OF CERAMIC TILES

ABSTRACT

Given the importance of planarity of the tiles for covering of floor and walls, this work aims to identify the influence of engobe layer on the behavior of central curvature, and from then on, allowing a greater understanding of the phenomenon of coupling support-engobe-enamel. The engobes are currently used as intermediate layer of ceramic tiles. Among the functions provided by engobes, some can be highlighted, hide the color of the ceramic, eliminate surface defects, to prevent reactions between the substrate and the ceramic glaze. In addition, the engobe also have a role in the coupling between substrate and enamel, but this is one of the least studied in the literature. To conduct the study, distinct engobes compositions were formulated, with planned variations in their behavior during the burning (fusibility and thermal expansion). With the help of the technique of design of experiments (DOE) with 2^k factorial analysis, it was possible to study the effect of these variables on the central curvature. Results helped to understand the effect of each variable and the role of engobe on the flatness of the ceramic tiles. From the analysis of the results obtained it was suggested a statistical method that can help reduce the central curvature of the tiles from the knowledge of the characteristics of the engobe to the same type of enamel.

PUBLICAÇÕES

GENNARI, R.C.; DAL BÓ, M.; 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**. v. 17, nº 01, p.14-19, 2012.

GENNARI, R.C.; DAL BÓ, M.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. A influência das características do engobe na curvatura central das placas cerâmicas - Parte I: Desenvolvimento do engobes. **Cerâmica Industrial**. v. 16, nº 5-6, p. 12-14, 2011.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xix
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO.....	01
1.1 Introdução e Justificativa do Trabalho.....	01
1.2 Objetivos.....	02
1.2.1 Objetivo Geral.....	02
1.2.2 Objetivos Específicos.....	02
CAPÍTULO 2 REVISÃO DA LITERATURA	03
2.1 Revestimentos Cerâmicos.....	03
2.1.1 Definição.....	03
2.1.2 Normas Técnicas e Classificação.....	04
2.2 Engobes Cerâmicos.....	06
2.2.1 Definição.....	06
2.2.2 Funções e Características.....	06
2.3 A Curvatura de Revestimentos Cerâmicos.....	07
2.3.1 O Acordo Esmalte Suporte.....	09
2.3.2 Cálculos Teóricos de Curvatura e de Tensões	12
2.3.3 A Expansão Térmica de Suportes e Esmaltes Cerâmicos.....	16
2.3.4 O Módulo Elástico de Suporte e Vidrado Cerâmico.....	24

CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Planejamento de experimentos.....	27
3.2 Desenvolvimento e caracterizações dos engobes.....	29
3.3 Teste semi industrial e ensaios de curvatura central.....	32
3.4 Análise estatística dos dados.....	34
3.5 Método de controle.....	34
3.6 Acordo suporte-engobe.....	35
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1 Planejamento de experimentos.....	37
4.2 Desenvolvimento e caracterizações dos engobes.....	38
4.3 Teste semi-industrial.....	48
4.4 Ensaios de curvatura central.....	50
4.5 Análise estatística dos dados.....	54
4.7 Método de controle.....	67
4.8 Acordo suporte-engobe-esmalte.....	72
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES.....	77
CAPÍTULO 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 Requisitos de qualidade dos revestimentos cerâmicos.....	04
Tabela 2.2 Grupos de absorção de água e métodos de fabricação.....	06
Tabela 2.3 Coeficientes de expansão térmica de várias fases cerâmicas.....	21
Tabela 3.1 Variáveis e níveis de estudo das características dos engobes.....	28
Tabela 3.2 Parâmetros utilizados na moagem dos engobes.....	29
Tabela 3.3 Parâmetros de aplicação dos engobes.....	33
Tabela 4.1 Experimentos necessários para análise fatorial completa.....	37
Tabela 4.2 Proporção das matérias-primas para diferentes composições expressas em % em peso.....	38
Tabela 4.3 Caracterização das suspensões dos engobes.....	39
Tabela 4.4 Coeficiente de expansão térmica estimado versus experimental.	40
Tabela 4.5 Parâmetro L* dos engobes queimados em temperatura 1100°C..	42
Tabela 4.6 Densidade aparente geométrica de compactação dos engobes.	43
Tabela 4.7 Comparativo entre engobes moídos em laboratório versus semi-industrialmente queimados na temperatura de 1100°C.....	48
Tabela 4.8 Valores dos parâmetros obtidos na aplicação dos engobes.....	49
Tabela 4.9 Medidas de curvatura central para os engobes DBF e DBR.....	50
Tabela 4.10 Medidas de curvatura central para os engobes DMF e DMR.....	51
Tabela 4.11 Medidas de curvatura central do suporte.....	51
Tabela 4.12 Medidas de curvatura central para os engobes DAF e DAR.....	52
Tabela 4.13 Influência do suporte na curvatura central.....	53
Tabela 4.14 Influência da camada de esmalte.....	54
Tabela 4.15 Valores dos fatores utilizados na análise de experimentos.....	55
Tabela 4.16 Valores médios de curvatura obtidos para o teste completo.....	56
Tabela 4.17 ANOVA - Análise de variância.....	58
Tabela 4.18: Estimativas de efeitos das variáveis sobre a curvatura central	59

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 Representação esquemática das camadas que constituem os revestimentos cerâmicos.....	03
Figura 2.2 Imprecisões no formato das placas cerâmicas de revestimento	05
Figura 2.3 Evolução da curvatura e da tensão esmalte-suporte durante o resfriamento da peça no forno.....	10
Figura 2.4 Acoplamento esmalte suporte através da curva dilatométrica...	11
Figura 2.5 Curvatura Concâva($D>0$).....	13
Figura 2.6 Curvatura Convexa ($D<0$).....	13
Figura 2.7 Variação de K_r em função de m (ev/es) e n (Ev/Es).....	14
Figura 2.8 Variação de K'_r em função de m (ev/es) e n (Ev/Es).....	16
Figura 2.9 Variação do coeficiente de dilatação térmica em função da temperatura.....	17
Figura 2.10 Coeficiente de dilatação térmica em determinada temperatura	17
Figura 2.11 Coeficiente de dilatação médio entre duas temperaturas.....	18
Figura 2.12 Curva de expansão térmica de um vidrado.....	18
Figura 2.13 Curvas de dilatação térmica de vidros requeimado e temperado.....	19
Figura 2.14 Curva de expansão térmica do suporte.....	20
Figura 2.15 Curva de expansão térmica de argilas. (1) com baixo conteúdo de quartzo; (2) alto conteúdo de quartzo.....	21
Figura 2.16 Variação dos coeficientes de dilatação em função das temperaturas de queima.....	22
Figura 2.17 Determinação experimental da diferença de contração entre o vidrado e o suporte.....	23
Figura 2.18 Curva carga-deformação típica de uma ruptura frágil.....	24
Figura 2.19 Influência da temperatura sobre o módulo de elasticidade de um vidro soda cal.....	25
Figura 3.1 Fuxograma geral das etapas do projeto.....	28
Figura 4.1 Curvas dilatométricas dos engobes.....	41

Figura 4.2 Valores da coordenada cromática L^* para os engobes.....	42
Figura 4.3 Curva de compactação dos engobes.....	43
Figura 4.4 Retração Linear de queima dos engobes DBF e DBR.....	45
Figura 4.5 Retração Linear de queima dos engobes DMF e DMR.....	46
Figura 4.6 Retração Linear de queima dos engobes DAF e DAR.....	46
Figura 4.7 Curvas de retração linear de queima dos engobes.....	47
Figura 4.8 Curvas de absorção de água dos engobes.....	47
Figura 4.9 Valores médios marginais da curvatura em função de alfa.....	56
Figura 4.10 Valores médios marginais da curvatura em função da retração de queima.....	57
Figura 4.11 Valores médios marginais da curvatura em função da camada aplicada.....	57
Figura 4.12 Diagrama de Pareto dos efeitos sobre a curvatura central.....	60
Figura 4.13 Superfície de resposta Retração versus alfa (camada em -1)....	61
Figura 4.14 Superfície de resposta Retração versus alfa (camada em 0)....	61
Figura 4.15 Superfície de resposta Retração versus alfa (camada em +1)...	62
Figura 4.16 Superfície de resposta retração versus camada (alfa em -1)....	62
Figura 4.17 Superfície de resposta retração versus camada (alfa em 0).....	63
Figura 4.18 Superfície de resposta retração versus camada (alfa em +1)....	63
Figura 4.19 Superfície de resposta alfa versus camada (RLq em -1).....	64
Figura 4.20 Superfície de resposta alfa versus camada (RLq em 0).....	64
Figura 4.21 Superfície de resposta alfa versus camada (RLq em +1).....	65
Figura 4.22 Diagrama dos valores previstos versus residuos para os resultados de curvatura central.....	66
Figura 4.23 Diagrama da probabilidade normal para os resultados de curvatura central.....	67
Figura 4.24 Superfície de resposta para RLq x camada (alfa=70).....	68
Figura 4.25 Superfície de resposta para RLq x camada (alfa=80).....	69
Figura 4.26 Superfície de resposta para RLq x camada (alfa=90).....	69
Figura 4.27 Perfis de curvaturas para retração linear x camada (alfa=70, 80 90°C^{-1}).....	71
Figura 4.28 Curvas dilatométricas do suporte e engobe DBF.....	72

Figura 4.29 Curvas dilatométricas do suporte e engobe DBR.....	73
Figura 4.32 Curvas dilatométricas do suporte e engobe DAF.....	74
Figura 4.33 Curvas dilatométricas do suporte e engobe DAR.....	75

SÍMBOLOS E ABREVIações

mm	Milímetro
T.P.F.	Tripolifosfato
C.M.C	Carboximeticelulose
g/cm ³	Grama por centímetro cúbico
s	Segundos
g	Gramas
g/m ²	Gramas por metro quadrado
α	Coefficiente dilatométrico

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Os revestimentos cerâmicos devem possuir forma e dimensões definidas, com estreitos limites de tolerâncias nestas características, garantindo assim o efeito estético do ambiente onde são assentados. Distorções do formato e das dimensões em uma peça ou entre peças diferentes comprometem seriamente a estética do ambiente, especialmente quando se considera que as peças são assentadas consecutivamente, com distâncias muito pequenas entre si.

Neste sentido, inúmeros estudos já foram realizados visando identificar os fatores responsáveis pela curvatura dos revestimentos cerâmicos. A maior parte destes estudos relaciona os efeitos produzidos pelas deformações pirolásticas do suporte e pelas tensões oriundas do acoplamento esmalte-suporte. Neste último caso, as tensões mencionadas decorrem das diferenças de retração experimentadas pelo esmalte e pelo suporte cerâmico durante a etapa de resfriamento, ao final da queima.

Entretanto, os estudos existentes sobre o acoplamento esmalte-suporte e suas conseqüências sobre a curvatura dos revestimentos cerâmicos desconsideram a camada de engobe, utilizada praticamente na totalidade dos produtos esmaltados fabricados atualmente. Apesar da importância da utilização do engobe para ocultar a cor do suporte e viabilizar a decoração em produtos que utilizam esmaltes transparentes, (além de impedir reações indesejadas do suporte com o esmalte durante a queima), a forma como esta camada afeta as tensões desenvolvidas no esmalte e no suporte não é conhecida, e os conceitos envolvidos no acoplamento esmalte-suporte não podem ser diretamente aplicados pelo fato do engobe não apresentar os fenômenos de transição vítrea e amolecimento, que caracterizam os materiais de natureza vítrea, tais como os esmaltes. Devido à ausência de informações sobre o assunto na literatura científica e a relevância do tema para a compreensão de um fenômeno de clara aplicação tecnológica acredita-se que

os resultados advindos de um estudo detalhado sobre a influência do engobe na curvatura desenvolvida pelos revestimentos cerâmicos possam gerar uma contribuição efetiva para o setor de revestimento cerâmico.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do projeto é o estudo da influência da camada de engobe sobre a planaridade das placas cerâmicas através do relacionamento entre as características do engobe e a curvatura central.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar o efeito de características dos engobes, como dilatação térmica e fusibilidade, sobre a magnitude da curvatura central das placas cerâmicas.

Compreender os fatores relacionados ao acoplamento esmalte-engobe-suporte.

Sugerir método que possibilite estimar a obtenção de placas cerâmicas com elevada planaridade.

CAPÍTULO 2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 REVESTIMENTOS CERÂMICOS

2.1.1 DEFINIÇÃO

Cerâmicas de revestimento ou placas cerâmicas são materiais da indústria de construção civil utilizados para revestimento e acabamento de pisos e paredes de locais residenciais, comerciais e industriais. A categoria dos revestimentos cerâmicos engloba os pisos, azulejos, ladrilhos e pastilhas [1], que de maneira geral, apresentam as seguintes características e vantagens: facilidade de limpeza e higiene, resistência mecânica, resistência ao ataque de líquidos, durabilidade, não-inflamabilidade, entre outras.

Os revestimentos cerâmicos esmaltados são placas formadas por três camadas sobrepostas, conhecidas como esmalte ou vidrado (camada superior), engobe (camada intermediária) e suporte ou base (camada inferior). De maneira geral, apresentam as seguintes características e funções [2,3]:

- Esmalte ou vidrado: apresenta característica vítrea após a queima, e têm como funções, além da impermeabilização da placa, apresentar características fundamentais para atendimento das solicitações em sua superfície, que podem ser de origem mecânica, térmica ou química. O vidrado também é responsável pelas características estéticas do revestimento;

- Engobe: camada intermediária com função principal de ocultar o corpo cerâmico, possibilitando a utilização de decoração com esmaltes que apresentam transparência; e

- Suporte ou base: camada estrutural do revestimento; apresenta maior espessura que as outras camadas e é a principal responsável pela resistência mecânica das placas cerâmicas.



Figura 2.1 Representação esquemática das camadas dos revestimentos cerâmicos.

2.1.2 NORMAS TÉCNICAS E CLASSIFICAÇÃO

Para garantir o atendimento das exigências de recobrimento de pisos e paredes, a produção de revestimentos cerâmicos deve ser feita visando à obtenção de produtos com características definidas em normas específicas. As normas NBR13818 / ISO13006 especificam uma série de requisitos divididos em características visuais, geométricas, físicas e químicas [4], mostrados na Tabela 2.1 e que garantem produtos conformes e com possibilidade de certificação por parte do órgão responsável. De maneira geral, as características geométricas são aquelas referentes à forma e dimensão do produto; visuais referem-se aos aspectos visíveis na superfície esmaltada do placa cerâmica; químicas fazem referência a diversas reações que podem ocorrer entre a superfície e agentes externos, as físicas, referentes ao comportamento da placa ao ser submetida a diversos tipos de ensaios físicos.

As características geométricas, enfoque deste estudo, podem ser divididas em: determinantes das dimensões (espessura e comprimento dos lados) e determinantes do formato (retitude lateral, ortogonalidade, curvatura lateral, curvatura central e empeno).

Tabela 2.1: Requisitos de qualidade dos revestimentos cerâmicos [4].

Visuais	Geométricas	Químicas	Físicas
Defeitos superficiais	Dimensões dos lados	Resistência ao manchamento	Absorção de água
Variação tonalidade	Espessura	Resistência química	Carga de ruptura
	Ortogonalidade		Módulo de ruptura
	Retitude lateral		Abrasão
	Curvatura central		Abrasão profunda
	Curvatura lateral		Gretagem
	Empeno		

Na Figura 2.2 encontram-se representadas as principais imprecisões com relação ao formato. A retitude lateral (+a, -a) garante que os lados das peças apresentem o menor desvio possível entre o centro e as extremidades dos

lados no plano da peça. A ortogonalidade (+b, -b) indica o desvio no esquadro das peças, avaliando a retangularidade dos ângulos. A curvatura central (+c, -c) avalia a flecha vertical no centro da peça em relação ao plano definido por três dos quatro vértices. A curvatura lateral (+d, -d) mede a flecha lateral de um lado em relação ao plano definido por três dos quatro ângulos. Por fim, o empeno (+e, -e) é definido como o desvio de um vértice ao plano definido pelos outros três vértices.

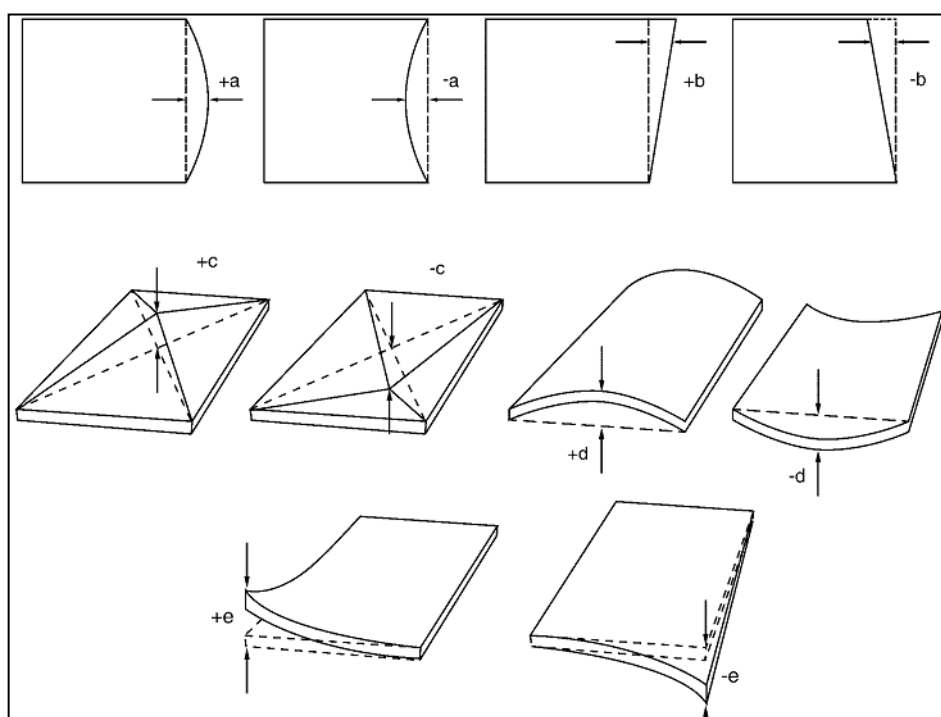


Figura 2.2 Imprecisões no formato das placas cerâmicas de revestimento[5].

Os revestimentos cerâmicos são classificados e divididos em dois grupos: de acordo com a faixa de absorção de água e com o método de fabricação [5], (tabela 2.2). O método da extrusão é pouco utilizado no Brasil, e produz peças de alta qualidade, para fins especiais. O método da prensagem é largamente utilizado, sendo o responsável pela maioria da produção nacional.

Tabela 2.2 Grupos de absorção de água e métodos de fabricação [5]

Métodos de fabricação					
Grupos		Absorção	Extrusão	Prensagem	Outros
		(%)	A	B	C
I	Ia	$Abs \leq 0,5$	AI	Bla	CI
	Ib	$0,5 < Abs \leq 0,5$		Blb	
II	IIa	$3,0 < Abs \leq 6,0$	Alla	BIIa	CII
	IIb	$6,0 < Abs \leq 10,0$	Allb	BIIb	
III		$Abs > 10,0$	AIII	BIII	CIII

2.2 ENGOBES CERÂMICOS

2.2.1 DEFINIÇÃO

Engobe é uma camada ou cobertura intermediária, aplicado na forma de suspensão líquida no corpo cerâmico cru ou queimado.

É constituído quimicamente de materiais plásticos e não-plásticos, com funções específicas.

2.2.2 FUNÇÕES E CARACTERÍSTICAS

Atualmente, a grande maioria dos revestimentos cerâmicos feitos no Brasil é composta por produtos esmaltados obtidos pelo processo de monoqueima. Neste tipo de produto é fundamental a utilização de camada intermediária entre o suporte cerâmico e a camada de esmalte. Essa camada é denominada de engobe e têm algumas funções em especiais [2]:

- Ocultar a cor do suporte cerâmico;
- Eliminar defeitos superficiais;
- Impedir reações entre suporte e esmalte cerâmico;
- Diminuir o fenômeno da mancha d`água.

A garantia de um bom desempenho do engobe nas funções acima descritas depende da seleção criteriosa das matérias-primas e de introdução

em proporções adequadas para o produto e para o processo de fabricação. Em geral, os engobes são constituídos por misturas de matérias-primas que podem ser classificadas em 3 tipos:

- Plásticas: argilas, caulim e bentonitas;
- Fundentes: fritas cerâmicas (primários) e feldspatos, talcos, carbonatos, silicatos de cálcio e magnésio (secundários);
- Opacificantes: silicato de zircônio, fritas brancas.

Na proporção das matérias-primas para formulação dos engobes leva-se em consideração a obtenção de características como a cor, a opacidade, a fusibilidade, a dilatação térmica e a plasticidade. Como destaque, vale citar a fusibilidade, propriedade de importância fundamental, pois apresenta relação com a aderência do engobe com o suporte e com o esmalte, e com o fenômeno de mancha d'água [6].

2.3 A CURVATURA DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Estudos demonstram que a curvatura das peças cerâmicas pode ser causada principalmente por três fatores [7,8,9]:

- a distribuição de temperaturas internas do forno;
- a deformação pirolástica do suporte cerâmico;
- o acoplamento entre as camadas que cobrem o suporte cerâmico.

Em geral, parte dos problemas de planaridade apresentados pelas peças ocorrem na região de queima do forno e podem ser corrigidos através da regulagem de temperaturas dos mesmos [9]. Os fornos contínuos a rolos, utilizados na atualidade em indústria de revestimentos, operam permanentemente aquecidos, divididos em zonas com temperaturas diferentes, por onde as peças são conduzidas. Este tipo de sistema incrementou-se a partir do início dos anos 70, quando foram desenvolvidos, na Itália, os fornos

de passagem rápida, onde as peças são conduzidas em câmaras de diferentes temperaturas, através de rolos refratários rotativos.

A superfície inferior do suporte e o esmalte aplicado na superfície superior das peças perturbam a homogeneidade das variações dimensionais que ocorrem em cada superfície durante a queima. Deste modo, as temperaturas programadas acima e abaixo do plano de rolos devem ser consideravelmente distintas ao longo do ciclo de queima para conferir a mesma retração nas duas superfícies das peças

A deformação piropoplástica surge como uma consequência do excesso de fases líquidas formadas durante a queima, ou mesmo da viscosidade reduzida das mesmas [7]. Durante a condução das peças no forno através de rolos refratários, é possível que a massa venha a curvar-se para acompanhar a rotação dos rolos, visto que a mesma encontra-se submetida ao esforço vertical aplicado pelo seu próprio peso. A deformação piropoplástica é uma característica de massas altamente vitrificadas, tais como as massas de grês e porcelanato, no caso de revestimentos cerâmicos. Dentre as variáveis que controlam a deformação piropoplástica estão a composição química da massa, a distribuição de tamanho de partículas, a compactação e o ciclo de queima. O aumento da compactação da massa é indicado como uma boa alternativa para evitar problemas de deformação piropoplástica, pois é possível obter a porosidade almejada no produto final sem a necessidade da formação excessiva de fases líquidas durante a queima.

2.3.1 O ACORDO ESMALTE-SUPORTE

Quando um material recoberto por outro, de natureza distinta, é submetido a um tratamento térmico, é natural que as variações dimensionais entre os mesmos não sejam compatíveis. A diferença de tamanho gerada entre estes dois materiais fortemente ligados origina tensões, que podem ser aliviadas através da curvatura do conjunto.

Durante o aquecimento da peça no forno, o suporte e o esmalte podem sofrer dilatações diferentes, pois existe um instante em que o esmalte amolece sobre o suporte e passa a comportar-se como um líquido que acompanha as variações dimensionais apresentadas pelo suporte. Esta situação prevalece até uma determinada etapa do resfriamento do forno, onde o esmalte volta a comportar-se como um sólido e apresenta a sua própria retração. A partir deste instante, se o suporte e o esmalte apresentarem retrações diferentes, serão gerados tensões responsáveis pela curvatura das peças.

A análise da evolução de uma placa cerâmica esmaltada durante a queima e resfriamento, mostrada na Figura 2.3, demonstra como se comportam as duas camadas nesta etapa.

Na temperatura de queima do vidrado, as duas camadas apresentam dimensões iguais, pois o vidrado encontra-se em um estado viscoso e se acomodará de acordo com a redução de tamanho do suporte. Durante o resfriamento o comportamento é diferente, pois o vidrado passa a se solidificar gradualmente até tornar-se rígido e com forte adesão ao suporte. A temperatura na qual isso ocorre é conhecida como temperatura de acoplamento efetivo (T_a). Abaixo dessa temperatura, durante o resfriamento, as retrações sofridas pelo suporte não são acompanhadas pelo vidrado, originando tensões entre eles. Para minimizar as tensões geradas ocorre a curvatura da peça, que pode ser de natureza concâva ou convexa.

As seguintes situações podem ocorrer, considerando o caso ideal, onde o vidrado e o suporte são sólidos homogêneos, isotrópicos, elásticos (obedecem à lei de Hooke) e não formam interface de reação entre eles, quando:

- a retração do suporte e do vidrado é igual, não são geradas tensões nem ocorre curvatura da peça.
- a retração do suporte é maior que a retração do vidrado, são desenvolvidas tensões entre as camadas; o suporte comprime o vidrado e sofre tração por parte dele. Essas tensões são minimizadas pela curvatura da peça no sentido convexo, como é mostrado no lado esquerdo da Figura 2.3.

- a retração do vidro é maior que a retração do suporte também são desenvolvidas tensões entre as camadas, porém o vidro sofre tração e comprime o suporte. A curvatura da peça é no sentido concavo como mostrado no lado direito da Figura 2.3.

Nos casos exemplificados acima também deve ser considerada a situação ideal onde o resfriamento da peça no forno é lento e as temperaturas das duas camadas são iguais.

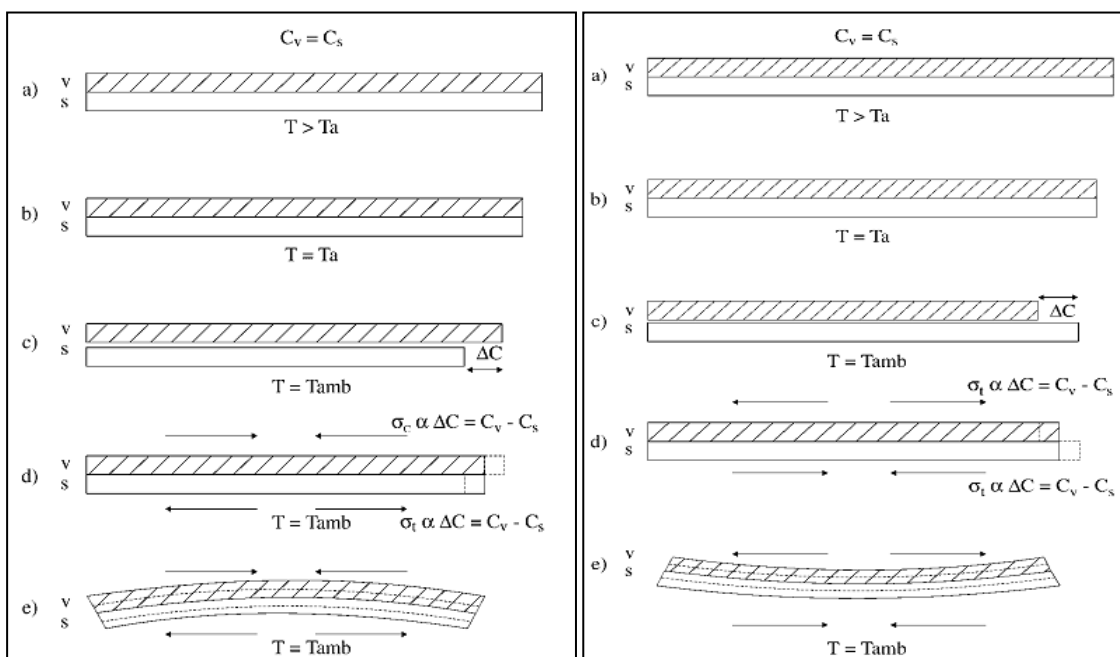


Figura 2.3 Evolução da curvatura e da tensão esmalte-suporte durante o resfriamento da peça no forno [3].

A temperatura em que o esmalte volta a comportar-se como um sólido é denominada por temperatura de acoplamento efetivo [10]. Tal temperatura pode ser determinada como a média entre a temperatura de transformação vítrea (T_g) e a temperatura de fusão do esmalte (T_r).

O acordo esmalte-suporte pode ser avaliado experimentalmente através da sobreposição das curvas dilatométricas do suporte e do esmalte. Considera-se que a expansão sofrida por um material no aquecimento é numericamente igual à retração sofrida pelo mesmo no resfriamento para uma dada faixa de temperaturas.

Neste sentido, o controle da expansão térmica do suporte e do esmalte assume particular importância para o controle da curvatura e para evitar o gretamento da camada de esmalte. No caso do suporte, a expansão térmica dependerá fundamentalmente das fases presentes na microestrutura e da proporção entre as mesmas. Assim, as matérias-primas empregadas, a composição da massa e o processamento empregado definem o coeficiente de expansão térmica do material. Para os esmaltes cerâmicos, em muitos casos a dilatação térmica pode ser determinada unicamente pela composição química percentual do mesmo [11].

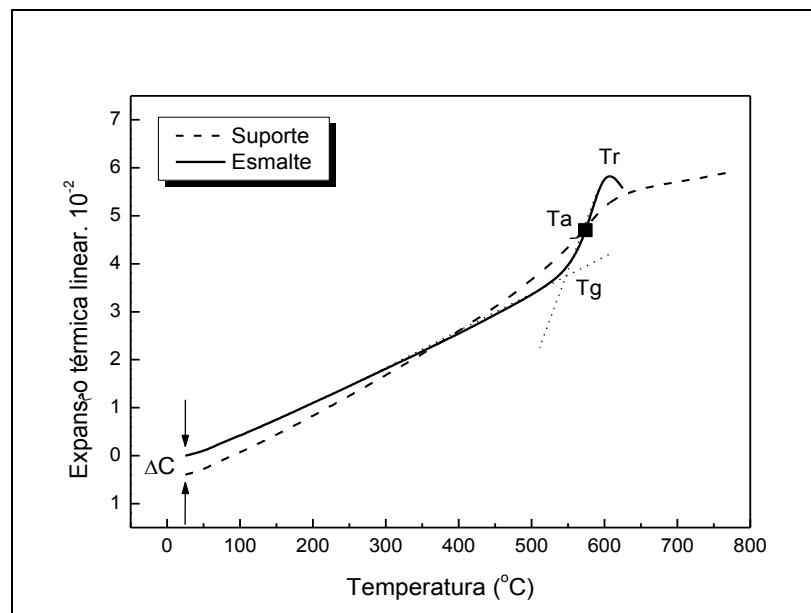


Figura 2.4 Acoplamento esmalte-suporte através das curvas dilatométricas [8].

É importante considerar que os estudos realizados a respeito dos efeitos do acoplamento sobre a curvatura [8,12,13] levam em conta apenas o acoplamento suporte-esmalte. No entanto, atualmente, quase todos os fabricantes de revestimentos cerâmicos fazem uso de uma camada de engobe, intermediária entre o suporte e o esmalte cerâmico, o que complica ainda mais a previsão das curvaturas e tensões esmalte-suporte desenvolvidas em placas cerâmicas.

2.3.2. CÁLCULOS TEÓRICOS DE CURVATURA E DE TENSÕES

Curvatura da peça

Além da existência de relação entre a diferença de expansão térmica das camadas e o surgimento de tensões e curvaturas, a magnitude das duas últimas também está relacionada com o módulo de elasticidade, com as espessuras das camadas e com a temperatura de acoplamento efetivo do vidrado.

Muitos trabalhos foram direcionados para estudar o acoplamento do esmalte ao suporte em materiais cerâmicos. A aplicação da equação de Timoshenko no sistema esmalte-suporte permite prever a natureza e a intensidade das curvaturas geradas. Seu modelo faz uma série de considerações necessárias [8]:

- durante o resfriamento no forno, as temperaturas do esmalte e do suporte são iguais;
- tanto o esmalte como o suporte são isotrópicos e homogêneos;
- o esmalte e o suporte são sólidos elásticos e obedecem à lei de Hook;
- a aderência do esmalte ao suporte se dá através de uma interface [14] pouco reativa.

Levando em conta os aspectos listados acima, foi possível estabelecer a flecha de curvatura de uma placa esmaltada através da determinação das variações dimensionais apresentadas pelo suporte e pelo esmalte durante a queima.

A equação que expressa matematicamente essa relação é:

$$D = \frac{1}{8} \frac{L^2}{h} Kr \Delta c \quad (2.1)$$

Onde D = flecha de curvatura da peça (mm), h = espessura da peça (mm), L = comprimento da peça (mm), ($\Delta c = C_v - C_s$), C_s = retração do

suporte desde T_a até temperatura ambiente (em %) e C_v = retração do vidro (em %) nas mesmas condições de C_s .

O parâmetro adimensional Kr , expresso na equação abaixo, leva em consideração o efeito da razão entre os módulos de elasticidade do vidro e do suporte ($n = \frac{E_v}{E_s}$) e das espessuras ($m = \frac{e_v}{e_s}$) sobre a curvatura.

$$Kr = \frac{6(m+1)^2 mn}{m^4 n^2 + 4m^3 n + 6m^2 n + 4mn + 1} \quad (2.2)$$

Onde e_v = espessura do vidro (mm), e_s = espessura do suporte (mm), E_v = módulo de elasticidade do vidro (kgf/cm^2) e E_s = módulo de elasticidade do suporte (kgf/cm^2).

Da expressão (2.1) é possível extrair algumas conclusões:

- O sinal da flecha indicará o sentido da curvatura: se o vidro retrai mais que o suporte ($C_v > C_s$ e $\Delta c > 0$), a curvatura será concâva ($D > 0$), como mostrado na Figura 2.5; por outro lado se o suporte apresentar retração maior que o vidro ($C_v < C_s$ e $\Delta c < 0$), a curvatura será convexa ($D < 0$) como mostrado na Figura 2.6;

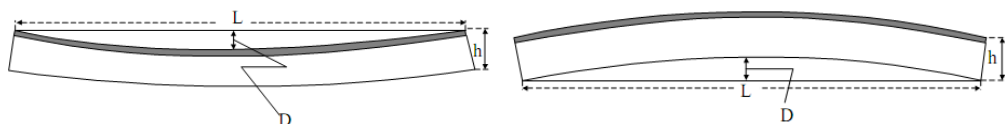


Figura 2.5 Curvatura Concâva ($D > 0$) Figura 2.6 Curvatura Convexa ($D < 0$)

- Considerando o mesmo vidro e suporte, a flecha da curvatura (D) aumenta com o aumento do comprimento (L) e com a diminuição da espessura (h);

- Existirá proporcionalidade direta entre D e Δc quando forem mantidos constantes os seguintes parâmetros: L e h , razões $\frac{E_v}{E_s}$ e $\frac{e_v}{e_s}$.
- Considerando peças com as mesmas dimensões (L e h constantes) e mesmo valor de Δc , a curvatura aumenta proporcionalmente ao aumento de K_r .

A figura 2.7 apresenta K_r em função de m e diferentes valores de n ; é possível observar que K_r e, conseqüentemente a curvatura, aumentam à medida que se aumenta m e/ou n . Isso significa que, considerando constantes as condições L , h e Δc , a curvatura é inversamente proporcional ao módulo de elasticidade do suporte e explica o fato de que ao modificarmos a temperatura de queima e/ou as condições de prensagem, mantendo-se constantes todas as demais variáveis do processo e a natureza do suporte e vidro, altera-se a curvatura da placa queimada.

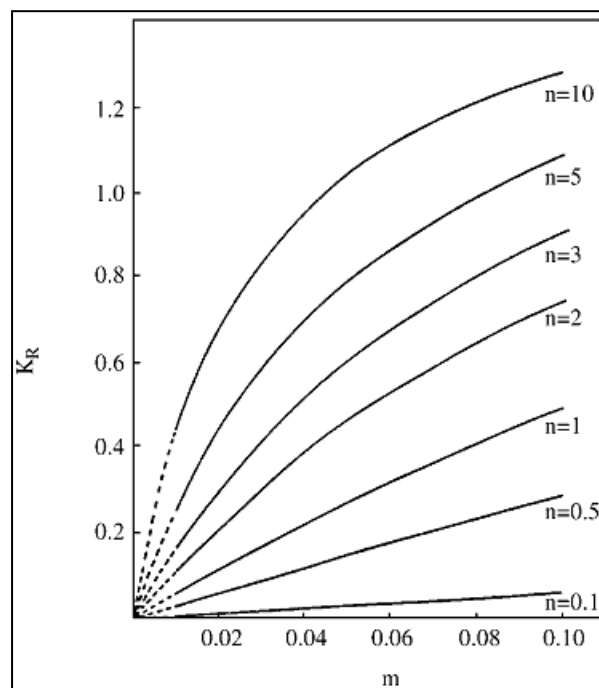


Figura 2.7 Variação de K_r em função de m e n [8].

Tensões esmalte-suporte

A relação entre a tensão que o suporte aplica sobre o vidro com as propriedades do vidro e do suporte estão expressas na equação abaixo:

$$\delta = E_v K'_r \Delta_c \quad (2.3)$$

Onde δ = tensão à qual está submetido o vidro pelo suporte (kgf/cm²) e E_v = módulo de elasticidade do vidro (kgf/cm²). A constante adimensional K'_r pode ser obtida a partir da expressão:

$$K'_r = \frac{nm^3 + nm^2 + 1}{m^4n^2 + 4m^3n + 6m^2n + 4mn + 1} \quad (2.4)$$

da equação (2.3) é possível concluir:

- o tipo de tensão (tração ou compressão) a que está submetido o vidro é função da diferença de retração do vidro e do suporte (Δc). Se o vidro retrair mais que o suporte ($C_v > C_s$ e $\Delta c > 0$), a tensão que o vidro estará submetido será de tração ($\delta > 0$). Por outro lado, se o suporte retrair mais que o vidro ($C_v < C_s$ e $\Delta c < 0$), o esforço a que estará submetido o vidro será de compressão ($\delta < 0$).
- assim como no caso da equação (2.1), existirá proporcionalidade direta entre δ e Δc quando as razões $\frac{E_v}{E_s}$ e $\frac{e_v}{e_s}$ de peças diferentes forem mantidas constantes.
- a tensão ao qual está submetido o vidro aumenta proporcionalmente ao aumento de K'_r e/ou E_v . A Figura 2.8 mostra a variação de K'_r em função de m e n ; é possível observar que K'_r diminui consideravelmente conforme o aumento de m . Conclui-se, portanto, que o esforço ao qual está submetido o vidro reduzirá com o aumento da espessura do mesmo.

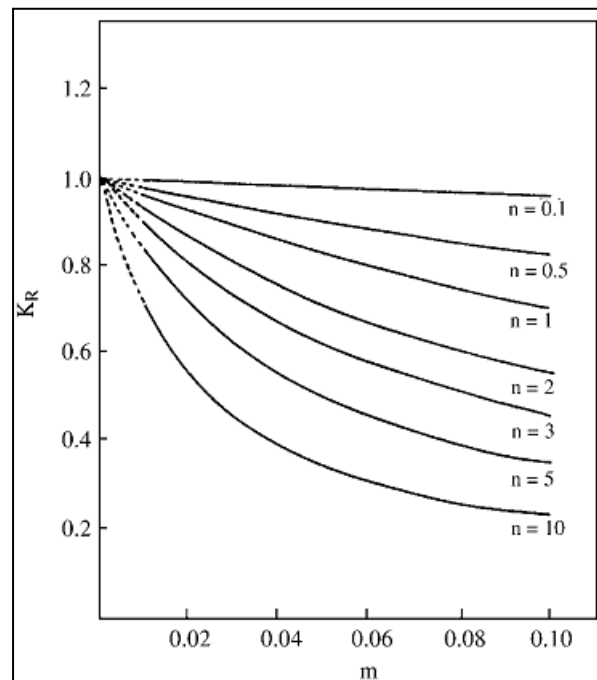


Figura 2.8 Variação de $K'r$ em função de m e n [8].

2.3.3 A EXPANSÃO TÉRMICA DE SUPORTES E ESMALTES CERÂMICOS

Quando um determinado material é submetido à ação do calor ocorre um aumento de sua energia interna; como consequência disso, há uma maior amplitude vibracional das moléculas e um maior distanciamento entre seus constituintes estruturais; o corpo sofre então um aumento dimensional, característico para cada material e relacionado por um fator denominado coeficiente de dilatação, podendo ser do tipo volumétrico γ , superficial β ou linear α .

Ao elevar-se a temperatura de um corpo sólido de um valor inicial T até outro valor $T + \Delta T$, sua dimensão linear L sofre um aumento de dimensão de ΔL . O coeficiente de dilatação médio é dado pela expressão:

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (2.5)$$

que pode ser definido como a variação dimensional que o material sofre por unidade de comprimento, ao ser elevada sua temperatura em um grau. De forma aproximada pode-se dizer que $\beta = 2\alpha$ e $\gamma = 3\alpha$.

O coeficiente de dilatação é expresso em K^{-1} e é variável com a temperatura como mostra a Figura 2.9. Seu valor real é dado pela tangente à curva de dilatação em uma determinada temperatura como apresentado na Figura 2.10.

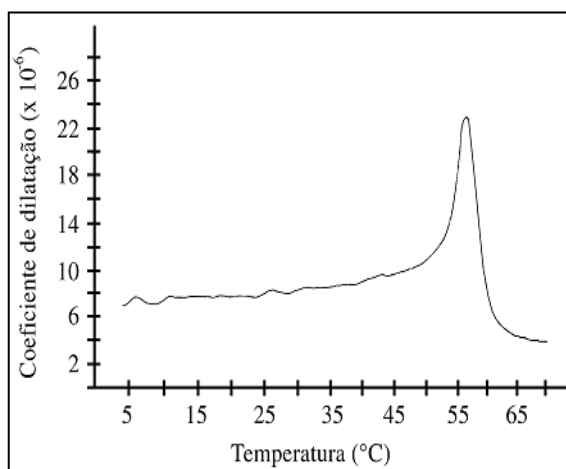


Figura 2.9: Variação do coeficiente de dilatação térmica em função da temperatura [12]

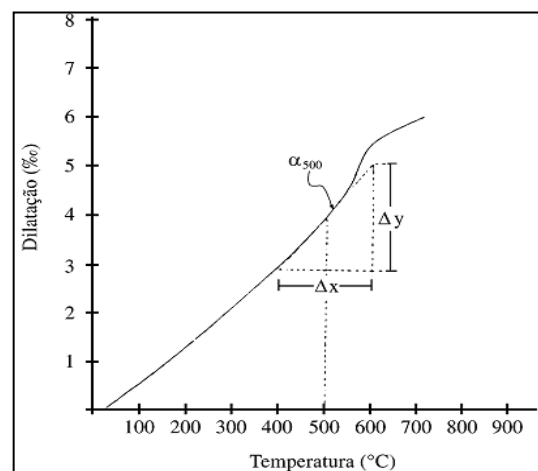


Figura 2.10: Coeficiente de dilatação em determinada temperatura [12]

Se não houver mudanças estruturais no material durante o aquecimento, a variação dimensional é praticamente linear em função da temperatura. Entretanto, se ocorrerem transformações como: modificações polimórfas, cristalização, devitrificação, pontos de transição, entre outros, a curva dilatométrica apresentará uma mudança de inclinação que será mais pronunciada quanto mais intensa for a transformação. Quando o coeficiente de dilatação refere-se a um intervalo de temperatura, por exemplo, entre 300 e 500°C como mostrado na Figura 2.11, costuma-se representar o valor do coeficiente médio através de dois subíndices ($\alpha_{300-500}$), referentes às temperaturas.

Dilatação Térmica dos Vidrados

A Figura 2.12 mostra a curva de expansão térmica característica de um vidro homogêneo (vidro). A curva apresenta um trecho inicial retilíneo (maior) onde, ao longo dele, o vidro mantém a rigidez mecânica e o valor constante do coeficiente de dilatação; após isso, há uma mudança na direção (T_I) com um aumento da tangente até chegar ao ponto T_S onde volta a ser retilínea; o intervalo entre T_I e T_S é conhecido como intervalo de relaxação ou de transformação onde ocorre a transição para o estado vítreo; O ponto T_g , intersecção entre os dois trechos retilíneos, é conhecido como ponto de transição vítrea.

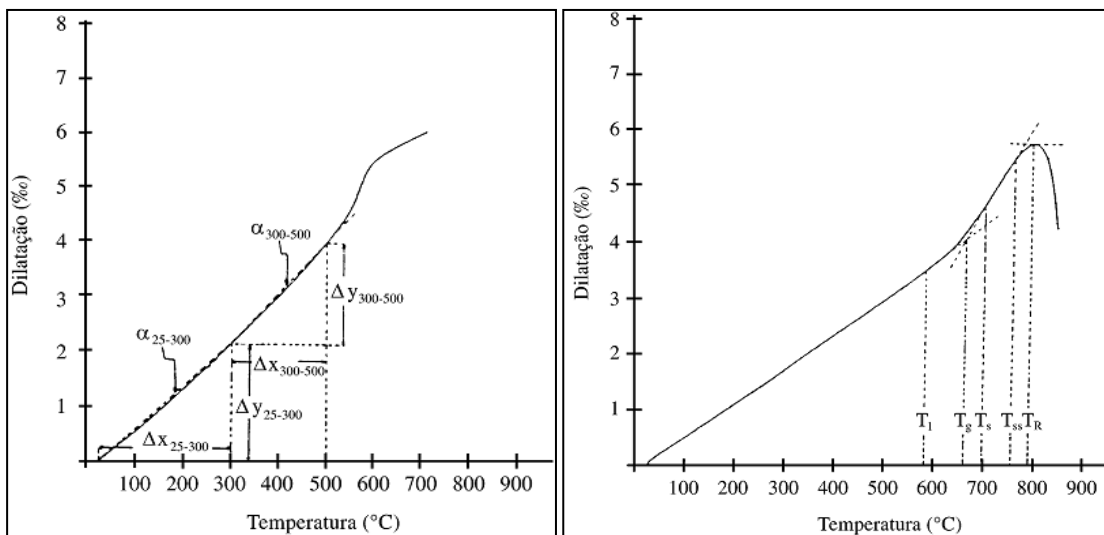


Figura 2.11 Coeficiente de dilatação médio entre duas temperaturas [12]

Figura 2.12 Curva de expansão térmica de um vidro [12]

A dilatação térmica dos vidrados pode ser influenciada por alguns fatores como o histórico térmico, a composição do vidro e a composição do vidro.

A figura 2.13 mostra o comportamento da dilatação térmica de um vidro com diferentes *históricos térmicos*: na curva A o vidro foi requeimado e na curva B temperado. Observa-se que quando um vidro sofre um resfriamento brusco e posterior aquecimento, a curva obtida (B) é diferente daquela mostrada para o vidro requeimado. Além disso, também é possível notar que esse mesmo vidro apresenta maior volume específico representado como uma dilatação remanescente no eixo das ordenadas (ponto b).

O maior volume é consequência do “congelamento” em um estado térmico superior, conservando as proporções espaciais daquele estado estrutural [12].

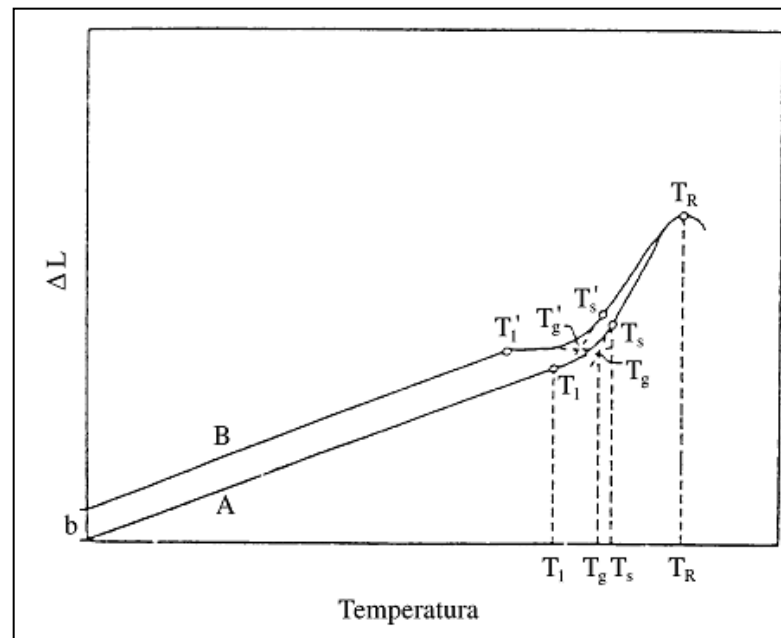


Figura 2.13 Curva de dilatação térmica de vidros requemados(A) e temperados(B) [12].

A magnitude da dilatação térmica sofrida pelo vidro durante o aquecimento é uma grandeza aditiva e diretamente dependente da *composição do vidro* e de suas características reticulares; algumas dos fatores que definem a coesão do retículo são: a configuração estrutural (índice de coordenação), o número de oxigênios dentro da estrutura, a força das ligações entre o oxigênio e íons formadores e entre o oxigênio e os íons modificadores. O coeficiente de dilatação térmica dos vidros pode ser estimado com base na equação abaixo:

$$\alpha = \frac{a_i m_i}{100} \cdot (10^{-7}) \quad (2.6)$$

onde m_i = a porcentagem de cada óxido e a_i = o fator dilatométrico aditivo de cada óxido. De maneira geral, os valores experimentais se aproximam dos

calculados quando se tratam de materiais homogêneos e diferem quando o material é heterogêneo.

Quando se tratam de vidrados heterogêneos, o coeficiente de dilatação térmica deve ser obtido experimentalmente, neste caso, para que o coeficiente seja representativo, é necessário que o corpo-de-prova do vidro em questão seja submetido a um tratamento térmico semelhante ao da queima industrial [12].

Dilatação Térmica de Suportes

A curva de dilatação característica de um suporte cerâmico é dada pela Figura 2.14, onde é possível observar que o primeiro segmento da curva é aproximadamente linear, alterando essa característica no ponto em que ocorre inversão do quartzo da forma alfa para beta a 573°C.

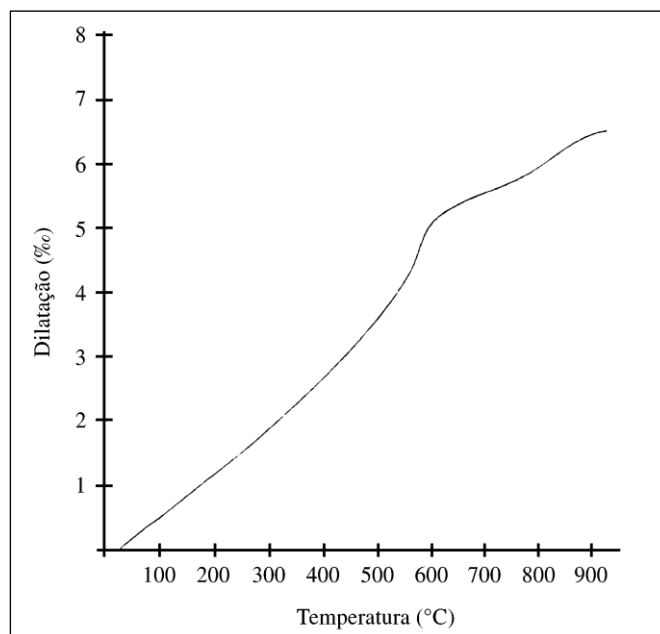


Figura 2.14 Curva de expansão térmica do suporte [12].

A dilatação térmica do suporte é influenciada pela natureza e teor das fases vítreas e cristalinas que se formam durante a queima, sendo a expansão térmica do produto uma função da composição da massa e da temperatura de queima. A Tabela 2.3 mostra os coeficientes de expansão térmica para diversas fases cristalinas cerâmicas que ocorrem em produtos queimados.

Tabela 2.3 Coeficientes de expansão térmica de várias fases cerâmicas [12]

Nome da fase	Fórmula	$\alpha \times 10^{-7} (\text{°C})^{-1}$
Coríndon	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	88
Quartzo	SiO_2	120
Mulita	$\text{Al}_4\text{O}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12})$	58
Pseudowollastonita	CaSiO_3	96
Anortita	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	43
Fosterita	Mg_2SiO_4	98
Clinoesteatita	MgSiO_3	82
Diópsido	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	68
Albita	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	90
Hematita	Fe_2O_3	94
Magnetita	Fe_3O_4	87

Influência da composição da massa

As espécies mineralógicas presentes nas argilas afetam o coeficiente de dilatação; de maneira geral, argilas calcárias apresentam maiores coeficientes de dilatação devido à presença de silicatos enquanto argilas do tipo caulínicas tendem a apresentar menores coeficientes de dilatação. A presença de quartzo livre pode levar a um aumento dos coeficientes de dilatação como mostra a Figura 2.15.

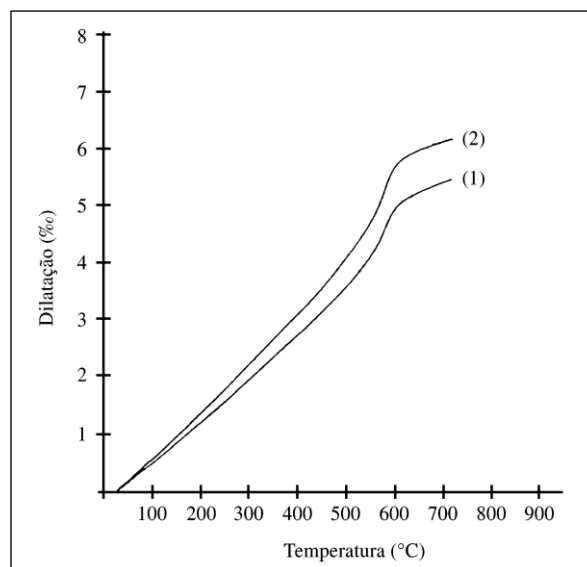


Figura 2.15 Curva de expansão térmica de argilas. (1) com baixo conteúdo de quartzo e (2) alto conteúdo de quartzo.

Influência da temperatura de queima

O aumento na temperatura leva a uma redução no coeficiente de expansão térmica como mostra a Figura 2.16. É possível observar que os coeficientes de dilatação térmicos sofrem uma pequena redução sendo que apenas o coeficiente de dilatação térmico a 573°C sofre redução mais significativa devido à diminuição do quartzo livre na amostra, à medida que a temperatura de queima aumenta.

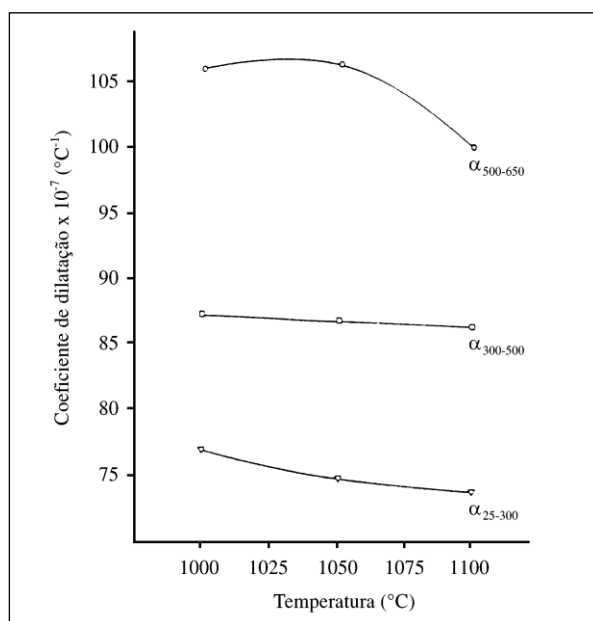


Figura 2.16 Variação dos coeficientes de dilatação em função das temperaturas de queima [12].

Temperatura de acoplamento efetivo do vidro

No resfriamento, a uma determinada temperatura, o vidro perde as características de material viscoso e passa a se comportar como um material sólido; essa temperatura é conhecida como temperatura de acoplamento (T_a) e essa fase de transição é tão rápida que o material não é capaz de absorver as tensões aos quais esteja submetido e diferenças de retração entre suporte e vidro podem gerar curvatura na peça.

A literatura mostra que, apesar de existir um consenso entre os pesquisadores de que a temperatura de acoplamento situa-se entre a

temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de amolecimento (T_r), sua exata localização é de difícil previsão. Alguns autores consideram que ela coincide com T_r enquanto outros acreditam que ela está próxima da temperatura de “recozimento” superior (T_s). Através da utilização de métodos óticos e de Steger considera-se que a aproximação mais correta é dada por:

$$T_a = \frac{T_g + T_r}{2} \quad (2.7)$$

A diferença de retração entre o vidrado e o suporte (ΔC) pode ser obtida sobrepondo as curvas dilatométricas do suporte e do vidrado com ambas coincidindo no ponto T_a ; a diferença ΔC então é obtida pela diferença no eixo y entre as duas curvas na temperatura ambiente como mostra a Figura 2.17.

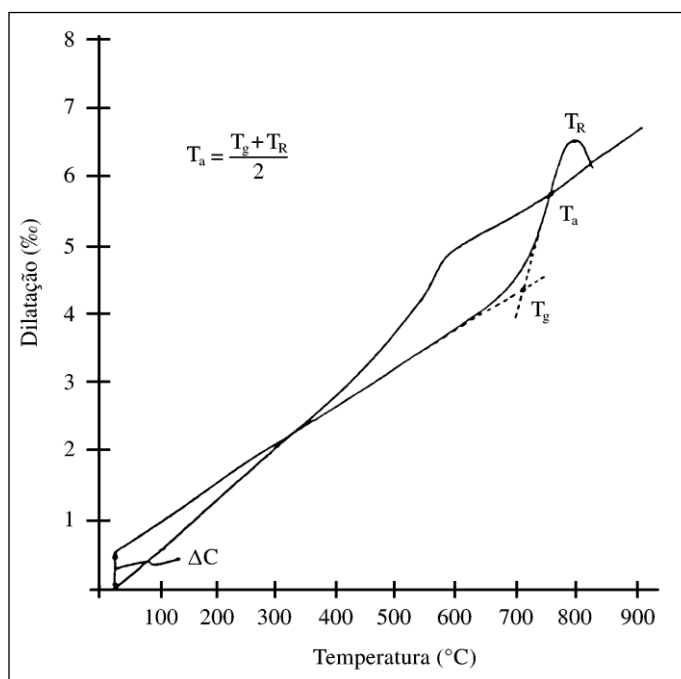


Figura 2.17 Determinação experimental da diferença de contração entre o vidrado e o suporte.

2.3.4 MÓDULO ELÁSTICO DE SUPORTE E VIDRADO CERÂMICOS

A solitação mecânica de um material através da aplicação de uma determinada carga leva à ocorrência da deformação do material devido às mudanças de distâncias interatômica. Há ocorrência de deformação elástica quando o processo de deformação é reversível após a retirada da carga e a tensão e deformação são proporcionais. Quando a deformação é permanente e não recuperável a deformação é do tipo plástica [13].

Algumas das características que influenciam o tipo e magnitude da deformação são: a proporção de fases cristalinas e vítreas presentes, a porosidade do material, e a temperatura e o tipo de esforço ao qual o material está submetido [14].

De maneira geral, para suportes e vidrados cerâmicos em temperaturas abaixo de 800°C (suportes) e abaixo de T_g (vidrados), ocorre deformação elástica até o momento de ruptura do tipo frágil. A Figura 2.18 ilustra a curva carga x deformação para os materiais cerâmicos. É possível observar, na mesma figura, que o módulo elástico pode ser obtido a partir do coeficiente da inclinação da reta que correlaciona o esforço aplicado (δt) e a deformação produzida ($\Delta d/d_0$). [15]

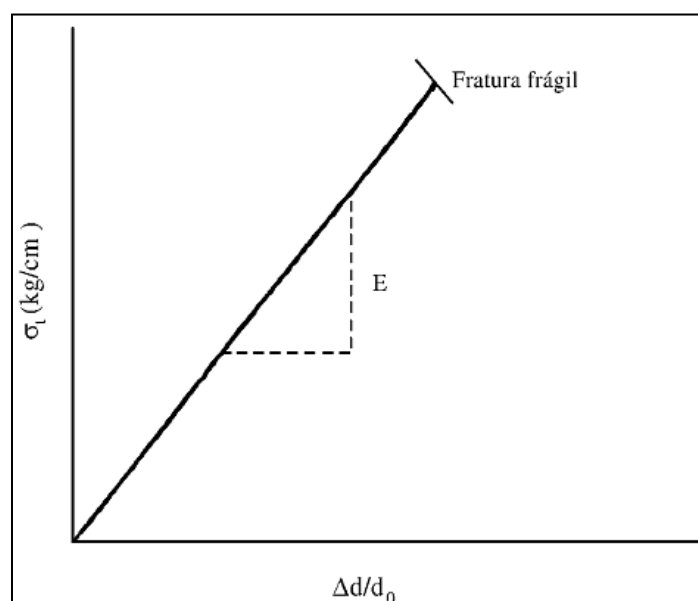


Figura 2.18 Curva carga-deformação típica de uma ruptura frágil [16].

Fatores que afetam o Módulo de Elasticidade

De maneira geral o módulo de elasticidade diminui à medida que há aumento na temperatura, isso ocorre porque a expansão térmica, ocasionada pelo aumento na temperatura, leva a um aumento na distância de separação interatômica; como consequência disto a energia de ligação entre os átomos é reduzida, sendo necessário menor esforço para produzir determinada deformação.

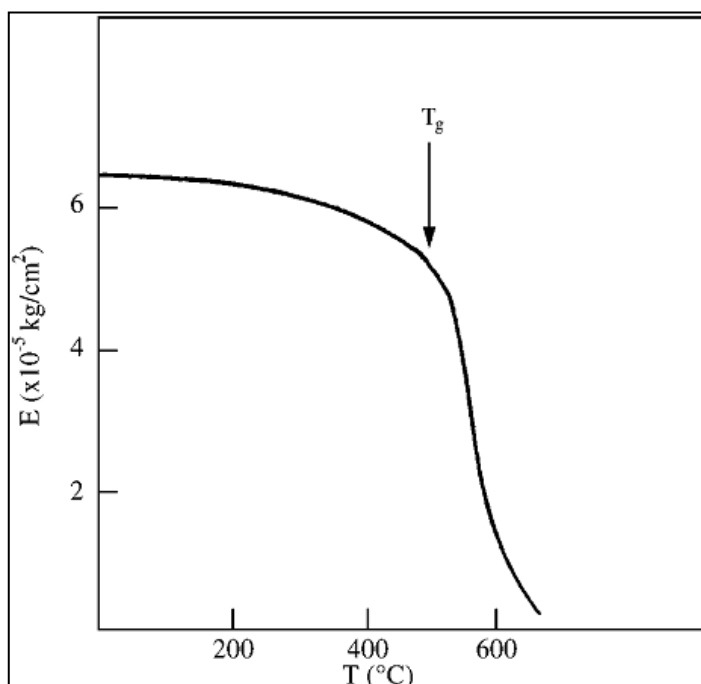


Figura 2.19 Influência da temperatura sobre o módulo de elasticidade de um vidro soda cal [16].

Vidrados Cerâmicos

Em *vidrados cerâmicos homogêneos* o módulo de elasticidade será mais elevado quanto maior a rigidez da estrutura vítrea; neste caso a rigidez está relacionada com o número de pontes de oxigênio entre os átomos de silício (Si-O-Si). A introdução de óxidos nesta estrutura irá afetar o módulo de elasticidade porque produz uma alteração na estrutura de pontes de oxigênio. A introdução de óxidos alcalinos na estrutura leva à uma redução do módulo elástico, devido à ruptura da estrutura e consequente diminuição das pontes de oxigênio. O módulo diminuirá com a intensidade do campo dos cátions de

acordo com a sequência: $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$. Em contrapartida, a introdução de óxidos alcalino-terrosos leva a um aumento no módulo de elasticidade; isto ocorre por dois fatores: os óxidos alcalinos-terrosos fazem união com os oxigênios da ponte e também preenchem os espaços intersticiais da rede vítrea, dificultando a deformação reticular. [16]

No caso dos *vidrados cerâmicos heterogêneos*, o módulo de elasticidade irá depender de outros fatores além da temperatura: a natureza das fases cristalinas, a porcentagem dessas fases e sua distribuição no vidro. De maneira geral: vidrados com presença de fase cristalina apresentam maior módulo elástico comparativamente aos vidrados homogêneos de mesma composição total; e a distribuição homogênea das fases cristalinas leva a um aumento de resistência mecânica, pois o esforço de tração aplicado é melhor distribuído por todo o vidro

Suportes Cerâmicos

No caso dos *suportes cerâmicos* o módulo de elasticidade é dependente da natureza e porcentagem das fases, e de sua microestrutura; estes materiais muitas vezes são porosos, sendo constituídos de fases cristalinas e vítreas e também de poros. A equação 2.8 mostra, de maneira geral, para os materiais porosos, a relação exponencial entre o módulo de elasticidade e a porosidade do material:

$$E = E_0 e^{(-b\varepsilon)} \quad (2.8)$$

Sendo:

E_0 : módulo de elasticidade do material sem porosidade;

b : constante empírica;

ε : porosidade.

CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A proposta do projeto foi variar de maneira controlada certas propriedades e características relevantes dos engobes desenvolvidos, e avaliar seus efeitos sobre as medidas de curvatura central das placas cerâmicas. As características dos engobes estudadas foram a expansão térmica linear e a fusibilidade; além disso, estudou-se também a influência da espessura da camada aplicada.

O projeto foi dividido em 3 diferentes etapas representadas esquematicamente na Figura 3.1. De maneira geral, na primeira etapa foi realizado um estudo inicial através de planejamento de experimentos visando determinar o número de formulações de engobes necessários; em seguida essas formulações foram desenvolvidas e caracterizadas, tendo como alvo a obtenção de características específicas; na segunda etapa foram feitos testes semi-industriais com os engobes selecionados e realizados ensaios para medida de curvatura central; na terceira etapa foi feita a análise dos resultados obtidos e sugerido possível método de controle para obtenção de placas cerâmicas com elevada planaridade.

3.1 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Neste trabalho, as variáveis ou fatores estudados foram a fusibilidade, o coeficiente de dilatação térmica e a camada aplicada. Para determinação do número de experimentos necessários para o estudo, foi utilizado o planejamento estatístico de experimentos fatorial misturado $2^k.3^k$, com auxílio do software Statistica, específico para tratamentos e análises estatísticas. A fusibilidade dos engobes foi estudada em dois níveis: refratários (retração linear de queima em torno de 2%) e fundentes (retração linear de queima em torno de 6%); o coeficiente de dilatação térmica foi estudado em três níveis: baixo ($55 - 60^{\circ}\text{C}^{-1}$), intermediário ($70 - 75^{\circ}\text{C}^{-1}$) e alto ($90 - 95^{\circ}\text{C}^{-1}$) e a camada de aplicação dos engobes em dois níveis: menor (516g/m^2) e maior (697g/m^2).

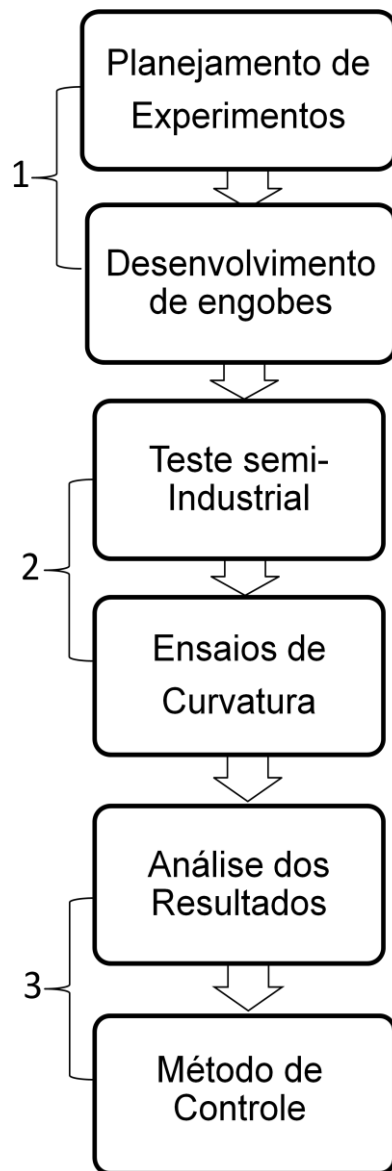


Figura 3.1 Fluxograma geral das etapas do projeto.

Tabela 3.1 Variáveis e níveis de estudo das características dos engobes.

Planejamento experimental $2^k \cdot 3^k = 2^2 \cdot 3^1$				
	Variáveis	Níveis		
A	Alfa	A1	A2	A3
B	RLq	B1	B2	-
C	Camada	C1	C2	-

3.2 DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÕES DOS ENGOBES

Para formulação e desenvolvimento dos engobes foram utilizadas amostras de matérias-primas industriais, visando aproximação com a realidade industrial da fabricação de revestimentos cerâmicos. Foram obtidos dados sobre composições de engobes industriais, através de levantamento bibliográfico [21, 22, 23] e através de informação com profissionais da área fornecedora de insumos para revestimentos cerâmicos; em seguida, foi feita uma pré-seleção, partindo das matérias-primas escolhidas, de possíveis composições de engobes com coeficientes de expansão térmica e fusibilidade estimados.

Para formulação, levou-se em consideração, principalmente, a proporção de materiais plásticos (argilas), de materiais fundentes primários e secundários (fritas, feldspatos e nefelinas) e opacificantes (talco e zirconita).

As matérias-primas foram dosadas, homogeneizadas e moídas em moinho de bolas de laboratório até a obtenção de 2 a 3% de resíduo retido em peneira ABNT #325 (abertura de 44 μ m). Os parâmetros de moagem utilizados são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Parâmetros utilizados na moagem dos engobes.

Moagem dos Engobes		
Composição (MPs)	74%	300g
T.P.F.	0,2%	0,6g
C.M.C	0,2%	0,6g
Água	26%	110g
Tempo de moagem (min.)	7 - 8	
Densidade (g/cm³)	1,80 - 1,85	
Viscosidade em copo Ford nº4 (s)	40 - 60	
Resíduo em # 325 (%)	2,0 - 3,0	

Na moagem, foram adicionados defloculantes tipicamente utilizados em composições de engobes, garantindo a obtenção de suspensões estáveis. Na etapa de moagem, foram controlados os seguintes parâmetros: resíduo de moagem, viscosidade e densidade das suspensões de engobes.

Para realização dos ensaios de caracterização dos engobes quanto à expansão térmica linear e fusibilidade, foram preparados corpos de prova partindo das suspensões de engobes.

Fusibilidade

A avaliação do grau de fusibilidade (refratariedade ou fundência) foi realizada de duas maneiras: utilizando a técnica de colorimetria por espectrofotômetro [24] e através das curvas de gresificação.

Para realização do ensaio através da colorimetria utilizou-se a metodologia desenvolvida na literatura [24] permitindo a obtenção de resultados de fusibilidade de maneira mais rápida que o procedimento para curva de gresificação e com certo grau de confiabilidade. Através desse método, que relaciona o parâmetro L^* da análise colorimétrica com o grau de fusibilidade dos engobes, foi possível verificar se as formulações desenvolvidas apresentavam concordância com o proposto, ou seja, engobes com dois níveis de fusibilidade: fundentes e refratários. Caso algum resultado fosse negativo, apresentando discordância com o esperado, não haveria necessidade de procedimento completo da curva de gresificação e o engobe rejeitado, por sua vez, seria então reformulado. As suspensões de engobes foram aplicadas por meio de um binil com abertura conhecida (0,4mm) sobre amostras de placas de revestimentos cruas; os corpos de prova foram queimados em forno de laboratório de queima rápida à temperatura de 1100°C; a superfície engobada das placas queimadas foi caracterizada através de um espectrofotômetro Minolta, modelo CM 2600d.

Foram feitas as curvas de compactação de cada engobe, permitindo assim conhecer qual a pressão de compactação necessária para obtenção de corpos de prova com mesma densidade de compactação à seco; em seguida

foram feitas as curvas de gresificação para cada engobe em 4 distintas temperaturas de queima.

A preparação dos corpos de prova para curva de compactação [17] foi realizada através de moagem das matérias-primas e posterior secagem em estufa a 110°C durante 24 horas; desagregação do material seco até passagem em peneira ABNT #45 (abertura de 350 μm); granulação do pó com adição de 7% de água; obtenção dos corpos de prova, no formato de pastilhas cilíndricas, com dimensões de massa, diâmetro e altura de aproximadamente 1g, 1,5cm e 0,5cm respectivamente, através de prensagem uniaxial em molde metálico (as pressões de compactação utilizadas foram de aproximadamente 278, 415, 555 e 694 kgf/cm^2); secagem dos corpos de prova em estufa a 110°C durante 24 horas; medidas das dimensões e cálculo da densidade geométrica aparente. O valor de densidade aparente alvo foi de 1,92 g/cm^3 .

Para obtenção das curvas de gresificação utilizou-se o mesmo procedimento anterior, com exceção da pressão de compactação que foi selecionada, para cada engobe, de acordo com os valores obtidos na etapa anterior. Os corpos de prova foram queimados em forno de laboratório de queima rápida em 4 diferentes temperaturas (apresentadas no capítulo 4); os cálculos de retração linear após queima foram feitos a partir dos valores dimensionais; a absorção de água foi obtida através da imersão dos corpos de prova durante 2 horas em água a 110°C.

Expansão Térmica Linear

Para determinação da expansão térmica linear dos engobes através do coeficiente dilatométrico, foram preparados corpos de prova seguindo o mesmo procedimento para curva de gresificação; porém os corpos de prova são de formato prismático obtidos através de compactação por prensagem do pó em moldes metálicos de dimensões 7,0 x 1,0 cm^2 e queimados em forno de laboratório de queima rápida até 1000°C. A análise dilatométrica foi realizada em dilatômetro BP Engenharia, modelo RB3000, da temperatura ambiente até a 1000°C.

3.3 TESTE SEMI-INDUSTRIAL E ENSAIOS DE CURVATURA CENTRAL

Nesta etapa, partindo dos engobes selecionados, foram realizados testes na indústria de revestimentos cerâmicos. Para isso, essa etapa foi dividida em 2 fases.

Na primeira fase os engobes foram preparados e moídos em escala semi-industrial em empresa colorifícia; as amostras desses materiais foram caracterizadas em laboratório quanto à retração linear de queima, absorção de água e coeficiente dilatométrico visando garantir reprodutibilidade da escala laboratorial com industrial. A densidade geométrica aparente a seco utilizada para todos os corpos de prova foi de $1,92\text{g/cm}^3$ e a temperatura de queima foi de 1100°C .

Na segunda fase, os engobes testados foram aplicados em campana, em escala semi-industrial, visando gerar camadas uniformes e regulares sobre a superfície das peças. Foram preparadas placas de revestimentos cerâmicos esmaltados a partir do mesmo suporte cerâmico e do mesmo esmalte, variando-se a composição do engobe e sua espessura durante a aplicação. As camadas de engobe aplicadas foram de 100 e 135g em suportes cerâmicos de dimensões nominais de 44 cm x 44 cm prensados em condições industriais, correspondendo respectivamente a 516 e 697g de engobe úmido/m² de peça. A Tabela 3.3 apresenta os principais parâmetros utilizados nas condições de aplicação do engobe. O esmalte transparente industrial utilizado foi obtido a partir de fritas de monoqueima e as placas cerâmicas são de revestimento semi-poroso B11b (6 a 10% de absorção de água), adotados como padrão para o estudo. As seguintes configurações de placas foram preparadas antes da queima com os engobes:

1. Suportes cerâmicos sem engobe e sem esmalte;
2. Suportes cerâmicos com aplicação de diferentes engobes e não esmaltados;
3. Suportes cerâmicos com aplicação dos diferentes engobes e esmaltados.

Tabela 3.3 Parâmetros de aplicação dos engobes.

Resíduo (%)	2 - 3
Densidade (g/cm³)	1,80 – 1,85
Viscosidade (s)	45 – 55
Camada (g)	100 e 135
Camada específica (g/m²)	516 e 697

As placas cerâmicas foram queimadas em forno industrial de ciclo rápido, tomando-se a precaução de que todas as peças fossem queimadas na mesma posição do forno para tentar minimizar a influência de possíveis gradientes de temperatura. A relação que fornece o número total de peças gerado no teste está descrita por:

$$\{[6e \times 2c \times 5pe] + [6e \times 2c \times 5pn] + [5 ps]\} = \{60 + 60 + 5\} = 125 \text{ placas cerâmicas.}$$

Onde:

e: engobes diferentes;

c: espessuras de camadas;

pe: placas esmaltadas;

pn: placas não esmaltadas;

ps: placas sem engobe e sem esmalte.

Os ensaios de curvatura central foram realizados em todas as placas cerâmicas por laboratório especializado do CCB – Centro Cerâmico do Brasil, seguindo os procedimentos da norma específica para revestimentos cerâmicos NBR 13.818/97. Os relatórios elaborados pelo órgão, com os dados completos dos ensaios, foram utilizados nos resultados de curvatura central apresentados na seção 4.4 do capítulo 4.

3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Para melhor compreensão da influência de cada um dos fatores (isolados e em interações) sobre a curvatura central, foi utilizada a análise de experimentos fatorial completa 2^k . A análise foi feita com 3 fatores em 2 níveis cada (exceto para o coeficiente dilatométrico com 3 níveis), 8 tratamentos individuais e 60 tratamentos no total, com 20 pontos centrais; cada tratamento individual representa a combinação possível para cada um dos engobes com relação as três variáveis estudadas. Os tratamentos foram replicados quatro vezes, totalizando 5 ensaios para cada engobe. Para efeito de estudo por fatorial 2^k , possibilitando realizar a análise do coeficiente dilatométrico em 2 níveis (inicialmente estudada em 3 níveis); a técnica utilizou o valor de alfa intermediário como ponto central, permitindo a realização da análise de forma correta.

As seguintes técnicas estatísticas foram utilizadas: ANOVA, ou Análise de variância, que permitiu estimar o grau de significância entre cada umas das variáveis de maneira isolada e com interação; a estimativa de efeitos e gráfico de pareto permitindo avaliar o grau de contribuição de cada uma das variáveis sobre a curvatura e as análises residuais permitindo avaliar a adequação do método estatístico utilizado com os valores experimentais.

3.5 MÉTODOS DE CONTROLE

Partindo das análises estatísticas e das conclusões acerca da influência das variáveis do engobe sobre a curvatura central, obtidas na etapa anterior, e através da metodologia de superfície de resposta RSM (response surface methodology), foi feita uma análise não experimental da utilização dessa ferramenta para controle e minimização do efeito da curvatura total das placas cerâmicas.

3.6 ACORDO SUPORTE-ENGOBE

Para verificação da existência da temperatura de acoplamento entre o suporte e o engobe, foram feitas as curvas de dilatométrica para cada um dos engobes em conjunto com a curva dilatométrica do suporte cerâmico. Para obtenção das curvas de engobes “corrigidas”, à partir das curvas de engobe originais, foram utilizados os dados obtidos nos ensaios de curvatura e aplicados na equação (2.2) e na equação de Timoshenko (2.1), mostradas no capítulo 2, permitindo assim obter o valor de ΔC (que representa a diferença de retração entre o engobe e o suporte no resfriamento), os valores de ΔC foram somados aos dados da curva dilatométrica. O exemplo desse tipo de associação de curvas dilatométricas é visto na Figura 2.4 do capítulo 2; com a diferença de serem usadas curvas dilatométricas dos engobes e não do esmalte.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

A Tabela 4.1 apresenta o resultado do número de experimentos necessários para a análise fatorial 2^3 completa, de acordo com o software Statistica.

Os níveis de alfa A1, A2 e A3 são respectivamente os valores dos coeficientes dilatométricos baixo, intermediário e alto; os níveis B1 e B2 da retração linear de queima fazem referência a fusibilidade e refratariedade dos engobes, respectivamente; e por fim, os níveis C1 e C2 da camada são referentes a quantidade menor e maior da camada de engobe aplicada.

De acordo com a tabela, para verificação dos efeitos de todas as combinações de níveis e variáveis são necessários doze experimentos.

Tabela 4.1 Experimentos da análise fatorial completa

	Alfa (A)	RLq (B)	Camada (C)
1	A1	B1	C1
2	A1	B1	C2
3	A1	B2	C1
4	A1	B2	C2
5	A2	B1	C1
6	A2	B1	C2
7	A2	B2	C1
8	A2	B2	C2
9	A3	B1	C1
10	A3	B1	C2
11	A3	B2	C1
12	A3	B2	C2

4.2 DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS ENGOBES

Os resultados dos coeficientes dilatométricos estimados, mostrados na Tabela 4.2, foram obtidos através de cálculo relacionando a proporção de cada matéria-prima com seu coeficiente dilatométrico individual através de uma soma ponderada, e serviu de base para o desenvolvimento desses engobes. Os valores de alfa apresentados estão dentro das faixas determinadas, exceto no caso do engobe DBF que apresentou valor ligeiramente abaixo. Apesar dessa diferença, a formulação foi mantida no estudo para que, na etapa de caracterização de cada engobe, pudesse ser feita a comparação entre o valor real e o estimado para cada engobe, possibilitando manter ou excluir essa formulação no trabalho. Como o resultado foi positivo, ou seja o coeficiente dilatométrico experimental apresentou valor dentro da faixa, a formulação foi mantida no estudo em questão.

Tabela 4.2: Proporção das matérias-primas para diferentes composições expressas em % em peso.

MATÉRIAS-PRIMAS		ENGOBES					
		DBF	DBR	DMF	DMR	DAF	DAR
	$\alpha \times 10^{-7}$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Alumina	59	-	10,0	-	17,5	-	-
Argila	37	17,0	30,0	15,5	-	15,0	16,0
Feldspato Branco	43	43,0	15,0	32,0	28,0	5,0	10,0
Frita JMFM 1141	78	-	-	-	-	-	7,0
Frita JMFM 1264	63	12,0	-	18,5	-	5,0	-
Frita JMFB 1278	98	-	-	-	-	20,0	13,0
Frita JMFB 1305/8	54	19,0	26,0	-	18,5	-	-
Frita JMFT 2006	74	3	-	-	-	-	-
Nefelina	90	-	-	-	-	10,0	-
Talco	107	-	-	3,0	3,0	5,0	3,0
Quartzo	134	-	13,0	25,0	27,0	34,0	45,0
Zirconita SZ-01	36	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
TOTAL (%)		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
alfa $\times 10^{-7}$($^{\circ}\text{C}^{-1}$)		47,0	57,1	70,0	70,1	92,5	94,1

Os parâmetros de moagem pré-determinados e mostrados anteriormente na Tabela 3.2 do capítulo anterior serviram de referência para obtenção das suspensões de engobes; é importante observar que a realização prática das moagens de 6 engobes com formulações bem distintas umas das outras, principalmente com relação aos teores das matérias-primas, implica em grandes variações e também em dificuldades de obtenção de mesmos valores para um determinado parâmetro, como, por exemplo para a viscosidade ou a densidade, quando se comparam todas as suspensões de engobes. De qualquer forma, os valores ou faixa de valores fixados, e mostrados no capítulo anterior, são importantes e servem de parâmetro para obtenção de engobes utilizando parâmetros de moagem os mais próximos possíveis.

Da análise dos resultados mostrados na Tabela 4.3 vale destacar:

- com relação ao tempo de moagem para obtenção de resíduo dentro da faixa estipulada, é possível observar que o engobe DAF foi o único a necessitar de 8 minutos de moagem.
- o engobe DAF apresentou densidade da suspensão ligeiramente acima que os demais: $1,87\text{g/cm}^3$.
- o engobe DBF apresentou viscosidade mais baixa que os demais.

Tabela 4.3: Caracterização das suspensões de engobes.

Engobes	Tempo	Densidade	Viscosidade	Resíduo#325
	(min.)	(g/cm ³)	(s)	(%)
DBF	7	1,85	38,21	1,9
DBR	7	1,85	60,07	2,2
DMF	7	1,83	45,60	2,2
DMR	7	1,84	42,20	2,1
DAF	8	1,87	60,02	2,1
DAR	7	1,84	43,38	1,8

Expansão Térmica Linear

Os resultados obtidos na determinação do coeficiente de expansão térmica dos engobes, através da dilatométrica, mostrados na Tabela 4.4, apresentam valores ligeiramente diferentes dos estimados para alguns engobes. Apesar dessas diferenças, os valores encontram-se dentro das faixas pré-determinadas. Vale destacar alguns resultados como do engobe DBF que apresentou valor experimental mais condizente com o estudo do que o valor estimado, possibilitando manter esta formulação no estudo. Os engobes DMR, DAF e DAR apresentaram valor abaixo do estimado e o engobe DBR apresentou valor ligeiramente superior ao estimado. A análise geral desses dados tabelados é complementada com as curvas dilatométricas apresentadas na Figura 4.1 onde é possível observar a existência de 3 pares de curvas distintas: alta, intermediária e mais baixa; permitindo concluir que os valores obtidos estão de acordo com o desejado e proposto para o trabalho, ou seja a obtenção de engobes com três faixas de coeficientes dilatométricos e com valores os mais próximos possíveis para cada nível.

Tabela 4.4: Coeficiente de expansão térmica linear estimado x experimental (1000°C).

Engobes	Alfa estimado	Alfa experimental
	(°C⁻¹)	(°C⁻¹)
DBF	47,0	57,5
DBR	57,1	58,9
DMF	70,0	70,6
DMR	70,1	67,8
DAF	92,5	90,0
DAR	94,1	89,6

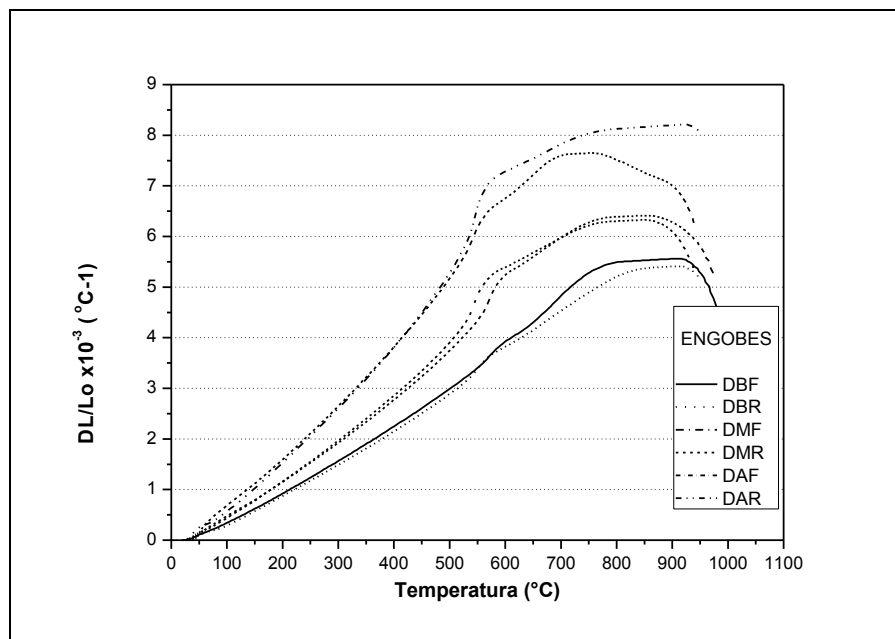


Figura 4.1 Curvas dilatométricas dos engobes.

Fusibilidade dos Engobes

Análise Colorimétrica

Os resultados apresentados na Figura 4.2 e na Tabela 4.5 mostram valores da coordenada cromática L^* , que indica o grau de “brancura” da superfície engobada para cada um dos engobes. De acordo com a literatura [24], engobes fundentes tendem a apresentar aspecto acinzentado pois, durante a queima, estes engobes formam grande quantidade de fases vítreas, reduzindo a porosidade e a opacidade, dificultando assim a função de ocultar o suporte cerâmico; a leitura colorimétrica para engobes fundentes, comparativamente aos refratários, apresenta menores valores de L^* , indicando menor grau de “brancura”.

A análise dos resultados indicou, de maneira indireta, que os engobes DBF, DAF e DMF apresentam comportamento fundente e os engobes DBR, DMR e DAR são refratários. Além disso, é possível também quantificar em

ordem decrescente, o grau de fusibilidade desses engobes: DBF > DAF > DMF > DBR > DMR > DAR. Os resultados obtidos apresentaram concordância com o desenvolvimento de engobes em dois níveis: fundentes e refratário.

Tabela 4.5 Parâmetro L^* dos engobes queimados em temperatura de 1100°C.

ENGOBES	DBF	DBR	DMF	DMR	DAF	DAR
L^*	86,74 ± 0,04	91,63 ± 0,13	89,74 ± 0,24	92,58 ± 0,26	89,01 ± 0,38	92,95 ± 0,11

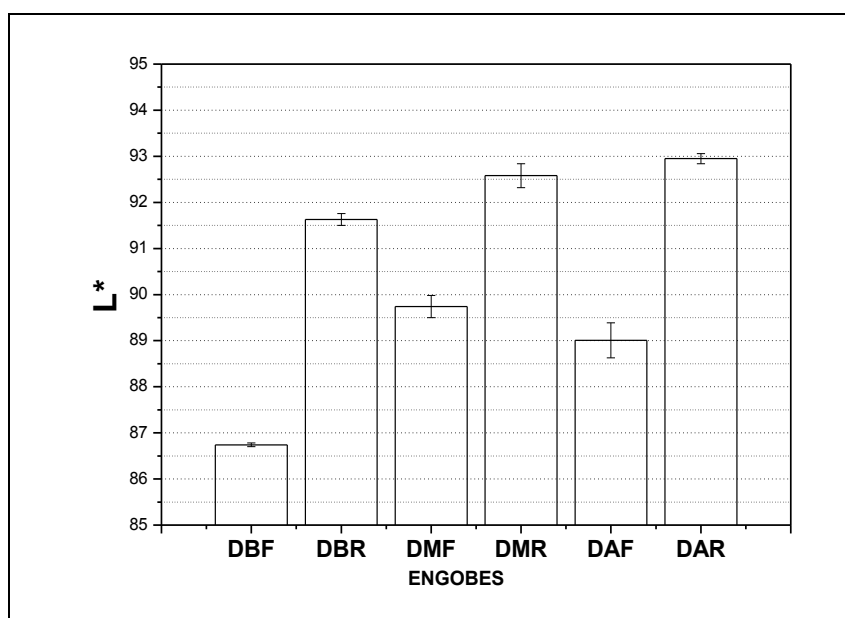


Figura 4.2 Valores da coordenada cromática L^* para os engobes.

Curva de Compactação

Estudos da literatura [17, 25] mostram a importância da densidade aparente a seco e sua influência nas características após a queima como retração linear, absorção de água e módulo de ruptura à flexão. Além disso a densidade é diretamente dependente do teor de umidade e da pressão de compactação utilizada. A curva de compactação serve como ferramenta de auxílio na obtenção de corpos de prova com densidades iguais, permitindo a

comparação de características após queima para diferentes formulações de materiais.

A análise da Tabela 4.6 e das curvas de densidade apresentadas na Figura 4.3 permite observar que os engobes DBF, DMR e DAR apresentaram curvas com comportamentos semelhantes (valores próximos) e densidades de compactação superiores aos demais engobes.

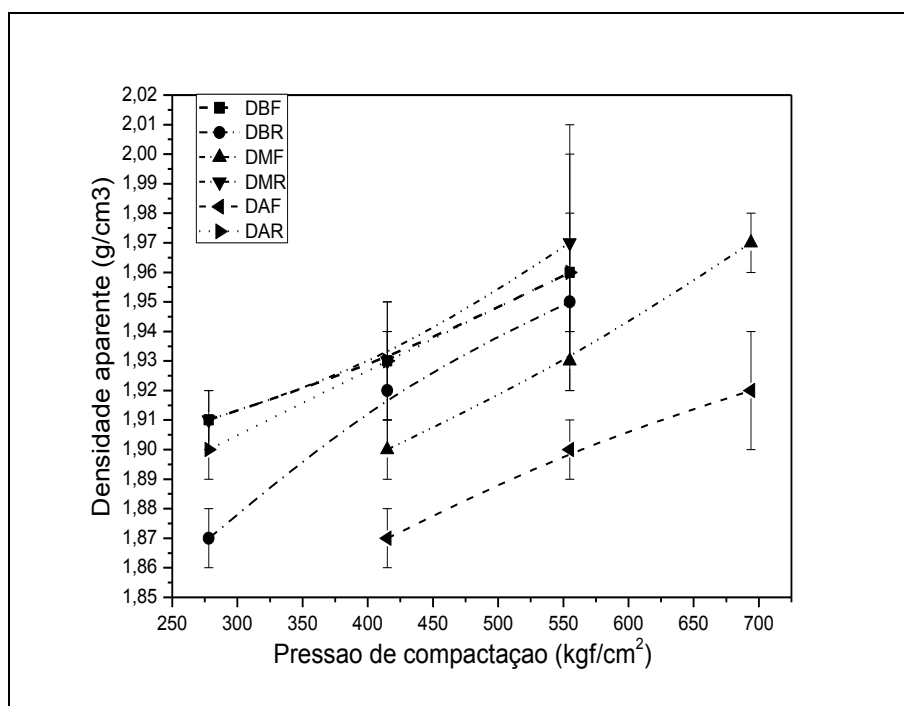


Figura 4.3 Curva de compactação dos engobes.

Tabela 4.6: Densidade aparente geométrica de compactação dos engobes.

DBF			DBR			DMF		
P	U	ρ	P	U	ρ	P	U	ρ
(Kgf/cm ²)	(%)	(g/cm ³)	(Kgf/cm ²)	(%)	(g/cm ³)	(Kgf/cm ²)	(%)	(g/cm ³)
278	7	1,91 ± 0,01	278	7	1,87 ± 0,01	415	7	1,90 ± 0,01
415	7	1,93 ± 0,01	415	7	1,92 ± 0,02	555	7	1,93 ± 0,01
555	7	1,96 ± 0,04	555	7	1,95 ± 0,01	694	7	1,97 ± 0,01
DMR			DAF			DAR		
P	U	ρ	P	U	ρ	P	U	ρ
(kgf/cm ²)	(%)	(g/cm ³)	(Kgf/cm ²)	(%)	(g/cm ³)	(Kgf/cm ²)	(%)	(g/cm ³)
278	7	1,91 ± 0,01	415	7	1,87 ± 0,01	278	7	1,90 ± 0,01
415	7	1,93 ± 0,02	555	7	1,90 ± 0,01	415	7	1,93 ± 0,02
555	7	1,97 ± 0,04	694	7	1,91 ± 0,02	555	7	1,96 ± 0,02

Retração Linear de queima e absorção de água

As curvas de retração linear em função da temperatura de queima apresentadas nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, permitem a análise comparativa entre engobes com coeficientes dilatométricos semelhantes. Dos resultados apresentados vale destacar alguns aspectos observados:

- na curva da Figura 4.4 observa-se o comportamento típico de engobes opostos com relação à fusibilidade: para qualquer uma das temperaturas analisadas, a retração linear de queima do engobe fundente DBF é sempre maior que a do engobe refratário DBR; além disso, também é possível observar que a retração linear para esses engobes aumenta de maneira diretamente proporcional ao aumento da temperatura (dentro da faixa de temperatura de queima analisada). O comportamento oposto é uma consequência das diferenças nas formulações dos dois engobes, entre as quais vale citar: a presença de alumina e quartzo e a menor quantidade do fundente feldspato no engobe DBR.
- nas curvas de retração linear de queima mostradas na Figura 4.5 é possível observar dois comportamentos diferentes: a curva do engobe DMF não altera sua inclinação, mantendo-se praticamente constante ao longo do aumento da temperatura de queima enquanto a curva do engobe DMR apresenta maior inclinação, com os valores de retração linear de queima aumentando proporcionalmente ao aumento da temperatura. Uma análise das formulações dos engobes apresentadas na Tabela 4.2 em conjunto com as curvas de retração linear de queima e de absorção de água das Figuras 4.5 e 4.6 respectivamente, permite uma melhor compreensão dos comportamentos apresentados. Devido à alta fusibilidade, o engobe DMF apresentou maior retração linear de queima nas temperaturas iniciais, além disso, à 1080°C a absorção de água já é praticamente nula, indicando que durante a queima há formação de grande volume de fases líquidas, que preenchem os espaços abertos da estrutura levando a uma redução na porosidade aparente e, conseqüentemente, no valor de absorção de água. É possível também observar que, para temperaturas acima de 1140°C, o engobe DMR apresentou

maiores valores de retração linear de queima que o engobe DMF. O fato em si não apresentou problemas para o estudo porque a temperatura de queima utilizada no teste semi-industrial correspondeu a valores bem abaixo dessa temperatura.

- a Figura 4.7, onde é possível visualizar de maneira comparativa as curvas de retração linear de queima dos seis engobe, indica também qual seria a melhor faixa de temperatura para realização do teste semi-industrial. Na faixa de temperatura que vai de 1090°C à 1115°C os comportamentos dos engobes, com relação a fusibilidade e absorção de água, se apresentam mais adequados para o trabalho proposto; estas temperaturas correspondem a algo em torno de 1130° à 1155°C em fornos industriais.

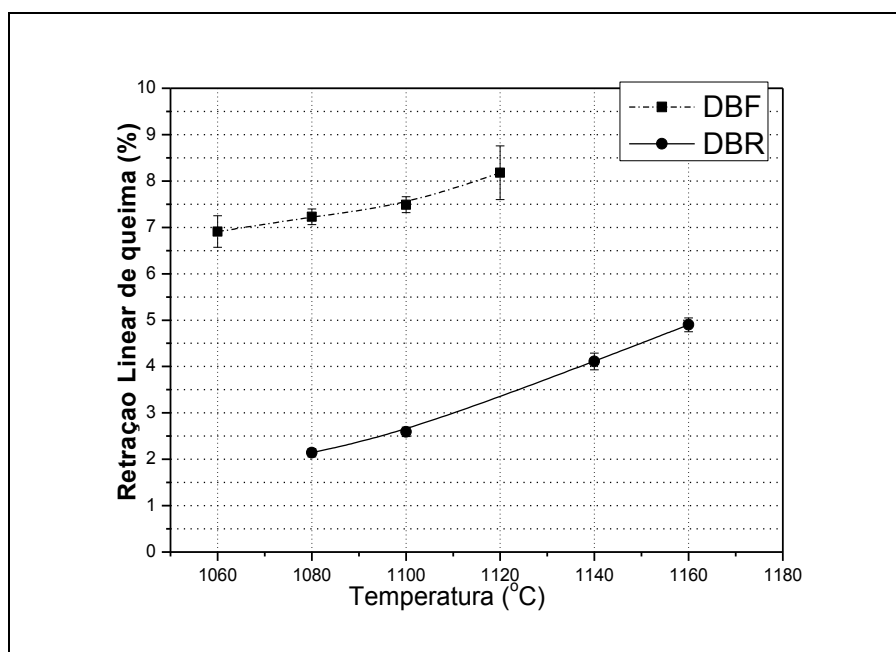


Figura 4.4 Retração Linear de queima dos engobes DBF e DBR.

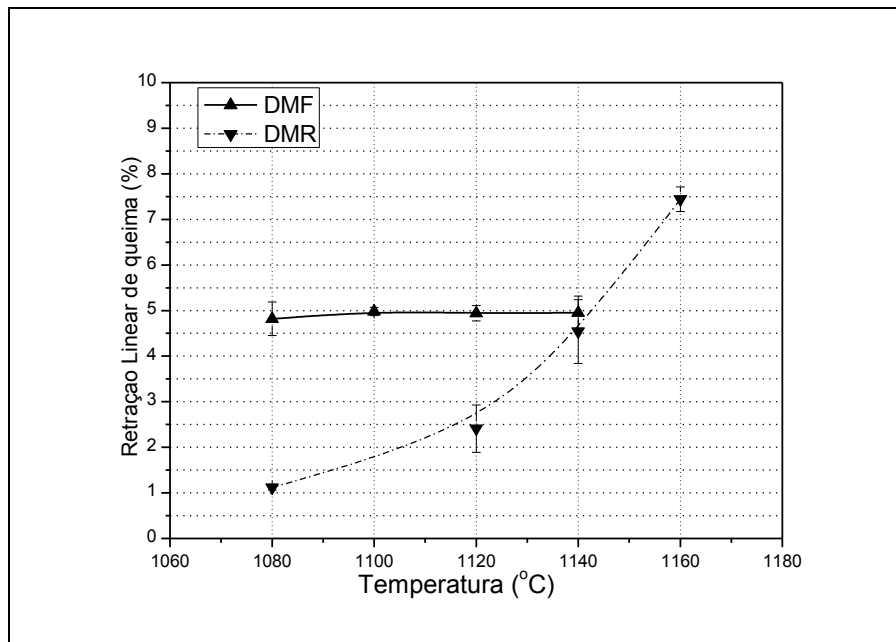


Figura 4.5 Retração Linear de queima dos engobes DMF e DMR.

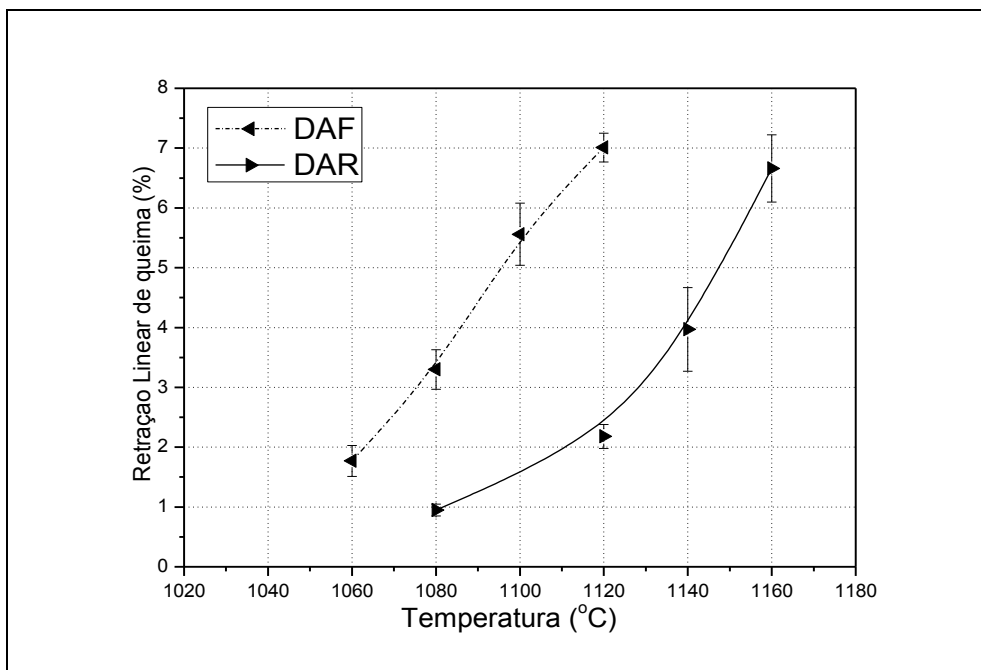


Figura 4.6 Retração Linear de queima dos engobes DAF e DAR.

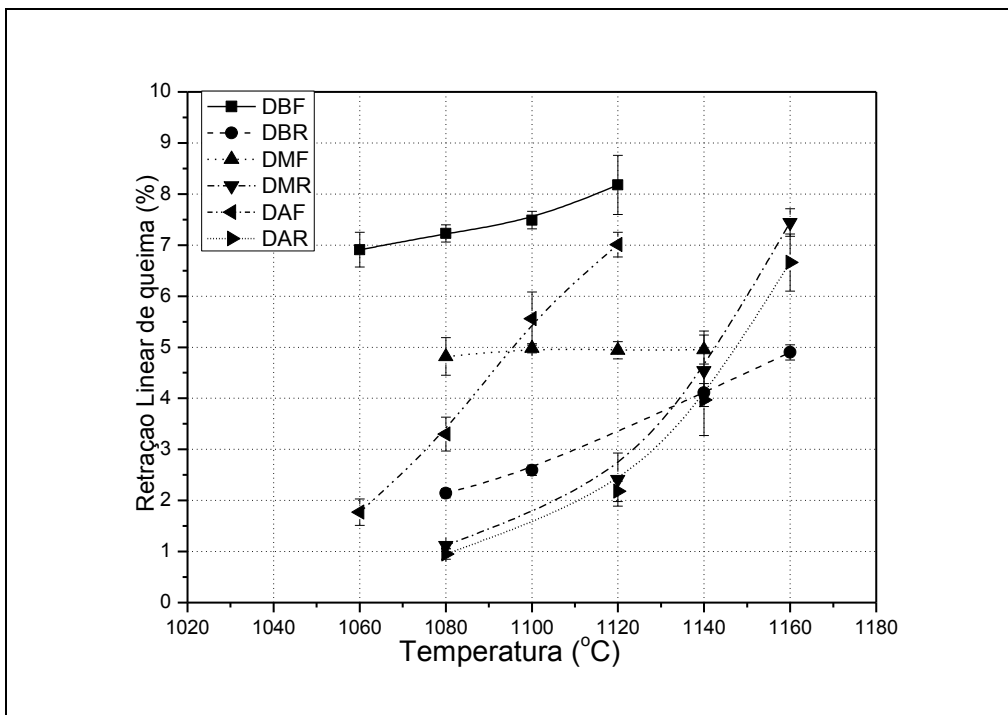


Figura 4.7 Curvas de retração linear de queima dos engobes.

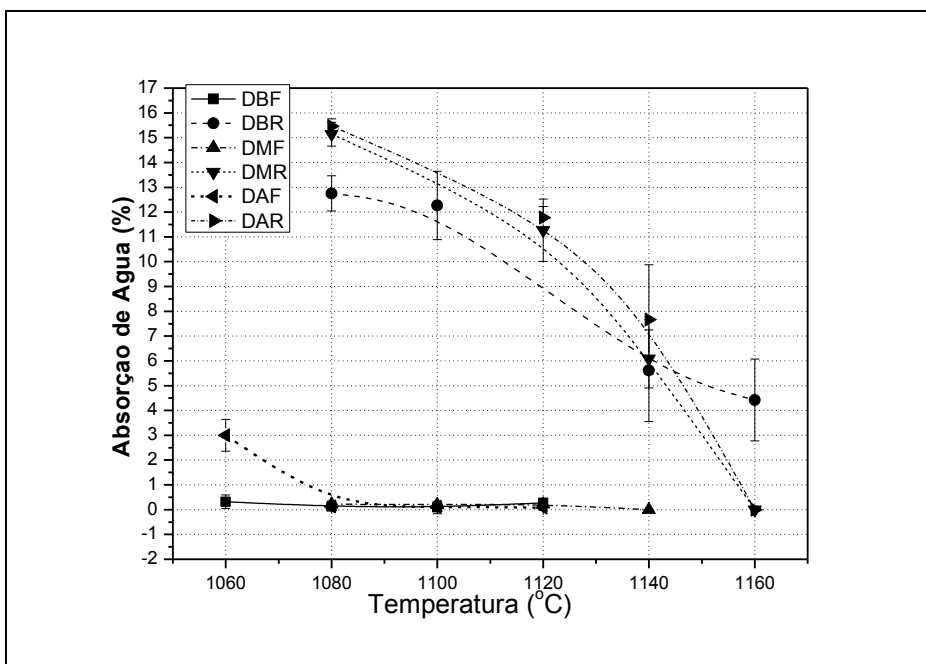


Figura 4.8 Curvas de absorção de água dos engobes.

4.3 TESTE SEMI-INDUSTRIAL

Caracterização dos engobes semi-industriais

Os dados apresentados na Tabela 4.7 mostram os resultados obtidos das caracterizações comparativas entre os engobes moídos em laboratório e em escala semi-industrial por empresa colorificia.

Os resultados semi-industriais apresentaram valores bem próximos aos de laboratório com relação à fusibilidade e ao coeficiente dilatométrico, indicando boa reprodutibilidade dos engobes desenvolvidos e moídos em escala laboratorial.

Tabela 4.7: Comparativo entre engobes moídos em laboratório versus semi-industrialmente queimados na temperatura de 1100°C (em laboratório).

Engobes	Retração Linear (%)		Absorção de Água (%)		Coeficiente dilatométrico	
	Laboratório	Industrial	Laboratório	Industrial	Lab.	Ind.
DBF	7,49± 0,17	7,01 ± 0,45	0,09 ± 0,25	0,33 ± 0,50	57,5	56,3
DBR	2,59 ± 0,10	2,01 ± 0,35	12,27 ± 1,38	13,89 ± 0,54	58,9	57,8
DMF	5,98 ± 0,09	5,35 ± 0,36	0,13 ± 0,64	0,45 ± 0,33	70,6	72,1
DMR	1,83 ± 0,06	0,95 ± 0,05	15,14 ± 0,48	16,3 ± 0,55	67,8	66,9
DAF	5,56 ± 0,33	5,85 ± 0,42	0,13 ± 0,09	0,25 ± 0,21	90,0	89,3
DAR	0,95 ± 0,10	0,82 ± 0,27	13,66 ± 0,30	14,32 ± 0,35	89,6	88,7

Aplicação dos engobes em escala semi-industrial

Esta etapa de aplicação dos engobes, em indústria de revestimento cerâmico, foi realizada de acordo o procedimento descrito na seção 3.3 do capítulo 3. Devido à necessidade de minimizar quaisquer variáveis ou efeitos externos ao estudo e que poderiam prejudicar os resultados e suas análises como grandes variações na composição da argila ou da massa constituinte do suporte, mudanças na tipologia do esmalte industrial aplicado, diferentes

regulagens nas curvas de queima do forno industrial, entre outros – a realização do teste completo foi feito em um mesmo dia; apesar do grande volume de amostras de engobe, da “logística” envolvida na preparação e realização e também do grande número de peças geradas, este procedimento tornou os resultados mais confiáveis diminuindo o número de erros envolvidos.

A Tabela 4.7 apresenta os parâmetros de moagem para cada um dos engobes no momento de aplicação por campana em linha piloto.

Na etapa de aplicação por campana, vale destacar:

- devido ao alto teor de argila presente na composição do engobe DBR houve dificuldade em utilizar o material com densidade em torno de $1,85 \text{ g/cm}^3$, o principal problema apresentado foi a dificuldade no bombeamento do material a partir do tanque (vasca) para o ponto superior da campana (de onde o material escorre formando um véu) devido à elevada plasticidade deste engobe; como solução, reduziu-se a densidade até $1,79 \text{ g/cm}^3$, valor a partir do qual pode ser feita a aplicação sem constatação de problemas desta natureza.
- o aquecimento no sistema de bombeamento do material levou a uma diminuição na viscosidade do engobe ao longo da etapa de aplicação das peças. Esses valores estão inseridos na tabela entre parênteses na linha de dados da viscosidade. Apesar dessa diminuição não houveram problemas de homogeneidade nos véus da campana nem defeitos visíveis na superfície de engobe aplicada no suporte.

Tabela 4.8: Valores dos parâmetros obtidos na aplicação dos engobes.

Parâmetros		ENGOBES					
		DBF	DBR	DMF	DMR	DAF	DAR
Densidade	(g/cm^3)	1,85	1,79	1,83	1,83	1,85	1,84
Viscosidade	(s)	53 (45)	55 (47)	50 (45)	48 (46)	50	53
Camada 1	(g/m^2)	516	516	516	516	516	516
Camada 2	(g/m^2)	692	692	692	692	692	692
Resíduo	(%)	2,34	1,99	2,45	2,65	2,92	2,32

4.4 ENSAIOS DE CURVATURA CENTRAL

Nas Tabelas 4.9 a 4.11 estão apresentados os resultados completos das medidas de curvatura central realizadas em placas cerâmicas queimadas no forno industrial. Os resultados de curvatura são apresentados com relação às diferentes camadas aplicadas, para peças engobadas e peças engobadas e esmaltadas, e também subtraindo o valor médio de curvatura do suporte (apresentado na Tabela 4.12). Para cada placa cerâmica foram obtidos quatro medidas de curvatura individual (em mm) e de curvatura central em relação à diagonal W (em %).

Tabela 4.9: Medidas de curvatura central para os engobes DBF e DBR.

		MEDIDAS DE CURVATURA CENTRAL					
Engobe	Camada	Engobadas		descontando o suporte	Engobadas e esmaltadas		descontando o suporte
		(g/m ²)	(%)	média	(%)	média	
DBF	516	0,33	0,33 ± 0,00	0,38	0,48	0,50 ± 0,03	0,55
		0,33					
		0,33					
		0,33					
		0,34					
	692	0,45	0,43 ± 0,02	0,48	0,67	0,62 ± 0,03	0,67
		0,44					
		0,44					
		0,42					
		0,41					
DBR	516	0,21	0,20 ± 0,02	0,25	0,43	0,42 ± 0,02	0,47
		0,19					
		0,17					
		0,20					
		0,21					
	692	0,26	0,26 ± 0,03	0,31	0,52	0,48 ± 0,04	0,53
		0,22					
		0,31					
		0,26					
		0,24					

Cada um dos cinco valores mostrados nestas tabelas, para um mesmo engobe e em uma mesma camada, representa então o valor médio da curvatura central (em %) de cada placa cerâmica. Na sequência das colunas das tabelas, o campo “média” representa o valor médio geral da curvatura central de cada um dos engobes, obtido através da média aritmética dos cinco anteriores.

Tabela 4.10: Medidas de curvatura central para os engobes DMF e DMR.

		MEDIDAS DE CURVATURA CENTRAL					
Engobe	Camada (g/m ²)	Engobadas		descontando o suporte	engobadas e esmaltadas		Descontando o suporte
		(%)	média		(%)	média	
DMF	516	0,05	0,06 ± 0,01	0,11	0,30	0,29 ± 0,02	0,34
		0,07			0,30		
		0,05			0,26		
		0,06			0,31		
		0,05			0,27		
	692	0,05	0,07 ± 0,02	0,12	0,29	0,30 ± 0,02	0,35
		0,06			0,32		
		0,06			0,31		
		0,06			0,28		
		0,11			0,32		
DMR	516	0,08	0,09 ± 0,01	0,14	0,34	0,32 ± 0,01	0,37
		0,10			0,32		
		0,09			0,30		
		0,07			0,32		
		0,10			0,32		
	692	0,04	0,04 ± 0,01	0,09	0,30	0,30 ± 0,01	0,35
		0,05			0,31		
		0,03			0,30		
		0,05			0,30		
		0,05			0,29		

Tabela 4.11: Medidas de curvatura central do suporte.

Medidas	Curvatura (%)
01	-0,08
02	-0,09
03	-0,09
04	0,06
05	-0,07
média	-0,05 ± 0,06

Tabela 4.12: Medidas de curvatura central para os engobes DAF e DAR.

Engobe	Camada (g/m ²)	Engobadas		descontando o suporte	engobadas e esmaltadas		descontando o suporte
		(%)	média		(%)	média	
DAF	516	-0,10	-0,12 ± 0,02	-0,07	0,14	0,15 ± 0,03	0,20
		-0,12			0,15		
		-0,10			0,10		
		-0,14			0,19		
		-0,12			0,15		
	692	-0,17	-0,17 ± 0,00	-0,12	0,15	0,14 ± 0,02	0,19
		-0,16			0,15		
		-0,17			0,10		
-0,17		0,13					
DAR	516	0,07	0,06 ± 0,03	0,11	0,32	0,32 ± 0,03	0,37
		0,1			0,31		
		0,05			0,28		
		0,02			0,31		
		0,05			0,36		
	692	-0,03	-0,02 ± 0,01	0,03	0,27	0,29 ± 0,02	0,34
		-0,02			0,31		
		-0,01			0,31		
-0,02		0,29					
		-0,03			0,27		

Efeito da curvatura do suporte

Os resultados mostrados na Tabela 4.11 indicam que os valores da curvatura central das placas cerâmicas sem cobertura de engobe e esmalte são predominantemente negativos, com valor médio de -0,05%; de acordo com os estudos mostrados em AMORÓS, J.L. et al [8], o sinal negativo e a baixa magnitude nos valores da curvatura central são um indicativo de que o suporte apresenta curvatura levemente convexa, já oposto, o sinal positivo, indica curvatura da placa cerâmica no sentido côncavo.

Os resultados apresentados na Tabela 4.13 mostram que quando a camada de engobe é introduzida na superfície superior do suporte cerâmico, a curvatura central das placas cerâmicas passa então a ser positiva e em sentido oposto àquele dado pelo suporte, ou seja, côncava; esses resultados indicam que a presença da camada de engobe é capaz de exercer influência tanto na

intensidade como no sentido da curvatura central das placas. Essa tendência nos resultados se mostrou válida tanto para camadas menores aplicadas (A) como para camadas maiores (B).

Tabela 4.13: Influência do suporte na curvatura central (%).

Engobes	Camada	Engobe + Suporte	Suporte	Engobe
DBF	A	$0,33 \pm 0,01$	$(-)0,05 \pm 0,06$	0,38
DBR		$0,20 \pm 0,02$		0,25
DMF		$0,06 \pm 0,01$		0,11
DMR		$0,09 \pm 0,01$		0,14
DAF		$(-)0,12 \pm 0,02$		$(-)0,07$
DAR		$0,06 \pm 0,03$		0,11
Engobes	Camada	Engobe + Suporte	Suporte	Engobe
DBF	B	$0,43 \pm 0,02$	$(-)0,05 \pm 0,06$	0,48
DBR		$0,26 \pm 0,03$		0,31
DMF		$0,07 \pm 0,02$		0,12
DMR		$0,04 \pm 0,01$		0,09
DAF		$(-)0,07 \pm 0,01$		$(-)0,12$
DAR		$(-)0,02 \pm 0,01$		0,03

Efeito da camada de esmalte

Os resultados da Tabela 4.14 mostram como a camada de esmalte transparente depositada sobre a camada de engobe influencia a curvatura central das placas cerâmicas.

É possível observar que para todos os diferentes tipos de engobes estudados, e nas duas diferentes camadas aplicadas, a presença da camada de esmalte leva sempre a valores positivos e de sentido concavo, “puxando” a curvatura da peça “para cima”. Nesse caso isto é explicável pelo fato do mesmo esmalte ter sido utilizado em todas as aplicações.

Tabela 4.14: Influência da camada de esmalte.

Engobes	Camada	Engobe	Engobe + esmalte	somente o	Valor médio
				Esmalte	
DBF	A	0,38	0,55	0,17	0,23 ± 0,04
DBR		0,25	0,47	0,22	
DMF		0,11	0,34	0,23	
DMR		0,14	0,37	0,23	
DAF		(-)0,07	0,20	0,27	
DAR		0,11	0,37	0,26	
Engobes	Camada	Engobe	Engobe + esmalte	somente o	Valor médio
				Esmalte	
DBF	B	0,48	0,67	0,19	0,25 ± 0,05
DBR		0,31	0,53	0,22	
DMF		0,12	0,35	0,23	
DMR		0,09	0,35	0,26	
DAF		(-)0,12	0,19	0,31	
DAR		0,03	0,34	0,31	

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

A Tabela 4.15 apresenta os valores utilizados para gerar as análises estatísticas através do software.

Nesta etapa é importante destacar alguns aspectos:

- os valores utilizados para as variáveis alfa são valores médios calculados a partir daqueles obtidos dos engobes semi-industriais, já que não foi possível formular engobes com coeficientes dilatométricos exatamente iguais dois a dois, ou seja, engobes com mesmo valor de coeficiente dilatométrico baixo, com mesmo coeficiente médio e assim por diante, sendo necessária uma aproximação desses valores para efeito de uso em análise fatorial onde cada nível de uma variável deve ter apenas um valor.
- o mesmo procedimento foi necessário para a retração linear de queima e, neste caso, a diferença entre os valores obtidos para engobes considerados de mesma classe, por exemplo, para todos os engobes fundentes ou para todos os refratários, foi maior ainda que com relação ao coeficiente dilatométrico.

- para que a variável alfa fosse incluída dentro da análise de dois níveis, é necessário que o nível intermediário, neste caso o valor médio de 69,15 seja considerado um ponto central; este tipo de técnica estatística permite este artifício possibilitando a análise de maneira correta.
- a necessidade apresentada em 1 e 2, deve-se ao fato de que, diferentemente de outros estudos fatoriais n^k onde é possível fixar o valores dos níveis de cada uma das variáveis devido a independência entre as mesmas, aqui neste estudo as variáveis na realidade apresentam dependência entre elas. Uma alteração no coeficiente dilatométrico, por exemplo através de uma nova formulação do engobe, promove uma alteração na retração linear de queima, isso de certa forma dificultou o objetivo na etapa de formulação e desenvolvimento, onde foi possível apenas obter valores próximos, mas não iguais, como seria o desejado.
- apesar do exposto acima, a técnica de análise utilizada possui certos tipos de inferências que permitem testar se o método estatístico escolhido é o mais adequado para os dados observados.

Tabela 4.15 Valores dos fatores utilizados na análise de experimentos.

Planejamento fatorial: 2**(3-0)				
	Variáveis	1	2	ponto central
A	Alfa	57,7	89,0	69,15
B	RLq	1,26	6,06	-
C	Camada	516	692	-

Tabela 4.16 Valores médios de curvatura obtidos para o teste completo.

Planejamento fatorial: 2**(3-0)								
	Alfa	RLq	Camada	Curvatura	desvio	N	-95,%	+95,%
1	57,7	1,26	516	0,246	0,017	5	0,225	0,267
2	57,7	1,26	692	0,308	0,033	5	0,266	0,350
3	57,7	6,06	516	0,382	0,004	5	0,376	0,388
4	57,7	6,06	692	0,482	0,016	5	0,462	0,502
5	69,2	1,26	516	0,138	0,013	5	0,122	0,154
6	69,2	1,26	692	0,094	0,009	5	0,083	0,105
7	69,2	6,06	516	0,106	0,009	5	0,095	0,117
8	69,2	6,06	692	0,118	0,024	5	0,088	0,148
9	89,0	1,26	516	0,108	0,029	5	0,071	0,145
10	89,0	1,26	692	0,028	0,008	5	0,018	0,038
11	89,0	6,06	516	-0,066	0,017	5	-0,087	-0,045
12	89,0	6,06	692	-0,118	0,004	5	-0,124	-0,112
Total				0,152	0,170	60	0,108	0,196

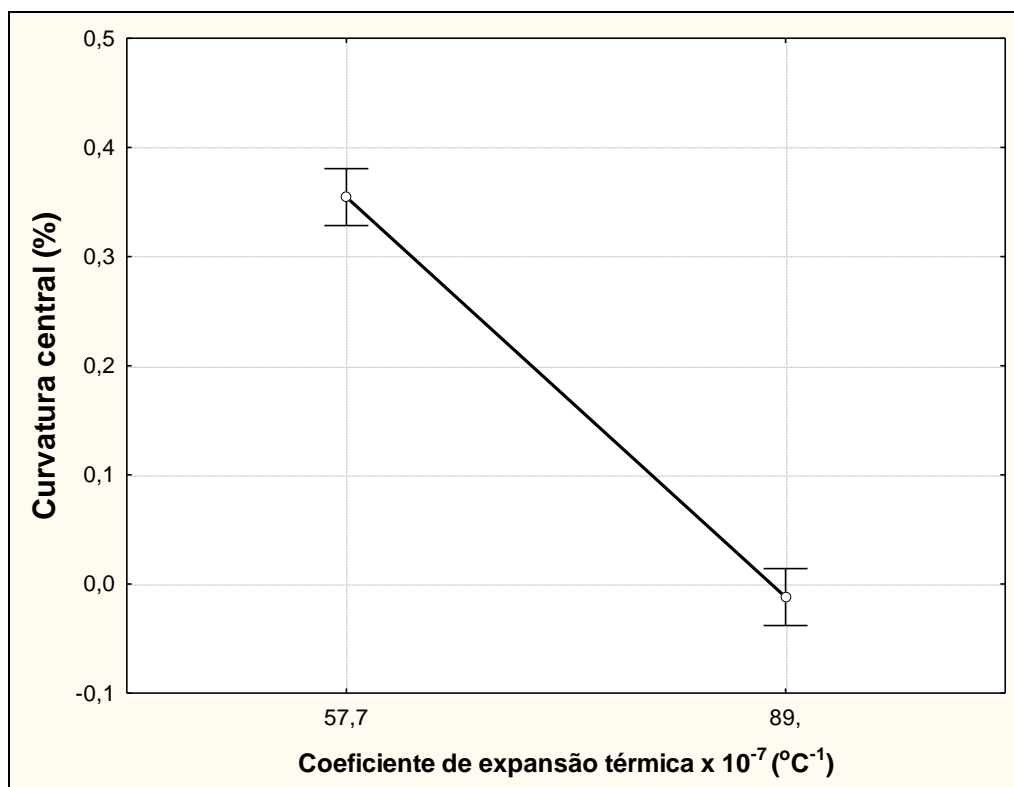


Figura 4.9 Valores médios marginais da curvatura em função de alfa.

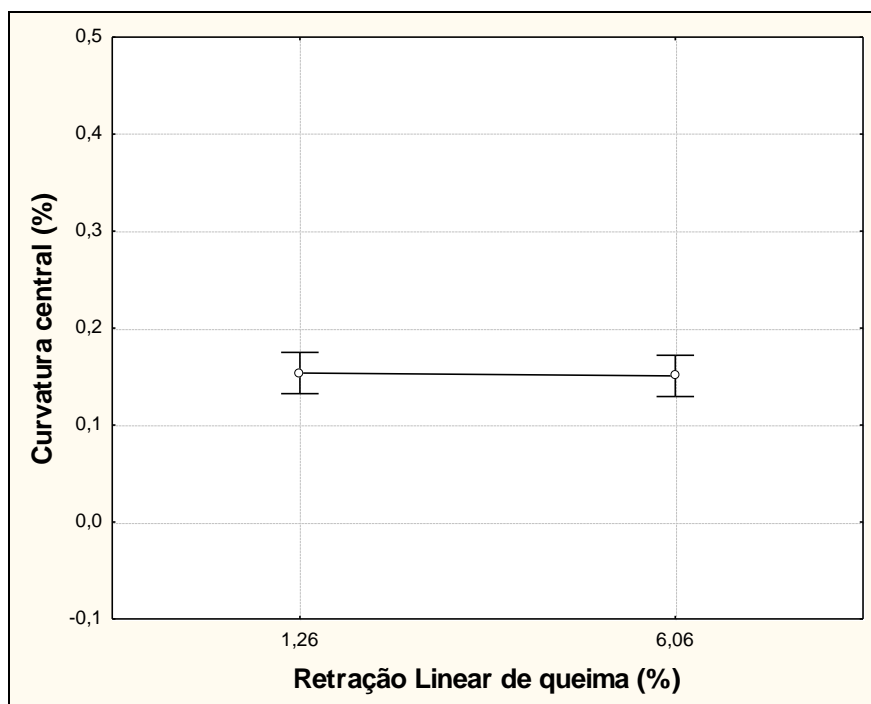


Figura 4.10 Valores médios marginais da curvatura em função da retração de queima.

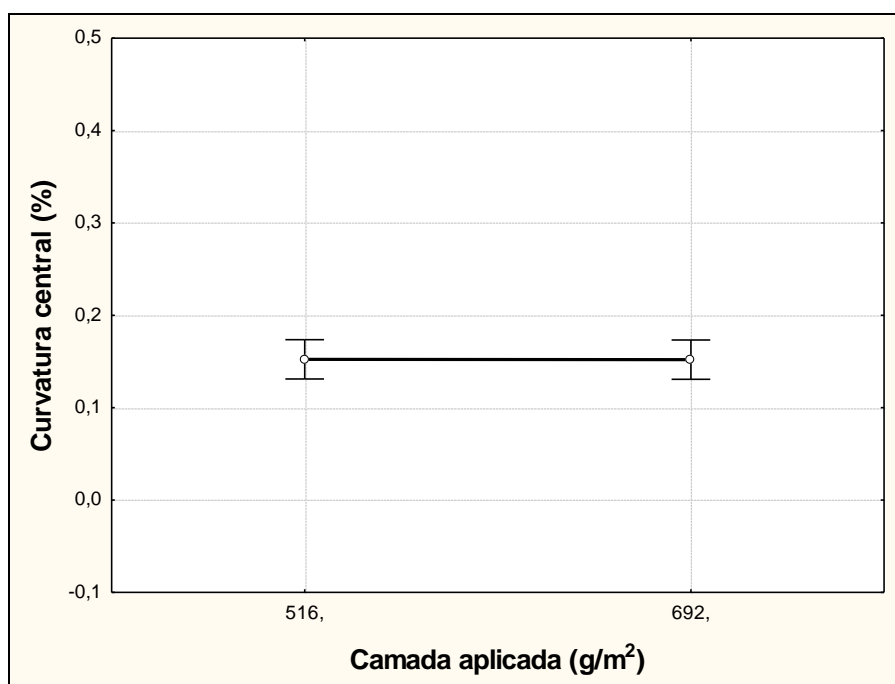


Figura 4.11 Valores médios marginais da curvatura em função da camada aplicada.

A Tabela 4.17 apresenta a ANOVA, uma das principais ferramentas estatísticas utilizadas para análise de dados. Através dela é possível verificar a existência de diferenças significativas entre as médias dos valores obtidos.

Tabela 4.17: ANOVA - Análise de variância.

R-sqr=,89755 - Adj:,88375 - MS Residual=,0033751					
Variáveis e interações	SS	df	MS	F	p
(1)Alfa	1,239436	1	1,239436	367,2256	0,000000
(2)RLq	0,004158	1	0,004158	1,2321	0,272112
(3)Camada	0,000640	1	0,000640	0,1896	0,665011
Alfa e RLq	0,241834	1	0,241834	71,6517	0,000000
Alfa e camada	0,049781	1	0,049781	14,7494	0,000335
RLq e camada	0,005945	1	0,005945	1,7615	0,190234
Alfa*RLq*camada	0,000122	1	0,000122	0,0360	0,850195
Error	0,175507	52	0,003375	-	-
Total SS	1,713018	59	-	-	-

O teste estatístico de hipóteses das médias conhecido como valor de p (P-value) é usado para analisar as significâncias estatísticas de cada um dos fatores e da interação entre eles, através da verificação de alteração ou não nas médias dos valores obtidos; dessa forma, valores de p bem menores que α indicam que há significância (onde α é dado pela subtração de 100% pelo intervalo de confiança adotado, por exemplo, $\alpha=0,05$ quando o intervalo de confiança adotado é de 95%) e valores próximos ou maiores que α indicam ausência de significância.

Os valores de p indicam que, com relação à contribuição individual, somente o coeficiente dilatométrico apresentou significância; a retração linear e a camada não apresentam significância estatística. Na análise das interações entre as variáveis, os valores de p indicam que há significância para o par interativo coeficiente dilatométrico e retração linear de queima e para o par coeficiente e camada. Os resultados parecem indicar que a maior contribuição para a curvatura central é dada pelo coeficiente dilatométrico. A avaliação do efeito de cada variável e suas interações sobre a curvatura central é feita através da análise da Tabela 4.18 em conjunto com o gráfico de pareto

mostrado na Figura 4.12. Valores positivos indicam que a variável contribui aumentando os valores de curvatura, enquanto valores negativos indicam que o efeito é a diminuição nos valores da variável resposta.

Tabela 4.18: Estimativas de efeitos das variáveis sobre a curvatura central

	Efeitos	Desvio padrão	t(52)	Valor p	-95%	+95%	Coefficiente
Variáveis e interações	0,1366	0,0075	18,108	0,000	0,1215	0,1517	0,1366
(1)Alfa	-0,3479	0,0182	-19,163	0,000	-0,3843	-0,3115	-0,1740
(2)RLq	-0,0167	0,0151	-1,110	0,272	-0,0470	0,0135	-0,0084
(3)Camada	-0,0066	0,0151	-0,435	0,665	-0,0368	0,0237	-0,0033
1 by 2	-0,1537	0,0182	-8,465	0,000	-0,1901	-0,1172	-0,0768
1 by 3	-0,0697	0,0182	-3,840	0,000	-0,1062	-0,0333	-0,0349
2 by 3	0,0200	0,0151	1,327	0,190	-0,0103	0,0503	0,0100
1*2*3	-0,0034	0,0182	-0,190	0,850	-0,0399	0,0330	-0,0017

O valor de alfa indica que o coeficiente dilatométrico é a variável que apresenta maior efeito sobre a curvatura central, além disso, o valor negativo indica que o aumento nesta variável leva à uma diminuição da curvatura. A retração linear de queima e a camada aplicada quando analisadas individualmente apresentaram efeitos menores sobre a curvatura, levando a redução da mesma.

A interação entre o alfa e a retração linear de queima é a responsável pela segundo maior efeito na curvatura, também levando à redução quando há aumento dessas variáveis; em contrapartida ao apresentado até aqui, a interação entre a camada aplicada e a retração linear, apesar de ter efeito reduzido sobre a curvatura, é o unico que leva a um aumento na curvatura.

Para melhor análise do efeitos das variáveis sobre a curvatura, utilizou-se a técnica de superfícies de resposta para modelo linear de maneira comparativa. Nesses gráficos tridimensionais, a escala é padronizada, por isso os valores encontrados nos eixos x e y, onde duas das três variáveis estudadas são plotadas, variam geralmente de -1 a +1; a terceira variável altera seu valor

de gráfico para gráfico, indo de -1 para 0, de 0 para +1 e assim por diante; dessa forma a superfície também se modifica, mostrando valores menores ou maiores. Através das superfícies de resposta é possível então visualizar o efeito simultâneo das três variáveis sobre a resposta curvatura.

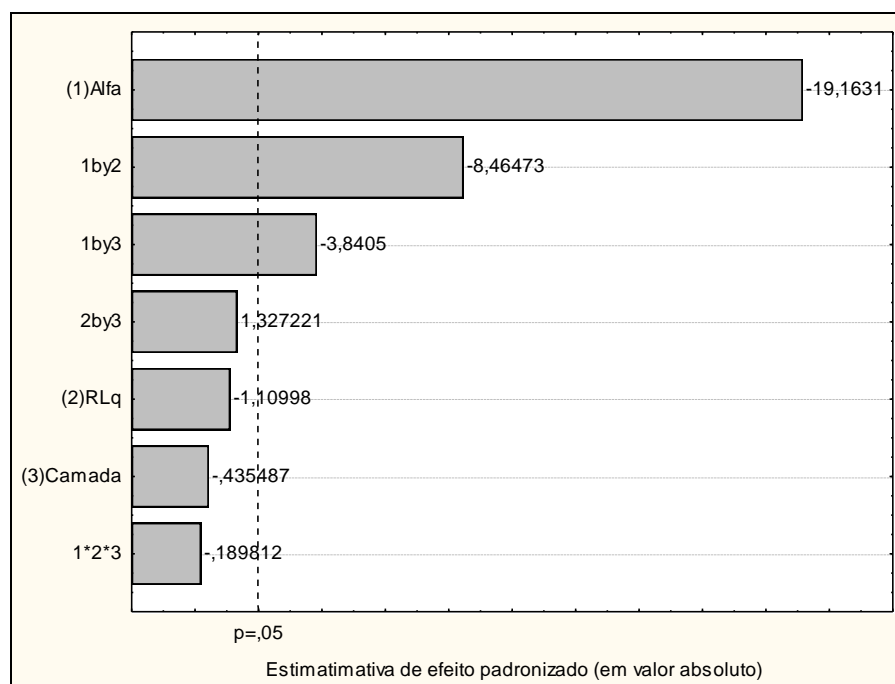


Figura 4.12 Diagrama de Pareto dos efeitos sobre a curvatura central.

Foram geradas três superfícies de respostas para cada par comparativo dos eixos x e y, totalizando nove curvas de superfícies. O sentido de -1 para +1 nos eixos dos gráficos indicam aumento de fusibilidade (RLq), aumento do coeficiente dilatométrico (alfa) e aumento da camada aplicada.

Nas figuras, a alteração da terceira variável entre as três superfícies (geradas pelas mesmas variáveis nos eixos x e y) indo de -1 para + 1 significa aumento dessa variável. No eixo curvatura, os valores representados são os valores da curvatura dada pelo engobe, descontando a curvatura do suporte. Esta ferramenta permite diversos tipos de análises, como por exemplo: qual é o valor da curvatura para um determinado valor de alfa, de retração linear de queima e de camada; analisar o que ocorre na curvatura quando duas variáveis são alteradas ao mesmo tempo e a outra continua “fixa”; ou quando três variáveis são alteradas. Variáveis que apresentam maior efeito sobre a

curvatura, levam à maiores mudanças no perfil da superfície, isso pode ser visto quando analisamos as figuras 4.16, 4.17 e 4.18, onde o valor de alfa varia de -1 para +1 causando maior inclinação na superfície de resposta diferentemente do que ocorre quando se analisam as figuras 4.13 à 4.15, onde as mudanças na camada levam a menores modificações no perfil da superfície de resposta.

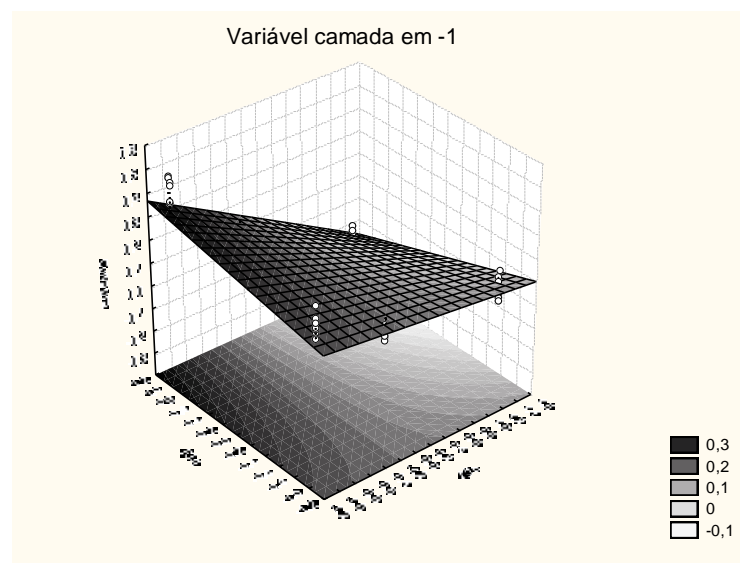


Figura 4.13 Superfície de resposta para retração versus alfa (camada em -1).

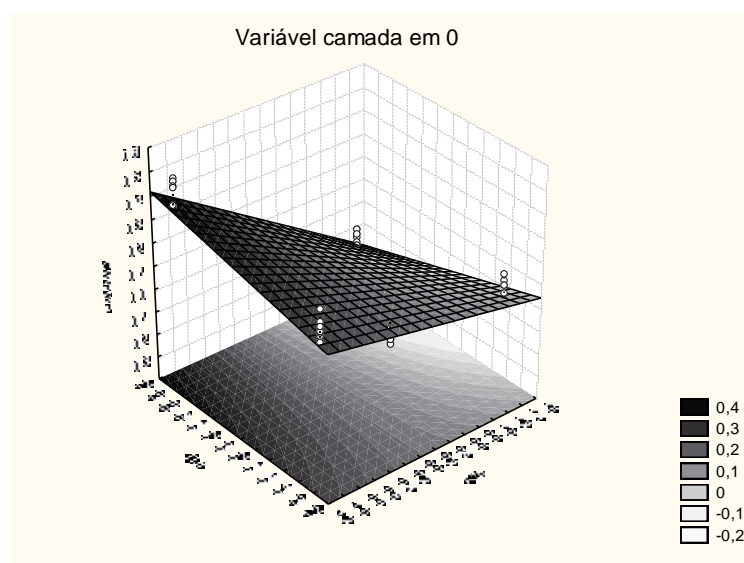


Figura 4.14 Superfície de resposta para retração versus alfa (camada em 0).

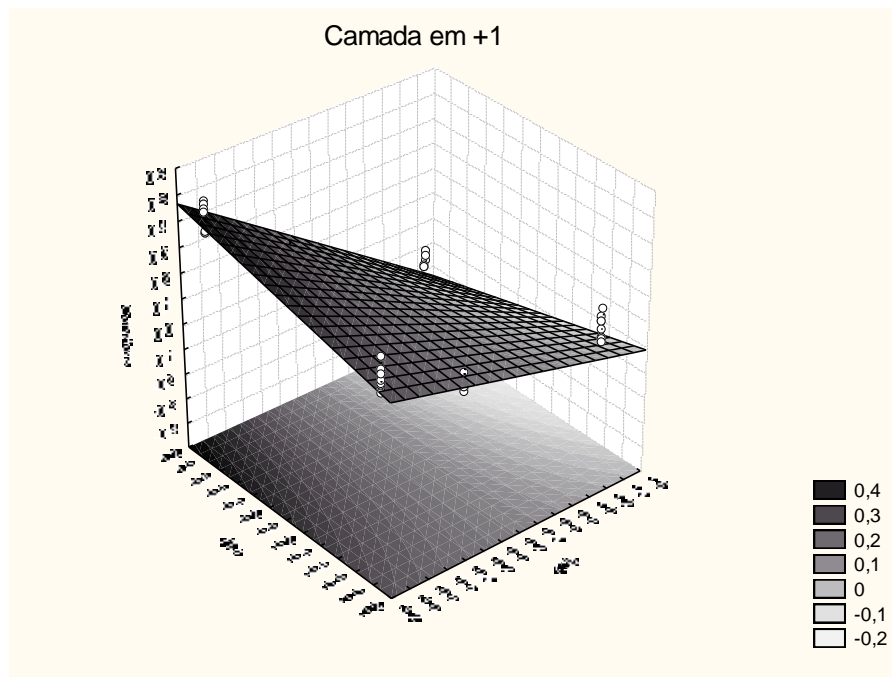


Figura 4.15 Superfície de resposta para retração versus alfa (camada em +1).

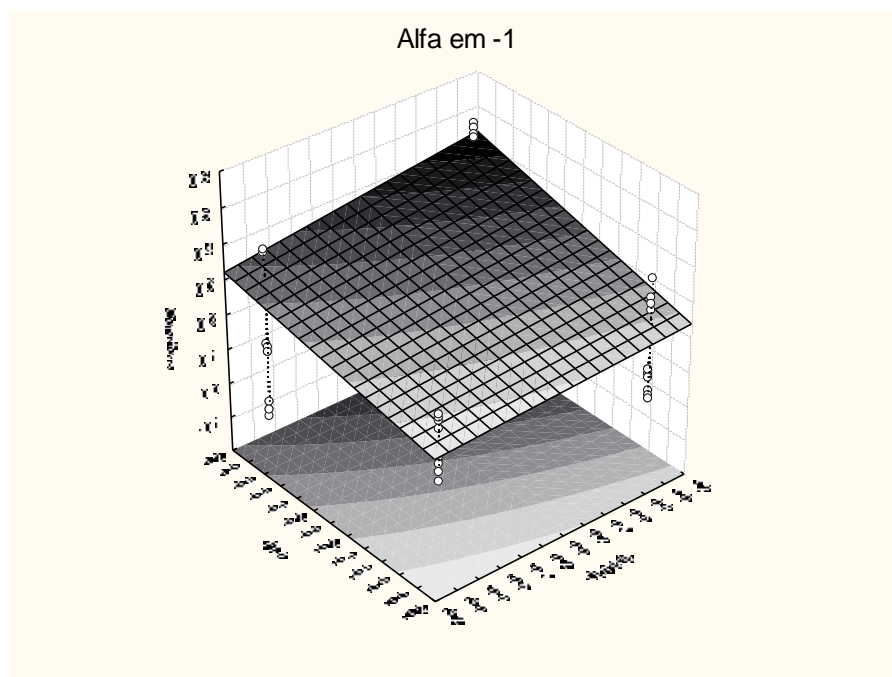


Figura 4.16 Superfície de resposta para retração versus camada (alfa em -1).

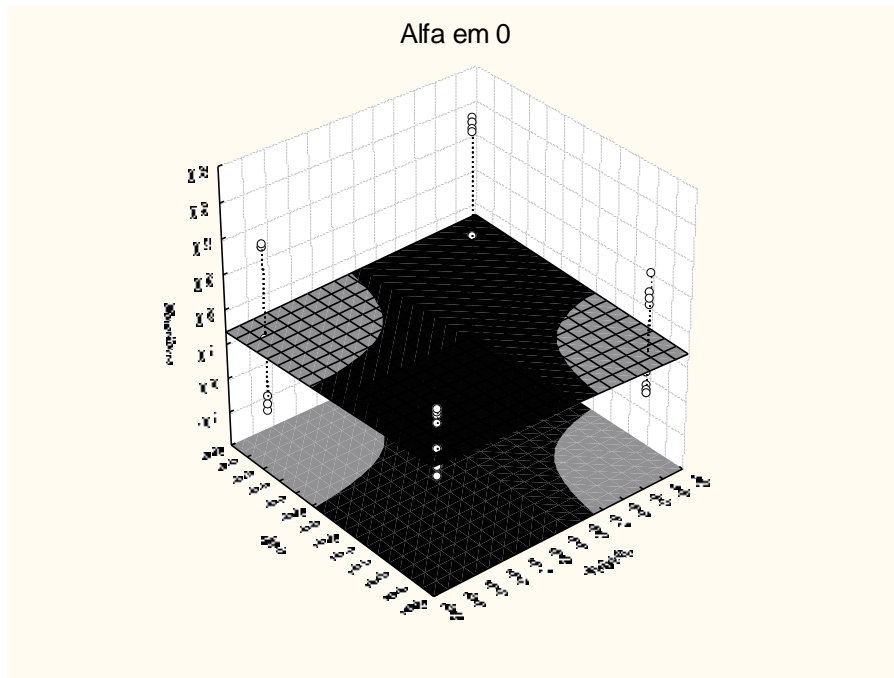


Figura 4.17 Superfície de resposta para retração versus camada (alfa em 0).

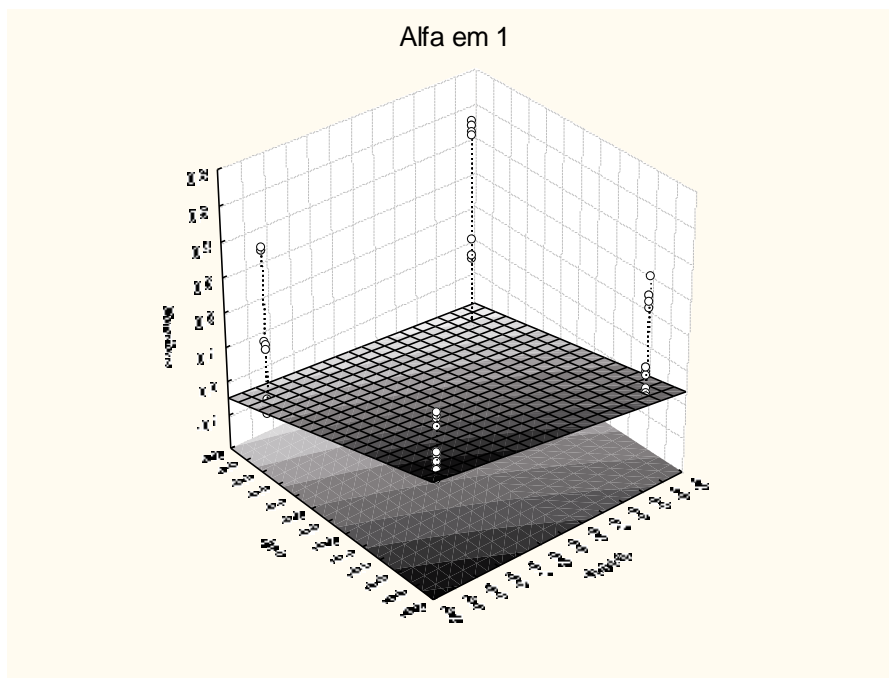


Figura 4.18 Superfície de resposta para retração versus camada (alfa em +1).

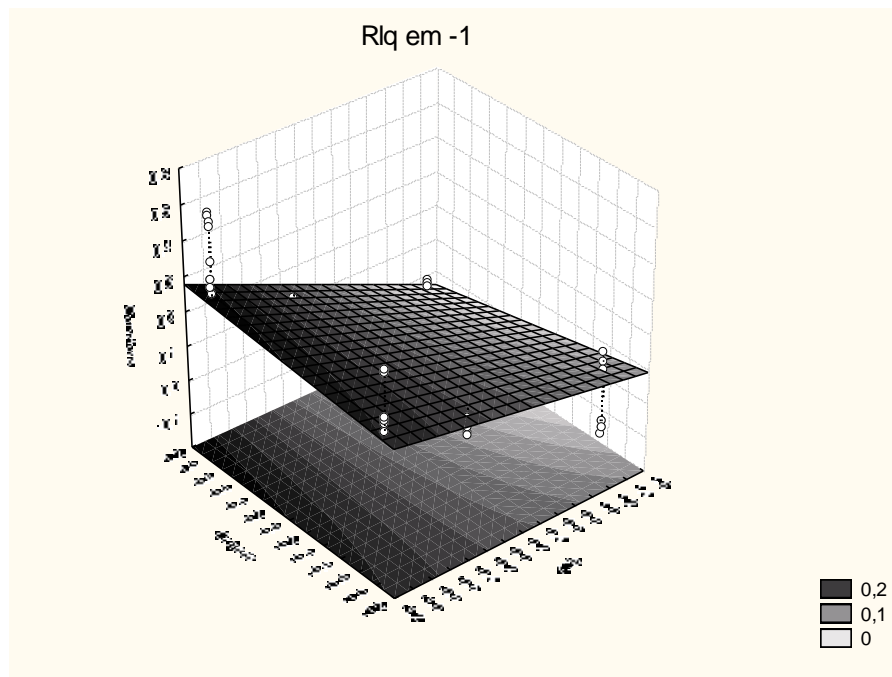


Figura 4.19 Superfície de resposta para alfa versus camada (RLq em -1).

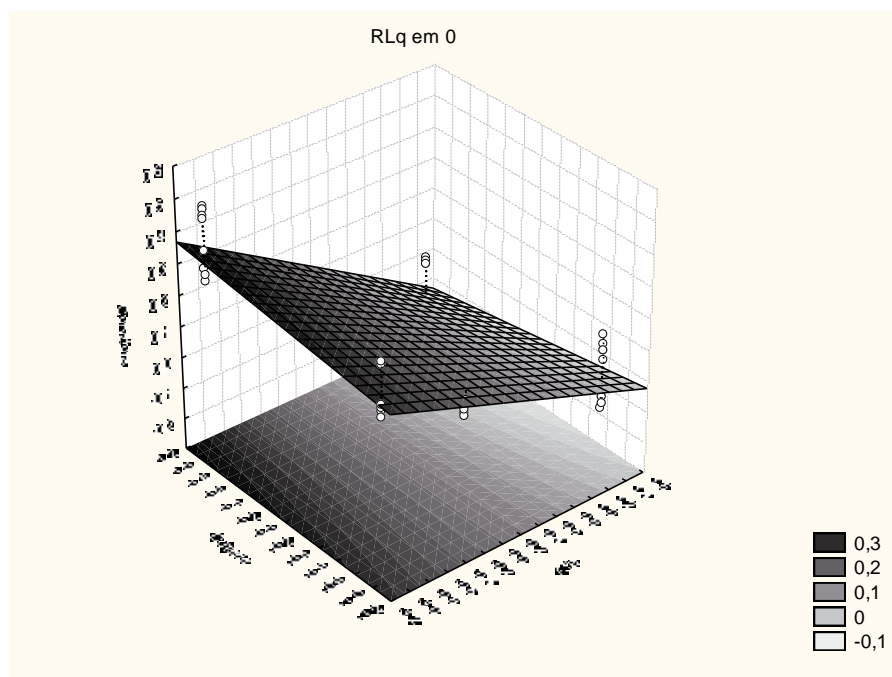


Figura 4.20 Superfície de resposta para alfa versus camada (RLq em 0).

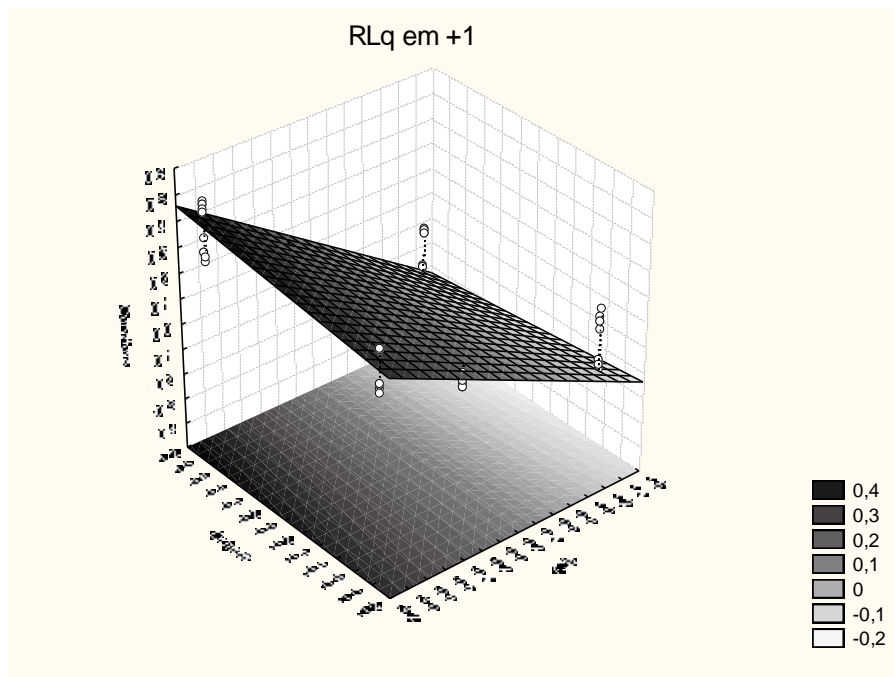


Figura 4.21 Superfície de resposta para alfa versus camada (RLq em +1).

Para verificar a adequação do modelo estatístico adotado em relação aos valores observados foi feita uma análise dos resíduos gerados; os resíduos são obtidos através da diferenças entre os valores que foram observados pelos valores ajustados do modelo.

No diagrama de valores previstos versus residuos mostrado na Figura 4.22 é possível observar que não há nenhum tipo de tendência ou variância se alternando com os níveis de curvatura. Isso permite validar o modelo estatístico.

Para concluir o estudo de validade do modelo, a Figura 4.23 mostra o diagrama da probabilidade normal para os resultados de curvatura central; não se encontram valores discrepantes e os pontos estão dentro de uma reta, podendo então considerar o modelo normal para efeitos aleatórios

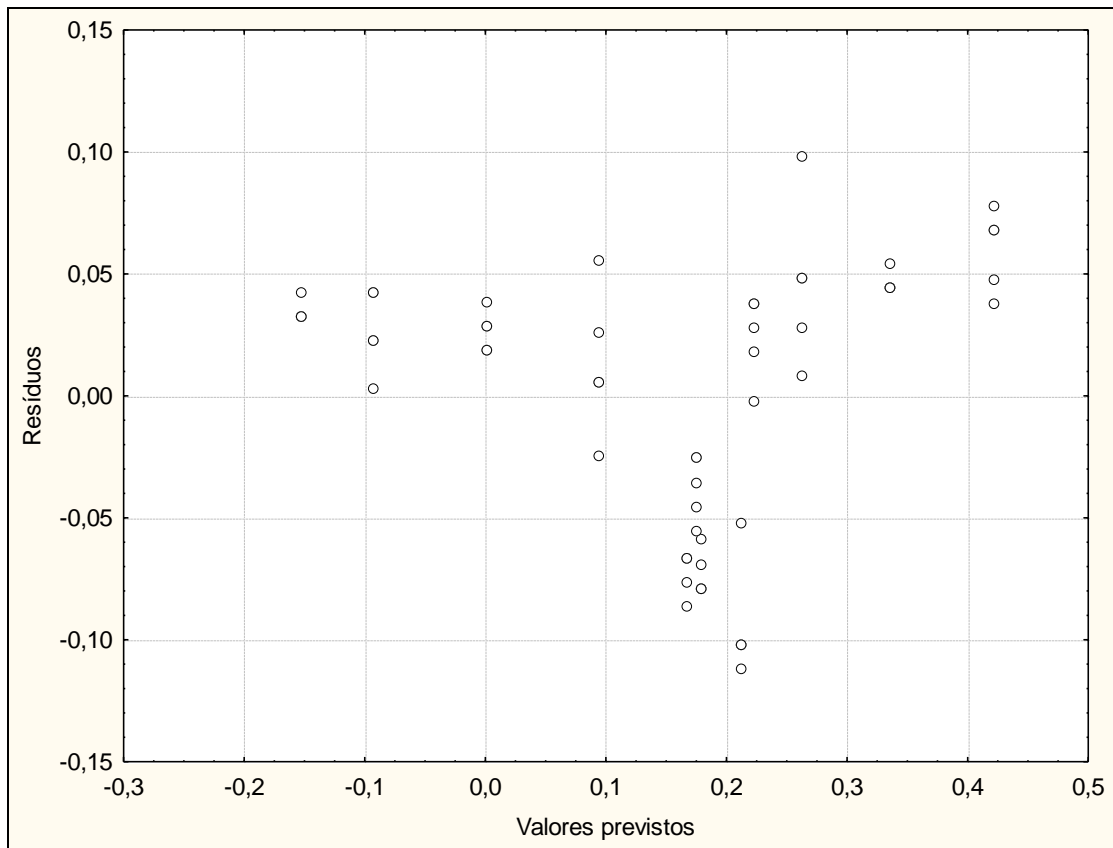


Figura 4.22 Diagrama dos valores previstos versus resíduos para curvatura central.

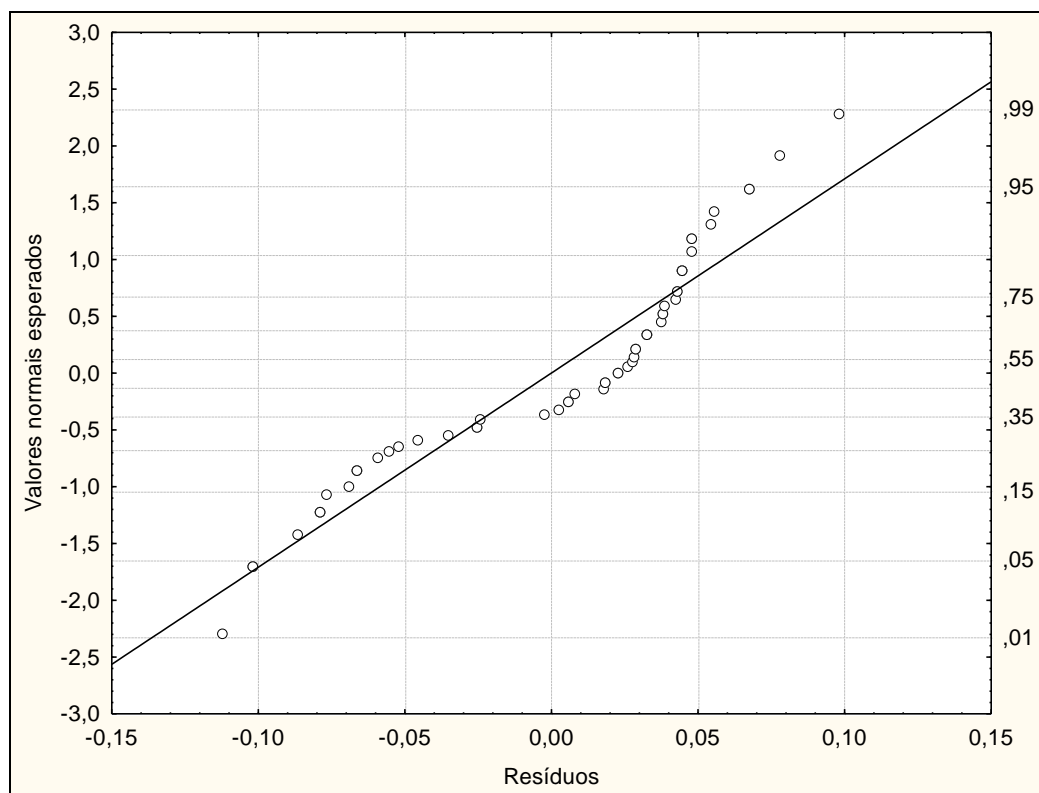


Figura 4.23 Diagrama da probabilidade normal para os resultados de curvatura central.

4.7 MÉTODO DE CONTROLE

A utilização das curvas de superfícies de resposta para facilitar a visualização do efeito simultâneo das três variáveis sobre a curvatura se mostrou bem eficiente indicando uma possível extensão de seu uso como ferramenta de auxílio na busca pela minização do efeito da curvatura central em placas cerâmicas. Como visto na parte experimental deste trabalho, é possível construir as curvas de superfície de resposta tomando como base engobes de dilatometrias e fusibilidades previamente conhecidas; além disso, com um menor número de réplicas e mantendo constantes, por exemplo, o esmalte aplicado e o suporte cerâmico, as superfícies de resposta poderiam ser utilizadas fornecendo informações de quais os valores de coeficiente dilatométrico e fusibilidade necessários para redução da curvatura das placas cerâmicas e, conseqüentemente, obtenção de maior planaridade. As curvas de superfícies mostradas nas Figuras 4.24 a 4.26 foram geradas com os mesmos

dados anteriores de coeficiente dilatométrico, retração linear de queima e camada aplicada, porém neste caso as curvaturas são das placas cerâmicas engobadas e esmaltadas possibilitando estimar o efeito das variáveis sobre a curvatura total.

Para ilustrar como essa ferramenta poderia ser aplicada na realidade industrial, um “estudo de caso” foi desenvolvido na teoria; neste estudo o que se deseja é a obtenção de placas com menores curvaturas possíveis; considera-se que não há necessidade de ajustes no forno industrial e que não há alteração na tipologia do esmalte nem na formulação do suporte cerâmico; o engobe portanto seria o “instrumento de ajuste” da curvatura central.

Cada uma das superfícies representam as curvaturas obtidas para três diferentes valores de alfa 70, 80 e 90°C⁻¹.

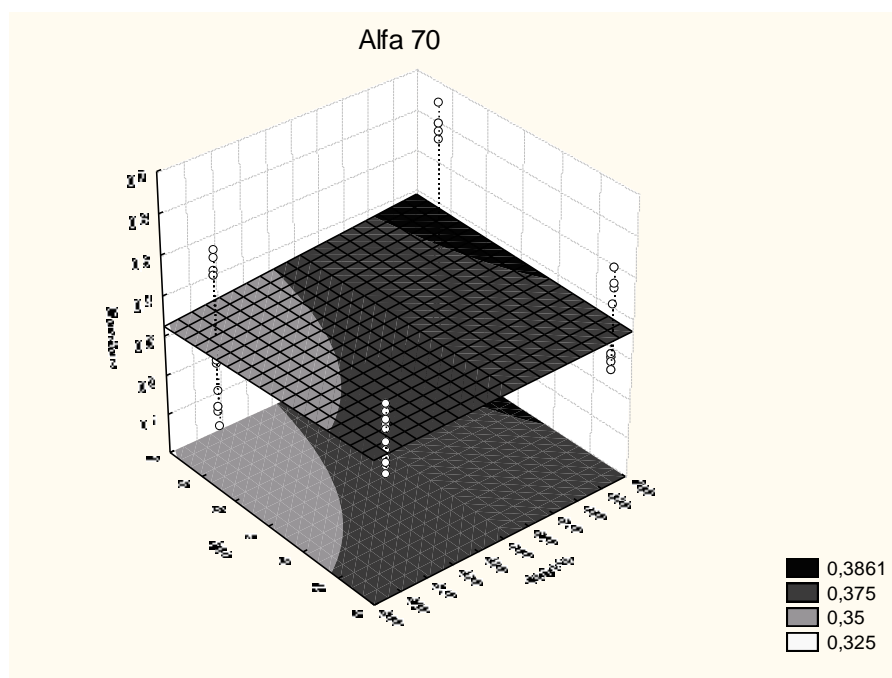


Figura 4.24 Superfície de resposta para Rlq x camada (alfa=70)

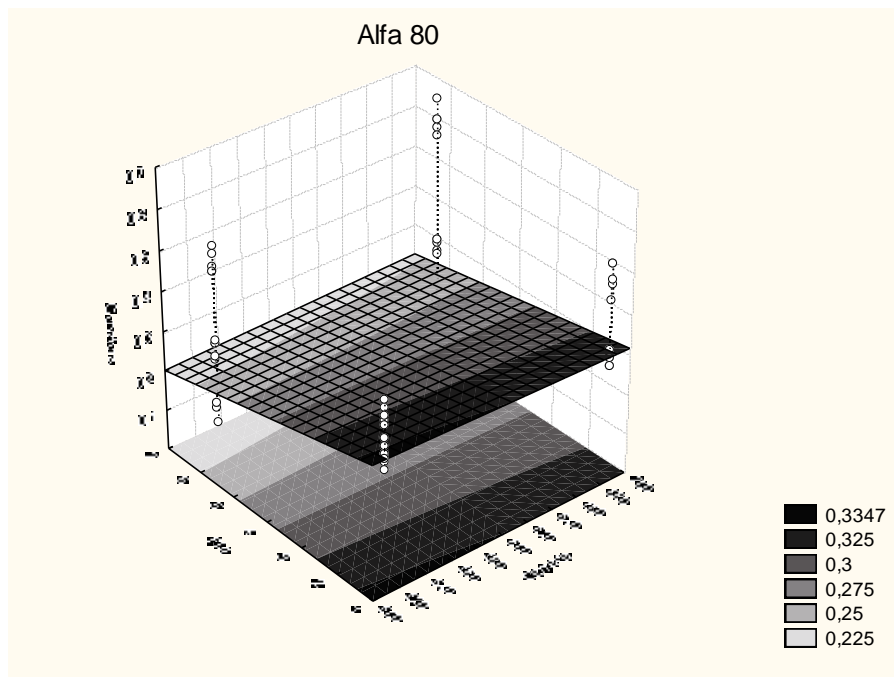


Figura 4.25 Superfície de resposta para Rlq x camada (alfa=80)

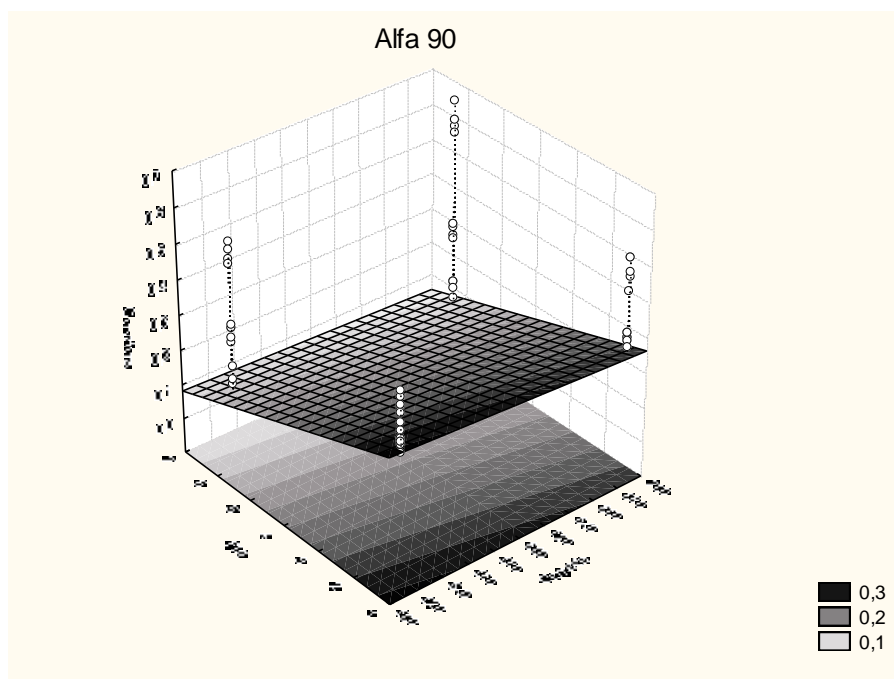


Figura 4.26 Superfície de resposta para Rlq x camada (alfa=90)

As análises das figuras, com auxílio das escalas de cores das legendas, mostram que os menores valores de curvatura total (em torno de 0,1%) são encontrados para coeficiente dilatométrico de 90°C^{-1} em uma faixa de retração linear de queima em torno de 6,5 a 7 %; também é possível observar que há

pequena alteração na curvatura ao longo da faixa de camada aplicada analisada (500 a 700 g/m²). Esses resultados expostos são observados na Figura 4.26, na região de cores do espectro verde mais escuro. A formulação de engobes com esse valor de coeficiente dilatométrico e dentro desta faixa de fusibilidade (supondo que não haja nenhuma alteração de outra natureza qualquer) garantiria, à princípio, a obtenção de menores curvaturas das placas. É possível ainda dar continuidade no estudo considerando, por exemplo, uma situação hipotética na qual as placas cerâmicas já apresentam baixo valor de curvatura pois o engobe foi selecionado e desenvolvido a partir de uma análise de superfícies de resposta e apresenta coeficiente dilatométrico de 90°C⁻¹, e retração linear de 6,5%, a camada aplicada é de 660 g/m². O desejado então é a redução na quantidade de camada de engobe aplicada sem ocasionar aumento na curvatura da placa cerâmica, visando principalmente à uma diminuição nos custos industriais. O perfil de curvaturas para alfa 90°C⁻¹ mostrado na Figura 4.27, permite estimar até quanto seria possível reduzir a camada de engobe aplicada. A análise mostra que uma redução de 660g/m² para algo em torno 580g/m² seria possível sem provocar aumento na curvatura central das placas.

É importante observar que a sugestão do uso deste método de superfícies de resposta no auxílio para controle e redução nas curvaturas centrais das placas cerâmicas, é uma idéia surgida à partir das análises estatísticas feitas sobre os resultados deste trabalho e, portanto, necessita de um estudo específico, detalhado e experimental para que se possa comprovar sua utilização neste tipo de situação.

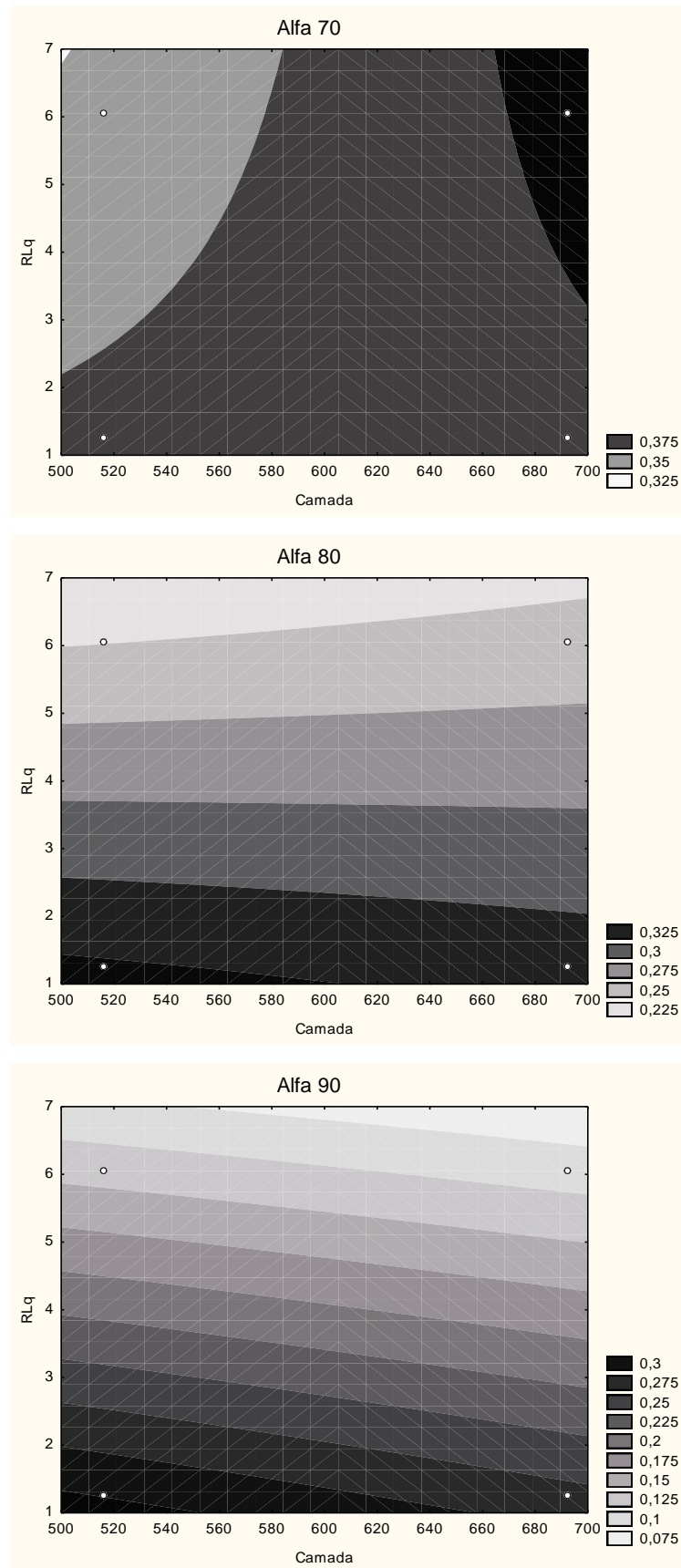


Figura 4.27 Perfis de curvaturas para retração linear x camada ($\alpha=70, 80$ e 90°C^{-1}).

4.8 ACORDO SUPORTE-ENGOBE-ESMALTE

A análise das curvas dilatométricas para os engobes DBF, DBR e DAR parecem indicar a inexistência de um ponto de acordo e da temperatura de acoplamento (T_a) entre o suporte e a camada de engobe (dentro da faixa de temperatura analisada); ao contrário do que ocorre quando são superpostas curvas dilatométricas de suporte e esmalte. Porém, a superposição das curvas dilatométricas mostram pontos de intersecção das curvas em torno de 800°C para os engobes DMF e DMR e em torno de 1000°C para o engobe DAF. Esse comportamento antagônico quando se comparam os engobes entre si dificulta uma análise conclusiva à respeito do acordo entre as camadas, pois por um lado existe a possibilidade da análise feita nessa faixa de temperatura (até 1000°C) não ser suficiente para gerar conclusões e, por outro, o fato da utilização de uma técnica adequada para análise entre suporte-vidrado não ser a mais apropriada para análise suporte-engobe devido principalmente à natureza distinta do engobe em relação ao esmalte.

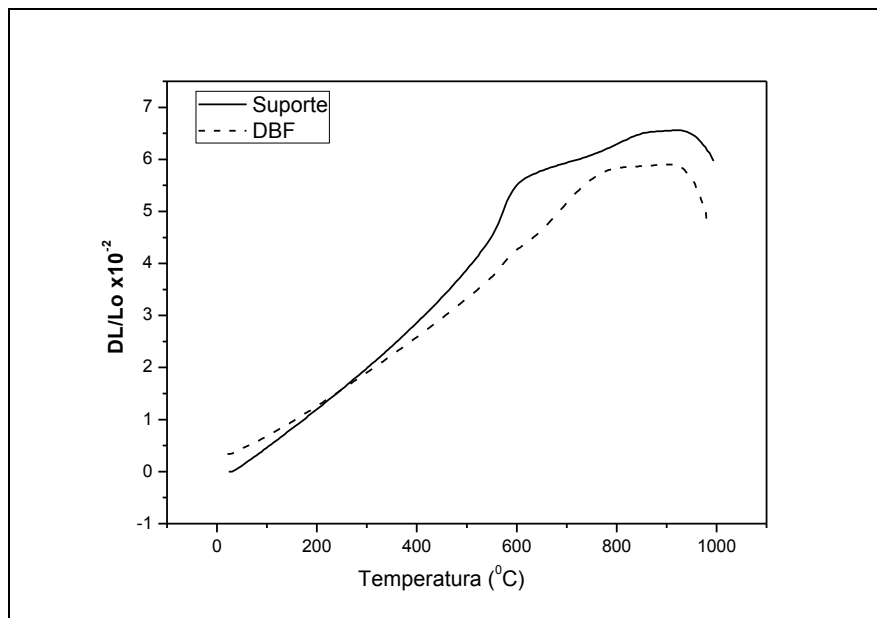


Figura 4.28 Curvas dilatométricas do suporte e engobe DBF.

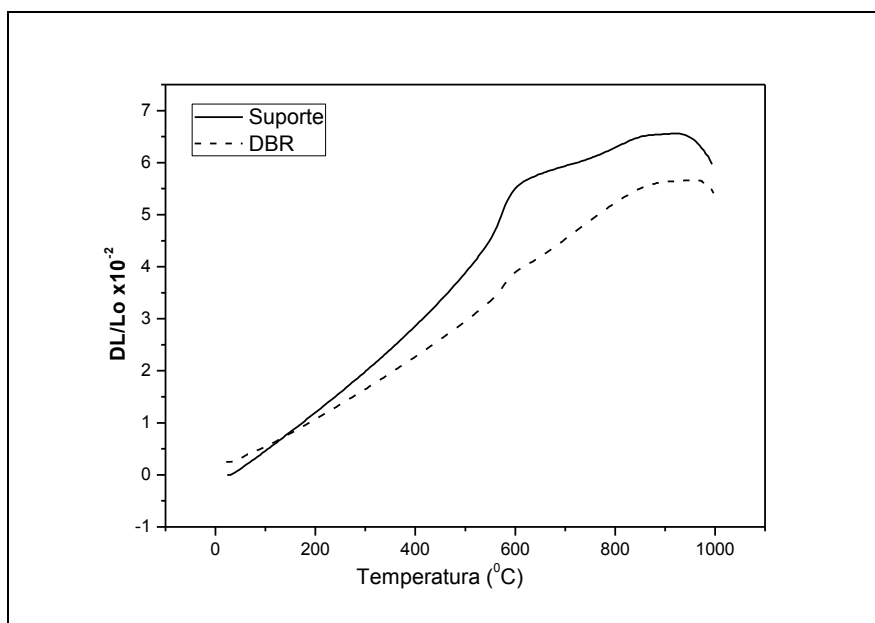


Figura 4.29 Curvas dilatométricas do suporte e engobe DBR.

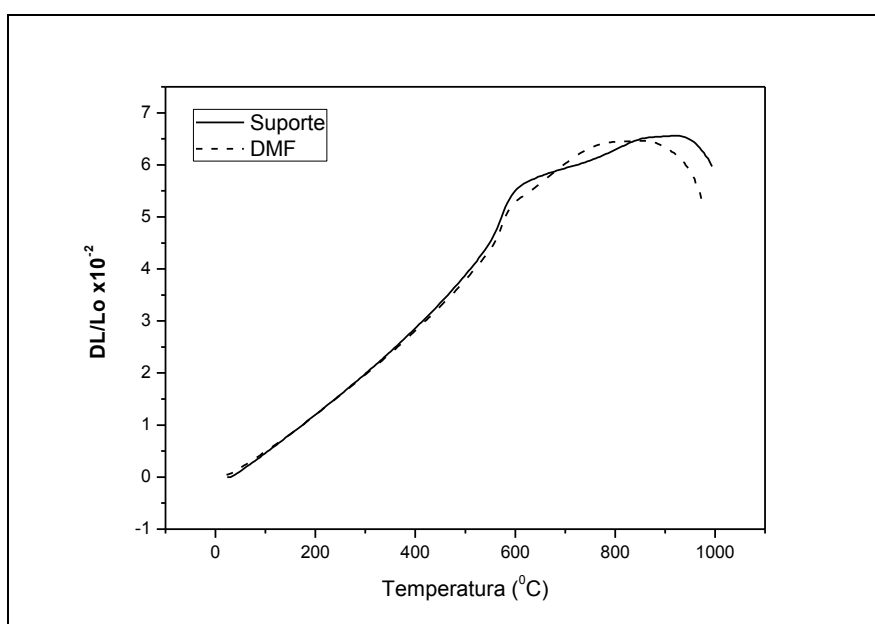


Figura 4.30 Curvas dilatométricas do suporte e engobe DMF.

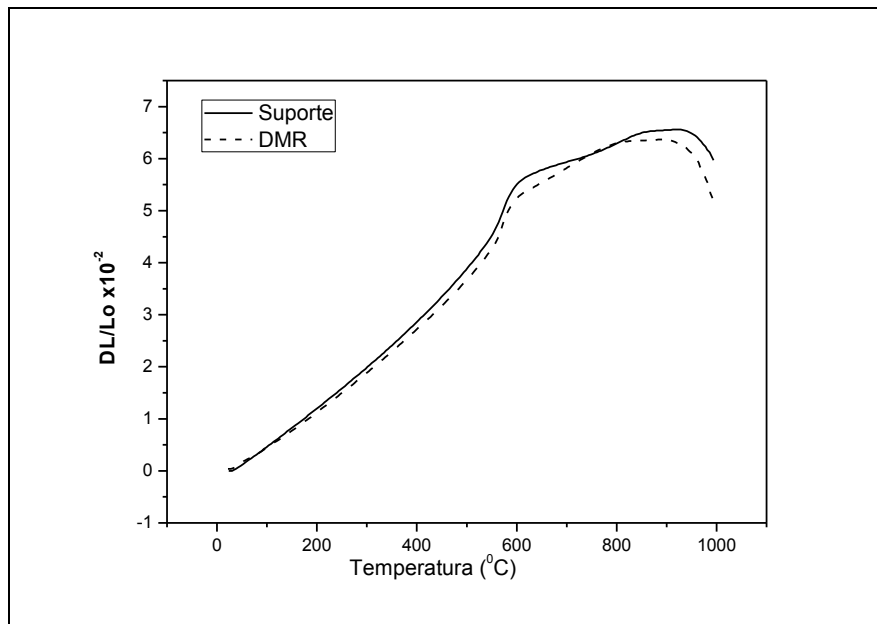


Figura 4.31 Curvas dilatométricas do suporte e engobe DMR.

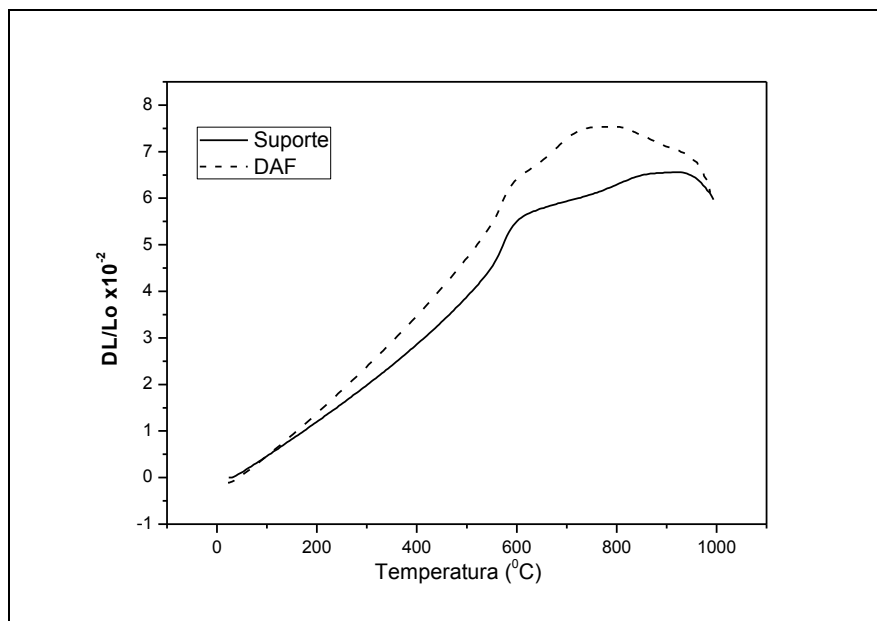


Figura 4.32 Curvas dilatométricas do suporte e engobe DAF.

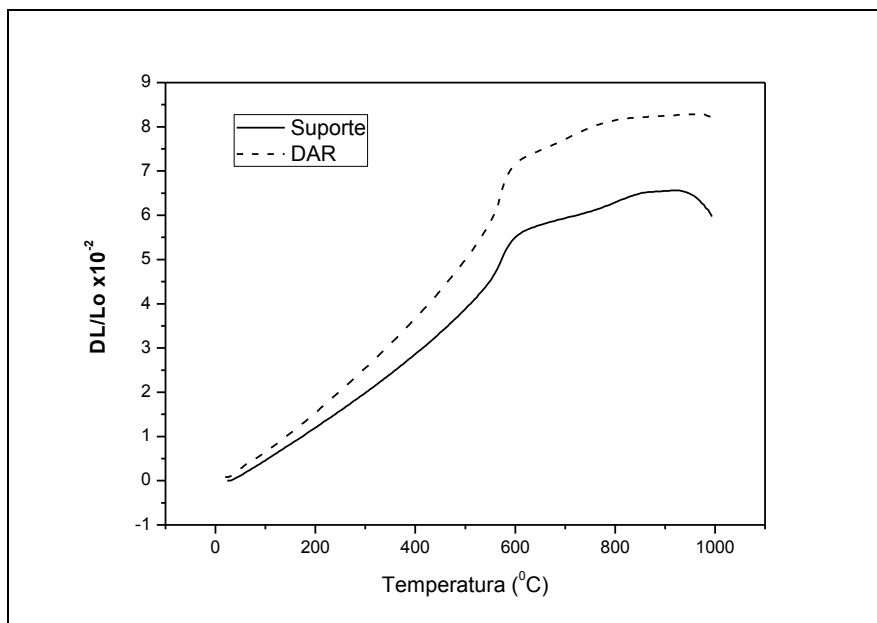


Figura 4.33 Curvas dilatométricas do suporte e engobe DAR.

CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES

Os dados gerados na parte experimental e suas análises levaram a conclusões importantes satisfazendo os objetivos do trabalho e que podem ser resumidos a seguir:

- a presença da camada de engobe exerce real influência na magnitude e no sentido da curvatura central das placas, indicando que somente o controle dos coeficientes de expansão térmica linear do vidrados e da massa constituinte do suporte não é suficiente para garantir planaridade ou redução do efeito de curvatura;
- a influência do engobe sobre a curvatura é dependente de suas características como expansão térmica linear e fusibilidade do engobe; além disso, essas variáveis não são independentes entre si;
- o coeficiente dilatométrico apresenta maior efeito sobre a curvatura central das placas seguido da retração linear de queima e por último da camada aplicada; conjuntamente o maior efeito é conseguido na interação entre coeficiente dilatométrico e retração linear;
- o planejamento de experimentos com análise fatorial $2^k.3^k$ se mostrou extremamente útil como ferramenta, possibilitando obter informações a respeito da curvatura sobre a análise simultânea das três variáveis em estudo; do efeito e significância das variáveis individualmente e em associação e da criação de um modelo estatístico para previsão de curvaturas a partir dos dados;
- na prática houve dificuldade no desenvolvimento de engobes com valores iguais de coeficiente dilatométrico ou de retração linear de queima, condição que seria considerada ideal para o estudo através de experimento fatorial; isto ocorreu devido à dependência entre as variáveis coeficiente dilatométrico e fusibilidade;

CAPÍTULO 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sugere-se um estudo da influência do módulo de elasticidade sobre as tensões geradas durante o resfriamento levando à curvatura das placas cerâmicas; o estudo deve levar em consideração a influência da densidade aparente, da temperatura de queima e da porosidade sobre o módulo de elasticidade; este estudo detalhado permitiria melhor compreensão do acordo suporte-engobe-esmalte e da existência ou não de uma temperatura de acoplamento entre as camadas.

CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JUNIOR, M.C.; MOTTA, J.F.M.; BOSCHI, A.O.; Panoramas e perspectivas da indústria de revestimentos cerâmicos no Brasil. **Cerâmica Industrial**. v. 15, nº 03, p. 07-18, 2010.
- [2] PARMELEE, C.W. **Ceramic Glazes**. CBI Publishing Company Inc., 3rd Edition, Massachusetts, USA, 1973, 612 p.
- [3] EPPLER, R.A.; EPPLER D.R. **Glazes and glass coatings**. The American Ceramic Society, 1st Edition, Ohio, USA, 2000. 332 p.
- [4] ROVERI, C.D. et al. Controle dimensional e do formato de revestimentos cerâmicos. Parte1: Dimensões. **Cerâmica Industrial**, v. 06, nº 05, p. 27-33, 2001.
- [5] Corpo Técnico da Cerâmica Porto Ferreira. Análise crítica das normas técnicas de revestimentos cerâmicos. Capítulo segundo: O fundamental das normas ISO/NBR sobre placas cerâmicas para revestimento. **Cerâmica Industrial**. v. 05, nº 02, p. 07-16, 2000.
- [6] MELCHIADES, F.G et al. Sobre engobes e a mancha água. **Cerâmica Industrial**. v. 7, nº 4, p. 31-39, 2002.
- [7] ESCARDINO, A. et al. Defectos de planaridad en las piezas de pavimento gresificado motivados por deformación pirolástica. Influencia de las variables de proceso. **Taulels**, 3, p.03-09, 1985.
- [8] AMORÓS, J.L. et al. Acordo esmalte-suporte (I): A falta de acordo como causa do empenamento. **Cerâmica Industrial**, v. 1, no 4/5, p. 06-13, 1996.
- [9] Técnicos do Centro Experimental da SACMI-IMOLA. Defeitos de revestimentos cerâmicos como uma consequência de regulação errada do forno. **Cerâmica Industrial**, v.2, nº1/2, p.17-22, 1997.
- [10] AMORÓS, J.L. et al. Determinación del acoplamiento esmalte-suporte por métodos experimentales. **Técnica Cerámica**, nº182, p.228-233, 1990.
- [11] RENAU, R.G. **Pastas y Vidriados**. Faenza Editrice Ibérica, Castellón, España, 1994, 251 p.

- [12] AMORÓS, J.L. et al. Acordo esmalte-suporte (II): Expansão térmica de suportes e esmaltes cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 2, no 1/2, p. 08-16, 1997.
- [13] CALLISTER JUNIOR, W.D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 5.ed. New York: John Wiley and Sons, 2000.
- [14] NAVARRO, J.M. **El Vidrio. Constitución, Fabricación y Propiedades**. Ed. C.S.I.C. 1995.
- [15] KINGERY, W.D. et al. **Introduction to Ceramics**. New York: John Wiley & Sons, 1973.
- [16] AMORÓS, J.L. et al. Acordo esmalte-suporte (III): Elasticidade dos suportes e vidrados cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v.2, no 3/4, p. 19-27, 1997.
- [17] QUINTEIRO, E. Efeito das características de pós granulados sobre o processamento e qualidade de revestimentos cerâmicos. **Dissertação de Mestrado. PPGCEM - UFSCar**, São Carlos, 1996.
- [18] MONTGOMERY, D. C.; **Design and Analysis of Experiments**, 2ª Ed., John Wiley and Sons, New York, USA, 1984.
- [19] BOX, G. E. P., HUNTER, W. G. E HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters**. John Wiley and Sons, New York, 1978.
- [20] BARROS NETO, B., SCARMÍNIO, I. S. BRUNS, R.E **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Editora UNICAMP. 1995
- [21] BARASCHINI, E.; CUNHA, L. J. V.; VIVONA, D. Engobes: Características e Aplicações. **Cerâmica Industrial**, v.1, n.1, p. 31-33, 1996.
- [22] GALES, D. et al. Caracterização das principais argilas utilizadas em engobes para revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**. n.3, v.10, p. 7-12, 2005.
- [23] OLIVEIRA, H. J.; LABRINCHA, J. A. Esmaltes e engobes para monoporosa. **Cerâmica Industrial**. n.2, v.7, p.25-29, 2002.
- [24] DOS 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**. v.12, n.5, p.22-27, 2007.

[25] DE PAULA, G. R.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A.O. Efeito do teor de umidade e da pressão de prensagem sobre as características de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**. n.3/4, v.2. p.28-31, 1997.

[26] 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**. v. 2, nº 5, p. 29-33, 2000.