



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**RHAYANE SILVA RODRIGUES DO NASCIMENTO**

**DESENVOLVIMENTO DE ENGOBE IMPERMEÁVEL PARA CICLO DE QUEIMA  
RÁPIDA**

João Pessoa, Paraíba.

2018

**RHAYANE SILVA RODRIGUES DO NASCIMENTO**

**DESENVOLVIMENTO DE ENGOBE IMPERMEÁVEL PARA CICLO DE QUEIMA  
RÁPIDA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Professor Dr. Genaro Zenaide Clericuzi.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

João Pessoa, Paraíba.

2018

N244d Nascimento, Rhayane Silva Rodrigues do.

DESENVOLVIMENTO DE ENGOBE IMPERMEÁVEL PARA CICLO DE  
QUEIMA RÁPIDA / Rhayane Silva Rodrigues do Nascimento.  
- João Pessoa, 2018.

57 f.

Orientação: Genaro Zenaide Clericuzi.  
TCC (Especialização) - UFPB/CT.

1. revestimento cerâmico, engobe, formulações. I.  
Clericuzi, Genaro Zenaide. II. Título.

UFPB/BC

**RHAYANE SILVA RODRIGUES DO NASCIMENTO**

**DESENVOLVIMENTO DE ENGOBE IMPERMEÁVEL PARA CICLO DE QUEIMA  
RÁPIDA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Professor Dr. Genaro Zenaide Clericuzi.

Aprovado em: 05 de novembro de 2018.



---

Professor Dr. Genaro Zenaide Clericuzi  
Universidade Federal da Paraíba  
Orientador

---

Professora Dra. Karla Silvana Menezes Gadelha de Sousa  
Universidade Federal da Paraíba  
Avaliadora



---

Mariana Correia Rodrigues Behar  
Engenheira Química  
Avaliadora

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus por me guiar e me dar forças para nunca desistir dos meus sonhos.

Aos meus pais, Dores e Adalberto, e a meu irmão Bruno pelo carinho e apoio que me deram para superar todas as dificuldades durante a graduação.

A todos os meus familiares, em especial as minhas tias Conceição e Edineuza e ao meu tio José pela torcida e incentivo nas horas que mais precisei.

A todos os amigos que fiz durante a graduação, em especial a Elton, Débora, Ana, Willyan e a Daniel.

Aos amigos que fiz durante a Iniciação Científica, que tiveram papel importante na minha formação. Em especial, à Daniel Jackson, Arquimedes, Fátima, Larissa e Janete.

Ao meu noivo Ricarte por todo amor e companheirismo, principalmente nas horas difíceis.

A minha amiga Ingride e a minha madrinha Marly por todo apoio e conselhos que me deram quando necessário.

Ao grupo Elizabeth por conceder a mim todas as ferramentas necessárias para a execução deste trabalho, assim como a todos os seus colaboradores que contribuem para meu crescimento pessoal e profissional, são eles: Reginaldo, Diogo, Fábio, José Carlos, Carlos, Campina, Tiago e Marcelo.

Ao grupo Colorobbia Brasil pelas análises concedidas, em especial à Amanda, Fernando e a Carlinhos.

Ao professor Genaro Zenaide Clericuzi pela paciência e orientação na elaboração deste trabalho.

A professora Lizandra, por todo conhecimento compartilhado comigo e pelas suas correções.

“Só se vê bem com o coração, o essencial é invisível aos olhos.”

Antoine de Saint-Exupéry

## RESUMO

O crescente mercado brasileiro na área de revestimentos cerâmicos e a necessidade de conhecer melhor as propriedades dos engobes motivaram este estudo, que tem como objetivo o desenvolvimento de engobes impermeáveis e opacos para ciclo de queima rápida. Este trabalho foi realizado na empresa Elizabeth Porcelanato Ltda - Unidade 3 pertencente ao grupo paraibano Elizabeth, fundado em 1984, sendo o maior grupo do setor no estado da Paraíba. Com o intuito de compreender melhor a influência de algumas matérias-primas, diferentes formulações de engobe foram propostas com base em modificações feitas de acordo com o estudo de suas propriedades. O presente trabalho foi dividido basicamente em duas etapas, onde a primeira consistiu em desenvolver um engobe impermeável através da adição de diopsídio ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) em sua formulação, desta forma, após uma análise visual feita segundo o procedimento descrito na NBR13818 e teste de mancha d'água, observou-se que o teste B apresentou melhor textura e maior impermeabilidade se comparado com os testes A e C, escolhendo o teste B como novo padrão (STD-2). Já a segunda etapa consistiu na modificação de apenas 3 matérias-primas na formulação com o objetivo de avaliar a influência de cada uma delas no engobe, são elas: feldspato, caulim e silicato de zircônio. Além de observar as diferenças comportamentais nas suspensões dos engobes, foram realizados ensaios de absorção de água, retração linear, mancha d'água, análise química por fluorescência de raio-x, análise dilatométrica, análise colorimétrica e avaliação do custo da formulação. Os resultados da dilatação para os testes STD-1, STD-2, T1, T2 e T3 foram:  $73,5 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $74 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $73 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $73,7 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $72 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , respectivamente, evidenciando que as modificações feitas nas formulações foram muito pequenas, portanto, insuficientes para apresentarem variações significativas na dilatação. Verificou-se que a adição de diopsídio em substituição do feldspato resultou em absorções de água mais baixas, ou seja, os engobes formulados possuem menor porosidade em relação ao STD-1, conseqüentemente menores retrações. Constatou-se que quanto maior a proporção de silicato zircônio na composição do engobe, mais opaco e de maior valor agregado este será, isso foi comprovado através da análise de  $\Delta E$  e observado em T2, que continha em sua composição cerca de 8% de silicato de zircônio em relação a T1 com 6%, T3 com 6,5% e STD-2 com 7%, conseqüentemente, o T2 em relação aos demais não apresentou economia para a empresa.

**Palavras-chave:** revestimento cerâmico, matérias-primas, engobe, formulações.

## ABSTRACT

The growing Brazilian market in the area of ceramic coatings and the need to know better the properties of the engobes, motivated this study, whose objective is the development of waterproof and opaque engobes for fast burning cycle. This work was done in the company Elizabeth Porcelanato LTDA - UNIT 3 belonging to the group paraibano Elizabeth, founded in 1984, being the largest group of the sector in the state of Paraíba. In order to better understand the influence of some raw materials, different formulations were proposed based on modifications made in accordance with the study of their properties. The present work was basically divided into two stages, where the first one was to develop a waterproof engobe through the addition of diopside in its formulation, in this way, after a visual analysis made according to the procedure described in NBR13818 and water spot test, it was observed that test B presented better texture and greater impermeability when compared to tests A and C, choosing test B as a new standard (STD-2). The second stage consisted in the modification of only 3 raw materials in the formulation with the objective of evaluating the influence of each of them in the engobe, they are: feldspar, kaolin and zirconium silicate. In addition to observing the behavioral differences in the engobe suspensions, was performed water absorption, linear retraction, water stain, x-ray fluorescence chemical analysis, dilatometric analysis, calorimetric analysis and evaluation of formulation cost. The results of dilation for the STD-1, STD-2, T1, T2 and T3 tests were:  $73,5 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $74 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $73 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $73,7 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $72 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , respectively, showing that the modifications made in the formulations were very small, therefore, insufficient to show significant variations in dilation. It was verified that the addition of diopside in substitution of feldspar resulted in lower water absorptions, that is, formulated engobes have lower porosity in relation to STD-1, consequently smaller retractions. It was found that the higher the proportion of zirconium silicate in the composition of the engobe, the more opaque and the higher the added value this will be. This was confirmed by the analysis of  $\Delta E$  and observed in T2, which contained in its composition about 8% of zirconium silicate in relation to T1 with 6%, T3 with 6.5% and STD-2 with 7%, consequently, the T2 in relation to the others did not present savings for the company.

**Key-word:** ceramic coating, raw materials, engobe, formulations.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Detalhe no portão de Ishtar, cidade mesopotâmica da Babilônia. ....	16
Figura 2 – Cerâmica Marajoara. A) Estatueta antropomorfa, B) Urna zoomorfa e C) Tigela. ....	17
Figura 3 – Fachada do Casarão do período colonial em São Luís. ....	18
Figura 4 – Maiores produtores de revestimentos cerâmicos do mundo. ....	18
Figura 5 – Produção de revestimentos no Brasil entre 2001-2010. ....	19
Figura 6 – Fluxograma do processo produtivo. ....	22
Figura 7 – Moinho de Bolas. ....	24
Figura 8 – Atomizador. ....	25
Figura 9 – Prensa hidráulica. ....	26
Figura 10 – Secador horizontal contínuo. ....	27
Figura 11 – Aplicação de esmalte utilizando campana. ....	28
Figura 12 – Peça cerâmica com aplicação da impressora HD. ....	29
Figura 13 – Forno horizontal contínuo. ....	30
Figura 14 – Camadas que constituem os revestimentos cerâmicos, obtidas por MEV. ....	31
Figura 15 – Esquema para avaliação da mancha d'água. ....	38
Figura 16 – Corpos de prova para análise da dilatação térmica. ....	39
Figura 17 – Corpos de prova cru. ....	40
Figura 18 – Corpos de prova sinterizados. ....	40
Figura 19 – Aplicação após a sinterização. ....	43
Figura 20 – Peça após a sinterização das formulações. ....	44
Figura 21 – Curva dilatométrica para o T1. ....	47
Figura 22 – Curva dilatométrica para o T2. ....	47
Figura 23 – Curva dilatométrica para o T3. ....	48
Figura 24 – Curva dilatométrica para o STD-1. ....	48
Figura 25 – Curva dilatométrica para o STD-2. ....	49

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Matérias-primas utilizadas em engobes.....	33
Tabela 2 – Composição dos engobes.....	35
Tabela 3 – Avaliação da influência de três matérias-primas.....	36
Tabela 4 – Classificação da variação total da cor ( $\Delta E$ ).....	38
Tabela 5 – Valores dos parâmetros colorimétricos das formulações em estudo.....	44
Tabela 6 – Absorção de água.....	45
Tabela 7 – Caracterização dos engobes STD-1, STD-2, T1, T2, T3 e do suporte cerâmico....	46
Tabela 8 – Retração linear.....	50
Tabela 9 – Composição química (FRX) de engobes.....	51

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>1.1. OBJETIVOS</b> .....	15
1.1.1. Objetivo Geral .....	15
1.1.2. Objetivos Específicos .....	15
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
<b>2.1. HISTÓRIA DA CERÂMICA</b> .....	15
2.1.1. Origem da Cerâmica .....	15
2.1.2. Origem da Cerâmica no Brasil .....	17
<b>2.2. PERFIL DO SETOR CERÂMICO</b> .....	18
2.2.1. Setor Cerâmico no Brasil .....	18
<b>2.3. REVESTIMENTOS CERÂMICOS</b> .....	20
2.3.1. Segmentos Cerâmicos .....	20
<b>2.4. PROCESSO PRODUTIVO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS</b> .....	22
2.4.1. Seleção da Matéria – Prima .....	23
2.4.2. Dosagem da Matéria – Prima .....	23
2.4.3. Moagem .....	23
2.4.4. Atomização .....	24
2.4.5. Prensagem .....	25
2.4.6. Secagem .....	27
2.4.7. Esmaltação e Decoração .....	27
2.4.8. Sinterização .....	29
2.4.9. Classificação e Embalagem .....	30
<b>2.5. DEFINIÇÃO DAS CAMADAS DO REVESTIMENTO CERÂMICO</b> .....	30
<b>2.6. ENGOBES</b> .....	31
2.6.1. Principais funções do engobe .....	31
2.6.2. Matérias-primas para composições de engobes cerâmicos .....	32
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	35
<b>3.1. FORMULAÇÃO DOS ENGOBES</b> .....	35
<b>3.2. CARACTERIZAÇÕES DAS FORMULAÇÕES</b> .....	37
3.2.1. Avaliação de tonalidade .....	37
3.2.2. Análise da Mancha d'água .....	38
3.2.3. Dilatação Térmica .....	39
3.2.4. Retração Linear .....	39

3.2.5.	Absorção de água .....	41
3.2.6.	Análise química .....	41
3.2.7.	Avaliação de custos .....	42
4.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	42
4.1.	<b>1ª Etapa: Escolha de um novo padrão</b> .....	42
4.2.	<b>2ª Etapa: Influência do Feldspato, Diopsídio e do Silicato de zircônio na formulação do</b> .....	43
4.2.1.	Análise Colorimétrica .....	44
4.2.2.	Classificação da mancha d'água .....	45
4.2.3.	Absorção de água .....	45
4.2.4.	Análise dilatométrica .....	46
4.2.5.	Análise da retração linear .....	50
4.2.6.	Análise química .....	50
4.2.7.	Custos .....	52
5.	<b>CONCLUSÕES</b> .....	52
6.	<b>PROPOSTAS FUTURAS</b> .....	53
7.	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	54

## 1. INTRODUÇÃO

Acredita-se que a cerâmica é tão antiga quanto a descoberta do fogo. Estudos feitos por Dantas (2008) afirmam que ao longo da história e até o final do século XIX, diversos objetos cerâmicos eram obtidos artesanalmente, e muitos deles serviam para uso doméstico ou até mesmo na construção civil e industrial. Durante a revolução industrial, as indústrias cerâmicas adotaram a produção em massa, para isso fez-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias que facilitassem o controle de matérias-primas, processo e principalmente dos produtos. Desta forma, a exigência por peças cerâmicas de alta qualidade foi motivada pela grande competitividade internacional do setor.

Em resultado dessas transformações, na década de 80, a crise mundial energética determinou a adoção da monoqueima rápida. Segundo Oliveira e Labrincha (2002) a monoqueima rápida é o resultado da aproximação do tempo real de queima ao tempo teórico mínimo necessário, para que ocorram todas as reações do processo cerâmico, onde uma das principais vantagens é a eficácia com que permite responder às exigências do mercado, que tendem para pedidos cada vez maiores e variados.

A qualidade dos revestimentos cerâmicos via monoqueima passam por um bom acordo massa-esmalte, otimizado por uma camada intermediária de engobe, o que pode compensar diferenças mínimas entre os coeficientes de dilatação (FONSECA, 1990). O engobe é considerado por vários autores, como um tipo especial de esmalte, que é aplicado ao suporte cerâmico, antes que este receba as coberturas finais dos esmaltes. No entanto, em uma linguagem mais técnica, a principal diferença entre um engobe e um esmalte, segundo Boraschi *et al* (1996), é a quantidade de fase líquida formada durante a queima, isso pode ser explicado pelo fato de que os engobes apresentam um grau de vitrificação consideravelmente inferior aos dos esmaltes, no qual não chegam a fundir completamente durante a queima, ocorrendo apenas a formação de uma considerável quantidade de fases vítreas.

Eppler (1994) aponta que dentre as funções da camada de engobe, o seu papel no acoplamento é um dos aspectos menos tratados na literatura. Algumas indústrias trabalham com engobes de expansão térmica intermediária entre o suporte e o esmalte, ao ponto que outros empregam engobes de expansão térmica elevada, visando corrigir a curvatura das peças. Porém, pouco se conhece a respeito das diferenças entre cada uma destas situações.

Ao longo do processo de queima, os distintos componentes (massa, engobe e vidrado) que compõem o produto sofrem alterações em suas dimensões, à medida em que ocorre

aumento ou redução de temperatura. Se estes componentes não apresentarem dilatações e contrações compatíveis, as peças tendem a se curvar como uma forma de relaxar as tensões geradas (MELCHIADES *et al.*, 2000).

Outro aspecto importante dos engobes é seu elevado teor de matérias-primas plásticas presentes nas formulações, porém, o número de matérias-primas não plásticas é consideravelmente maior. Segundo Boraschi *et al* (1996), devido a baixa fusibilidade dos engobes se comparados aos vidrados, é possível elaborar formulações com base nas propriedades individuais de cada matéria-prima, sendo possível ajustar as características dos engobes para diferentes condições de queima.

O emprego de fritas em engobes vem crescendo constantemente, isso devido ao fato de que as fritas auxiliam na formação de fase líquida durante a queima, no entanto, a quantidade e tipo de líquido formado a temperaturas elevadas irá determinar a porosidade do engobe, desta forma, a quantidade de frita deve ser suficiente para ajudar a impermeabilização e facilitar a aderência do engobe ao suporte (BORASCHI *et al*, 1996). Já que nos últimos anos a frequência de ocorrências da alteração de tonalidade em revestimentos cerâmicos devido ao manchamento na camada do engobe vem aumentando (QUINTEIRO *et al.*, 2010).

Quinteiro *et al* (2010) aponta que as manchas podem ser causadas devido à presença de umidade nos engobes, causando escurecimento na superfície das peças, perceptíveis a olho nu. Esta alteração de aspecto superficial pode ser permanente ou temporária (quando ocorrem secagem e recuperação da tonalidade original). Para avaliação desta patologia não existe uma norma nacional ou internacional, para revestimentos cerâmicos que apresente um procedimento de ensaio que avalie os produtos quanto a esta característica.

Melchiades *et al* (2002) sugerem que a mudança de cor sofrida pelo suporte cerâmico, pode ser visto à partir da superfície esmaltada da peça se o conjunto esmalte/engobe não for suficientemente opaco para ocultá-lo. Desta forma, uma alternativa viável para solucionar o problema é através do controle da opacidade do engobe. Os autores mostram três alternativas para minimizar o problema de mancha d'água, deixando o engobe mais impermeável, são elas: 1) aumentar a espessura da camada; 2) aumentar a opacidade da fase sólida (não porosa) e 3) eliminar os poros abertos.

Segundo Parmelee (1973) o controle da espessura da camada de engobe pode ser feito através do ajuste das condições de aplicação e, desde que economicamente viável e não comprometa outras características.

A fase sólida (não porosa) do engobe é, constituída por uma matriz vítrea amorfa e fases cristalinas. A opacidade desse conjunto, depende das diferenças entre os índices de refração da matriz vítrea e os cristais. Os cristais podem ser adicionados já na formulação do engobe ou se formarem durante a queima. O silicato de zircônio é o opacificante mais utilizado em razão de seu elevado índice de refração (1,94) e elevada refratariedade, que é um requisito fundamental para que os cristais não sejam dissolvidos pela matriz vítrea durante a queima.

A eliminação dos poros abertos pode ser obtida através do aumento da fusibilidade dos engobes. Segundo Eppler (2000) os fundentes utilizados nas formulações de engobes podem ser divididos em primários e secundários. Dentre os fundentes primários, se destacam as fritas brancas, que amolecem em temperaturas inferiores a 800° C e iniciam o processo de dissolução dos componentes mais refratários. Como fundentes secundários são utilizadas matérias-primas de baixo ponto de fusão ou misturas eutéicas das mesmas. Os feldspatos, o talco e as matérias-primas que aportam elementos alcalinos e/ou alcalinos terrosos encontram-se dentro deste grupo.

Deste modo, este trabalho avalia a influência de algumas matérias-primas nas formulações de engobes, tais como: diopsídio, feldspato, silicato de zircônio e caulim. Atualmente, as empresas fabricantes de esmaltes e engobes estão utilizando o diopsídio em engobes cerâmicos para minimizar o efeito da mancha d'água. A presença de feldspato no engobe tem como finalidade ajudar na desgaseificação do suporte, após a queima, além deste componente atuar como fundente, diminuindo assim a porosidade e absorção de água no engobe. A adição de caulim confere ao engobe plasticidade na aplicação, além de brancura e refratariedade. Já o silicato de zircônio é utilizado como forte opacificante, porém, por ser um componente com grande peso sobre a planilha de custos, as empresas buscam a redução do seu teor nas formulações.

## **1.1. OBJETIVOS**

### **1.1.1. Objetivo Geral**

O presente trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de um engobe impermeável para ciclo de queima rápida, através de modificações feitas com base no entendimento das propriedades de algumas matérias-primas.

### **1.1.2. Objetivos Específicos**

Como objetivos específicos, o trabalho visa:

- Desenvolver formulações de engobes;
- Avaliar a porosidade através do ensaio de absorção de água;
- Avaliar a tonalidade do engobe
- Avaliar a dilatação para possível ajuste de acordo-esmalte;
- Avaliar a retração linear na queima;
- Investigar os custos de cada formulação.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. HISTÓRIA DA CERÂMICA**

#### **2.1.1. Origem da Cerâmica**

O termo cerâmica vem do grego “*keramos*”, que significa “argila queimada” ou “terra queimada”. Existente há cerca de dez mil anos, a cerâmica é um dos materiais mais antigos produzidos pelo homem. Por se tratar de um material de alta resistência, é constantemente encontrado em escavações arqueológicas (ANICER,2018).

O surgimento da cerâmica aconteceu no momento em que o homem começou a utilizar-se do barro endurecido pelo fogo, substituindo alguns utensílios domésticos feitos de frutos e cascas de árvores. As primeiras peças cerâmicas notificadas na Pré-História tratavam-se de vasos de barro em cor de argila natural (MONTE, 2008). O manejo do solo e o aperfeiçoamento do ramo agrícola levaram ao desenvolvimento de vasos cerâmicos necessários ao transporte de alimentos e acondicionamento de produtos agrícolas (NAVARRO, 2006).

A civilização egípcia teve grande participação no desenvolvimento da cerâmica, assim como do vidro no mediterrâneo antigo. Porém, acreditam que foram os gregos que introduziram as técnicas de purificação de argilas, dispersando-as em água e separando a fração grosseira retida no fundo do reservatório utilizado, das substâncias orgânicas flutuantes, da barbotina útil, que era transferida para um segundo reservatório e depois secada. Em torno do século XIII a.C., os gregos fizeram uso de fornos fechados de formato circular para as suas queimas. Todavia, entre os séculos VI e VII a.C., foram desenvolvidos belíssimos vasos que recebiam engobes com suspensões de argilas, de queima vermelha. Eram decorados ao avesso com esmalte preto tal que as figuras parecessem vermelhas, pois não tinham esmalte sobre o fundo preto, que era na realidade o verdadeiro esmalte. Frequentemente, as invenções dos ceramistas gregos foram aperfeiçoadas pelos romanos que os sucederam (OLIVEIRA e HOTZA, 2011).

A origem da cerâmica de revestimento pode ser localizada nos países mediterrâneos do Oriente Médio. Em 3000 a.C., os egípcios fabricaram placas cerâmicas esmaltadas de composição quartzosa, com os seus típicos esmaltes de coloração azul, obtidos a partir da extração de cobre. Trata-se do mesmo esmalte com o qual recobriam os seus objetos simbólicos e os elementos decorativos utilizados pelos joalheiros da época. Entre os séculos IX e VI a.C., os assírios e babilônios fabricavam placas cerâmicas para revestimento de paredes e também telhas esmaltadas com esmaltes policromáticos e decoradas com motivos mitológicos, como mostra a Figura 1 (OLIVEIRA e HOTZA, 2011).

Figura 1 – Detalhe no portão de Ishtar, cidade mesopotâmica da Babilônia.



Fonte: Google Imagens.

A utilização de revestimentos cerâmicos em paredes e pisos foi bastante restrita durante um longo período, pois devido ao caráter artesanal de sua produção e preço elevado era consumido apenas pelo clero e pelas camadas mais abastadas da população. A partir do processo de industrialização, que se tornou mais incisivo no pós-guerra, tornou-se acessível a uma camada muito maior de consumidores, aumentando também seu uso em outros ambientes (RIBEIRO, 2016).

### 2.1.2. Origem da Cerâmica no Brasil

Antes mesmo da chegada dos europeus ao Brasil por volta do ano de 1500, o Brasil já apresentava uma tradicional produção de cerâmica localizada nas regiões banhadas pelos rios Amazonas e Paraná com a cultura indígena na Ilha de Marajó. Os artefatos típicos da cerâmica marajoara eram confeccionados de modelagem antropomorfa, ou seja, na sua grande maioria se assemelhavam ao ser humano, animais, deuses ou até mesmo tinham ligação com os elementos da natureza. As técnicas artesanais usadas compreendiam basicamente da: raspagem, incisão, excisão e pintura (MONTE, 2008). Os objetos confeccionados consistiam de vasilhas, potes, urnas funerárias, tangas, chocalhos, estatuetas, entre outros, e poderiam ser acromáticos ou cromáticos e zoomorfizados ou antropomorfizados. A Figura 2 apresenta alguns desses objetos.

Figura 2 – Cerâmica Marajoara. A) Estatueta antropomorfa, B) Urna zoomorfa e C) Tigela.



Fonte: Catálogo do Museu Paraense Emílio Goeldi.

Notável foi a influência da arquitetura dos portugueses durante o período de colonização. A produção de cerâmica portuguesa ganhou grande reconhecimento por embelezar fachadas, onde eram produzidas sob encomenda para as residências da aristocracia da nova colônia nos

séculos XVII e XVIII, como mostra a Figura 3. Já nos ambientes internos faziam-se uso dos azulejos, que basicamente eram utilizados para revestir a meia parede de cozinhas, salas e banheiros (OLIVEIRA e HOTZA, 2011).

Figura 3 – Fachada do Casarão do período colonial em São Luís.



Fonte: Reprodução/TV Mirante.

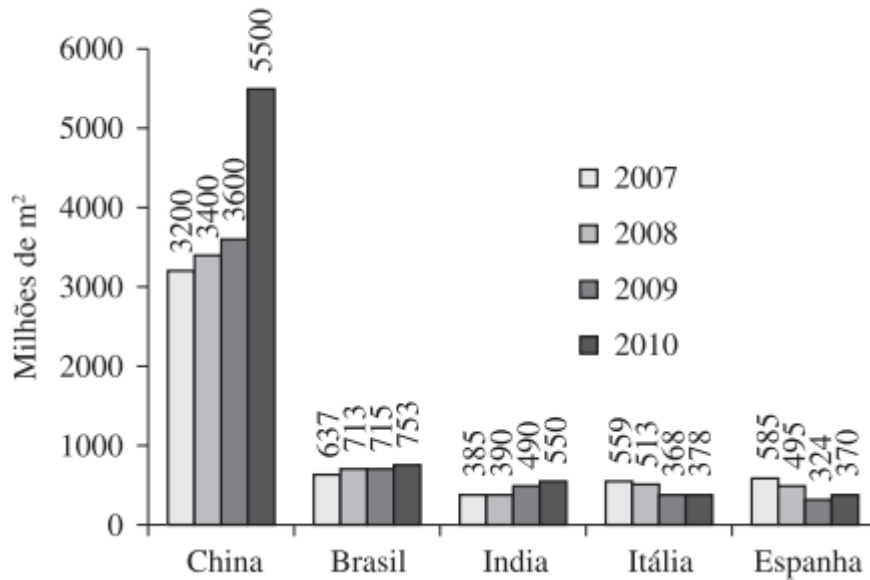
## **2.2. PERFIL DO SETOR CERÂMICO**

### **2.2.1. Setor Cerâmico no Brasil**

A indústria cerâmica brasileira tem grande importância para o país, tanto na geração de divisas como na geração de empregos. No Brasil, cerca de 290 mil pessoas são empregadas pela indústria cerâmica. Gerando aproximadamente 900 mil empregos diretos e indiretos, conforme o Sindicato das Indústrias de Cerâmica (SINDICERAM, 2018).

O Brasil é o segundo maior produtor, exportador de revestimentos cerâmicos e também o maior mercado consumidor do mundo, ficando atrás apenas da China. Como representado na Figura 4, nos últimos anos o setor tem alcançado um grande crescimento ultrapassando produtores tradicionais como a Itália e a Espanha (PRADO e BRESSIANI, 2013).

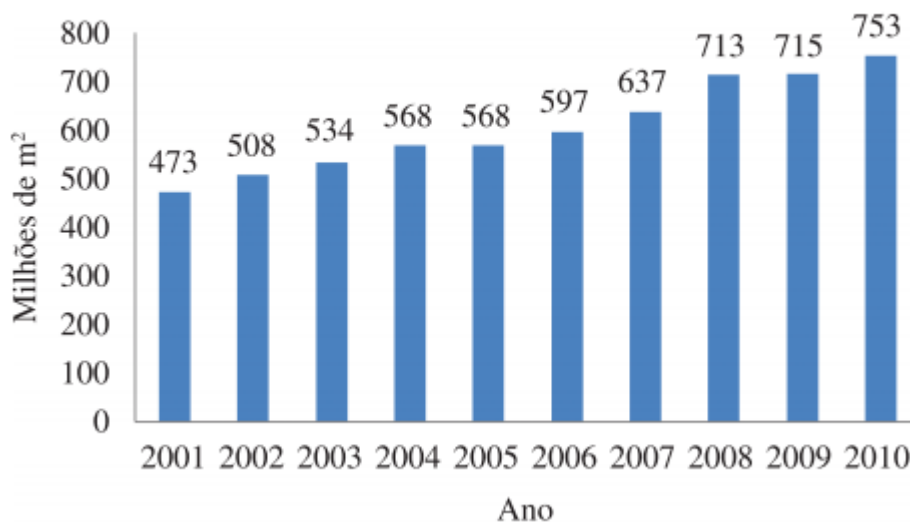
Figura 4 – Maiores produtores de revestimentos cerâmicos do mundo.



Fonte: ANFACER *apud* PRADO e BRESSIANI, 2013.

Estudos feitos por Prado e Bressiani (2013), apontam que a produção nacional de revestimentos atingiu em 2010 cerca de 753 milhões de m<sup>2</sup> com expressivo crescimento nesta década, como mostra a Figura 5. Do total produzido, 69% foram de revestimentos para pisos, 20% paredes, 8% porcelanato e 3% para fachadas.

Figura 5 – Produção de revestimentos no Brasil entre 2001-2010.



Fonte: ANICER *apud* PRADO E BRESSIANI, 2013.

O setor de revestimentos cerâmicos no Brasil é composto por 93 indústrias e distribuído em 18 estados. No país destacam-se as concentrações produtivas da região sul, sudeste e nordeste. Embora os polos cerâmicos da região de São Paulo e Santa Catarina concentrem mais de 80% da produção do país. A região do nordeste do país vem sofrendo grande expansão no ramo, onde é possível encontrar grandes concentrações de jazidas de argilas, dentre outras matérias-primas utilizadas na fabricação de cerâmicas, além de possuir energia viável e um mercado consumidor em desenvolvimento.

A indústria cerâmica é um dos segmentos que consome uma variedade de substâncias minerais in natura ou beneficiadas, cujas variedades empregadas dependem do tipo de produto e da localização da unidade fabril. Segundo a ABCERAM (2016), a abundância de matérias-primas naturais fontes alternativas de energia e disponibilidade de tecnologias práticas, fizeram com que as indústrias brasileiras crescessem rapidamente fazendo com que seus produtos atingissem nível alto de qualidade.

## **2.3. REVESTIMENTOS CERÂMICOS**

### **2.3.1. Segmentos Cerâmicos**

Nos últimos anos, com o avanço da tecnologia e a necessidade de controle de matérias-primas, dos processos e dos produtos a produção de revestimentos cerâmicos tem sofrido grande evolução.

Com isso, a indústria cerâmica foi subdividida em setores que possuem características e nível tecnológico distintos.

- **Cerâmica Vermelha**

Nesse segmento são relacionados os fabricantes e produtos destinados à construção civil de coloração avermelhada. Estima-se a existência de mais de 6000 indústrias cerâmicas e olarias espalhadas por todo o Brasil, em sua maioria de micro, pequeno e médio portes, operando em vários níveis tecnológicos (ABCERAM, 2016).

- **Louça Sanitária**

No Brasil, existem cerca de 18 fábricas. Este segmento apresenta um bom nível tecnológico e é um dos maiores produtores mundiais (ABCERAM, 2016). Compreende materiais de corpo branco recobertos por uma camada vítrea transparente e incolor.

- **Abrasivos**

Utilizam matérias-primas e processos similares aos da cerâmica, dentre os produtos destacam-se o óxido de alumínio eletrofundido e o carbetto de silício (MONTE, 2008).

- **Materiais Refratários**

Este segmento é composto por cerca de 40 empresas, sendo que sete delas detêm 80% de participação no mercado nacional (BUSTAMANTE e BRESSIANI, 2000). Compreende uma diversidade de produtos, que têm como finalidade suportar temperaturas elevadas nas condições específicas de processo e de operação dos equipamentos industriais, que em geral envolvem esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura e outras solicitações. Nesse grupo estão os materiais refratários de sílica, sílico-aluminoso, aluminoso, mulita, magnesianocromítico, cromítico-magnésiano, carbetto de silício, grafita, carbono, zircônia, zirconita, espinélio e outros (SANTOS, 2012).

- **Revestimentos Cerâmicos**

Os revestimentos cerâmicos são constituídos geralmente de três camadas o suporte ou biscoito, o engobe, e o esmalte. Este segmento engloba todos os produtos cerâmicos na forma de placas, bastante utilizados na construção civil para revestimentos de paredes, pisos, bancadas e piscinas de ambientes internos e externos, recebendo diversas designações como azulejo, pastilha, porcelanato, grés, piso, entre outros (ABCERAM, 2016).

- **Cerâmica Avançada**

Neste grupo estão as cerâmicas especiais desenvolvidas a partir de matérias-primas sintéticas de altíssima pureza e por meio de processo rigorosamente controlado. Devido ao seu alto poder tecnológico são usualmente aplicadas em naves espaciais, satélites, usinas nucleares, materiais para implantes em seres humanos, aparelhos de som e de vídeo, suporte de catalisadores para automóveis, sensores (umidade, gases e outros), ferramentas de corte, brinquedos, acendedor de fogão, entre outros (SANTOS, 2012).

- **Fritas e Corantes**

Estes dois produtos são importantes matérias-primas para diversos segmentos cerâmicos que requerem determinados acabamentos. São fabricados a partir da fusão da mistura de diferentes matérias-primas, as fritas, ou vidrado fritado são aplicadas na superfície do corpo cerâmico que, após a queima, adquire aspecto vítreo, tornando a peça impermeável, aumentando a resistência à abrasão, além de efeito estético. Já os corantes constituem-se de

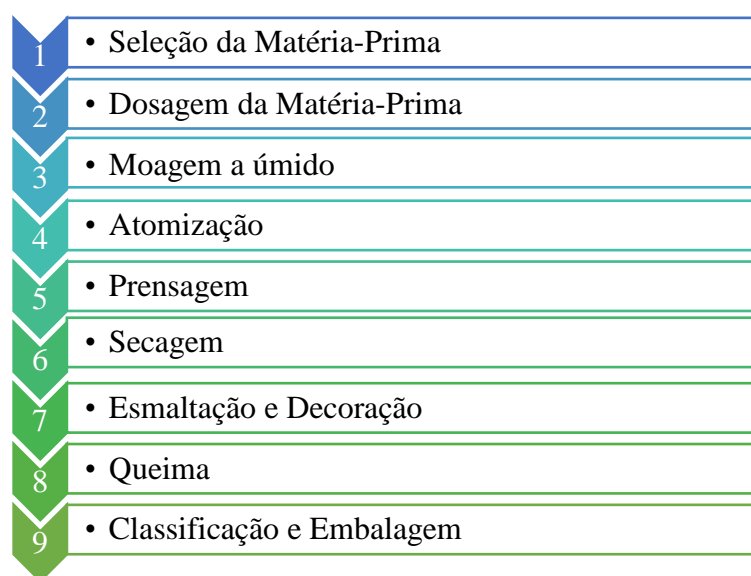
óxidos puros ou pigmentos inorgânicos sintéticos obtidos a partir da mistura de óxidos ou de seus compostos (SANTOS, 2012).

## 2.4. PROCESSO PRODUTIVO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

A indústria cerâmica brasileira é um dos segmentos que vem apresentando um crescente desempenho tecnológico sendo seu processo em geral bastante automatizado, utilizando equipamentos cujo objetivo é aumentar a eficiência do processo, maximizar a produção com um menor consumo energético, proporcionar melhores condições de segurança, ou ainda, de reduzir o esforço humano que tem maior interferência na inspeção da qualidade do produto acabado, no controle do processo, além de armazenagem e expedição (BUSTAMANTE E BRESSIANI, 2000).

Os suportes cerâmicos apresentam uma grande variedade de produtos em consequência da escolha da massa que pode ser classificada de acordo com o processo de preparação, ou seja, via úmida e via seca. No presente trabalho, iremos tratar do processo produtivo por via úmida. As cerâmicas que se utilizam do processo “via úmida” produzem revestimentos a partir da mistura de várias matérias-primas (argilas, materiais fundentes, talco, carbonatos, etc.) que é moída e homogeneizada em moinhos de bola, em meio aquoso, seguido da atomização, prensagem e secagem da massa, indo posteriormente para esmaltação, decoração e queima, como representado no fluxograma abaixo (MOTTA *et al*, 1998).

Figura 6 – Fluxograma do processo produtivo



Fonte: O autor, 2018.

#### **2.4.1. Seleção da Matéria – Prima**

A seleção das matérias-primas busca dar cor branca ou clara à base dos produtos (biscoito ou suporte) e boa sinterização nas condições de queima rápida e temperaturas em torno de 1.200 °C (MOTTA *et al*, 1998). Consiste em uma das primeiras etapas na produção de revestimentos cerâmicos onde tem uma ligação fundamental com a qualidade e é feita através de estudos técnicos e mercadológicos.

Em geral as matérias-primas cerâmicas podem ser classificadas como plásticas e não-plásticas. As matérias primas plásticas são essenciais na fase de conformação, enquanto que as não-plásticas atuam mais na fase do processamento térmico. As principais matérias-primas plásticas utilizadas no preparo das massas de revestimentos são argilas plásticas (queima branca ou clara), caulim e argilas fundentes (queima vermelha). Dentre as matérias-primas não-plásticas destacam-se os filitos, fundentes feldspáticos (feldspato, granito, sienito etc.), talco e carbonatos (calcário e dolomito), sendo que o filito e o talco apresentam também características plásticas. O quartzo (material não-plástico) geralmente já está incorporado a outras substâncias minerais (argilas, filitos e fundentes feldspáticos) (MOTTA *et al*, 1998).

#### **2.4.2. Dosagem da Matéria – Prima**

A etapa de dosagem, em linhas gerais determina as quantidades relativas das matérias-primas de acordo com a formulação pré-definida da massa cerâmica.

#### **2.4.3. Moagem**

Após a dosagem das matérias-primas, estas vão para o processo de moagem por via úmida em moinho de bolas.

Os moinhos de bolas são constituídos por cilindros ocos com carcaça metálica, com um eixo na posição horizontal (Figura 7), e que contém em seu interior esferas, geralmente de ferro e de tamanhos variados. O movimento de rotação gerado nos moinhos faz com que as bolas moam por fricção, sendo as de maior diâmetro responsável pela ruptura do material, enquanto que as de menor tamanho irão aumentar a eficiência na obtenção de partículas menores. Por este motivo, é aconselhável compor o carregamento inicial do moinho com três diferentes diâmetros de esferas (Hansen, 2010).

Figura 7 – Moinho de Bolas.



Fonte: Elizabeth Porcelanato LTDA – Unidade 3.

A moagem tem como objetivo a cominuição das partículas das matérias-primas e homogeneização da massa por um período que varia em média de cinco a seis horas. A massa líquida obtida, também denominada barbotina é transferida para tanques com capacidade média de 100 mil litros cada um, e em seguida é homogeneizada e passada em peneiras, geralmente acima de 325 mesh para a retirada dos grãos. Nessa etapa há um controle sobre o resíduo, densidade e viscosidade da barbotina (FERRARI, 2000).

#### **2.4.4. Atomização**

Tal processo corresponde à evaporação parcial da água contida na barbotina simultaneamente com a formação de aglomerados esféricos (OLIVEIRA e HOTZA, 2011). Consiste em três etapas: formação das gotículas, secagem das gotículas em ar quente e separação do pó seco. A formação dos aglomerados se dá então pela retirada da água e os seus tamanhos são previamente determinados pelos diâmetros das aberturas dos bicos pulverizadores do equipamento (NEGRE e SANCHEZ, 1998).

A Figura 8 apresenta o atomizador geralmente encontrado nas indústrias de revestimentos cerâmicos.

Figura 8 – Atomizador.



Fonte: Google Imagens.

Atendendo às especificações de qualidade, a barbotina é bombeada para a parte superior do atomizador também conhecido por “spray dryer” onde é borrifada através de um arranjo de bicos pulverizadores entrando em contato com o ciclone de ar quente a uma temperatura que varia de 590 a 610°C. A troca térmica ocorre normalmente em direção contrária à injeção da barbotina, ou seja, em contracorrente (OLIVEIRA e HOTZA, 2011). Desta forma o pó atomizado é depositado na esteira por uma saída no fundo do atomizador. Onde, obtêm-se uma massa seca e granulada, cuja umidade varia de acordo com o tipo de suporte (FERRARI, 2000). Os gases presentes nessa operação devem ser lavados, devido a quantidade de pó que absorvem (NEGRE e SANCHEZ, 1998).

#### **2.4.5. Prensagem**

A prensagem é a etapa responsável pela compactação do pó atomizado no interior de um molde flexível mediante a aplicação de pressão. É um método bastante utilizado na indústria de revestimentos devido a sua elevada capacidade de produção e facilidade na confecção de peças de diversos tamanhos e formas (ALBERO, 2000).

Este segmento é um dos mais importantes do processo de fabricação de cerâmicas, pois uma má compactação dos grânulos pode acarretar em problemas de geometria nas placas cerâmicas, dentre outros defeitos.

Esta operação é composta por três fases:

(1) Preenchimento da cavidade do molde: Fase na qual a massa sem geometria definida ganha forma. Para que a massa se distribua uniformemente na cavidade do molde é preciso que esta possua boa fluidez, os grânulos devem ser suficientemente moles e deformáveis, para que durante a fase de compactação, em pressões moderadas, se deformem plasticamente, facilitando o deslizamento das partículas que o compõe. (ALBERO, 2000).

(2) Compactação da massa: Refere-se a dar resistência à cru e queimado a que o material está exposto.

(3) Adesamento: Refere-se a limitar os vazios existentes entre as partículas de massa. Atualmente, as prensas hidráulicas são as mais utilizadas na fabricação de peças cerâmicas, na qual a pressão que chega aos punções é transmitida mediante um fluido pressurizado, normalmente um óleo, elas operam com uma força de prensagem de 200-400 Kgf/cm<sup>2</sup>.

Figura 9 – Prensa hidráulica.



Fonte: Elizabeth Porcelanato LTDA Unidade 3.

#### 2.4.6. Secagem

Após a prensagem as peças cerâmicas são transportadas através de rolos para o secador horizontal contínuo, como mostra a Figura 10, na qual são submetidas a uma etapa de secagem, que tem como objetivo eliminar a umidade residual que varia entre 7,5% e 8%.

Os secadores horizontais são constituídos por estruturas metálicas modulares revestidas com painéis isolantes com tubulações externas para a circulação de ar. As placas cerâmicas percorrem toda a extensão do secador sobre um ou dois planos de rolos com velocidades ajustáveis. O secador como um todo é constituído por módulos iguais e independentes do ponto de vista das condições térmicas, higrométricas e do fluxo de ar de ventilação. Cada módulo ou zona de secagem é dotado de geradores próprios de ar quente. Normalmente, o módulo final do secador é projetado de modo que a temperatura das placas cerâmicas na saída do secador seja sempre constante (OLIVEIRA e HOTZA, 2011).

Figura 10 – Secador horizontal contínuo.



Fonte: Elizabeth Porcelanato LTDA Unidade 3.

#### 2.4.7. Esmaltação e Decoração

Esta etapa é a responsável pela estética do produto e tem como função promover a melhoria de algumas características do produto final, sendo estas a resistência à abrasão e a estabilidade dimensional.

As peças cerâmicas, também conhecidas por “biscoito” recebem aplicação de esmaltes, tintas e decorações ao longo da linha de esmaltação que possui cerca de 175 m até a chegada ao forno.

O biscoito seco recebe inicialmente a camada do engobe que tem por finalidade evitar problemas devido à porosidade da peça, favorecer um acoplamento adequado do esmalte, impossibilitar a formação de curvatura, bem como reduzir a mancha d’água. Em seguida a peça receberá a camada do esmalte que pode ser brilhoso ou fosco, como mostra na Figura 11.

Figura 11 – Aplicação de esmalte utilizando campana.



Fonte: Elizabeth Porcelanato LTDA Unidade 3.

As peças decoradas recebem gravura através de uma impressora HD que é capaz de gravar qualquer tipo de desenho na peça, como representado na Figura 12. Após passar pela HD o produto pode ou não receber uma camada de protetiva, como o próprio nome já diz, serve como uma proteção ao esmalte e ao desenho, além de também contribuir com a estética da peça, dando brilho ao produto final. Por fim, a peça recebe na parte de baixo o engobe inferior capaz de protegê-la da queima impedindo a sua adesão aos rolos do forno.

Figura 12 – Peça cerâmica com aplicação da impressora HD.



Fonte: Site do Grupo Elizabeth.

#### **2.4.8. Sinterização**

A etapa final do processo consiste na queima ou sinterização do suporte cerâmico. A sinterização pode ser definida como o processo de tratamento térmico a temperaturas elevadas ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ), onde um sistema de partículas individuais ou um corpo poroso sofrem modificações em algumas de suas propriedades no sentido de chegar num estado de máxima densidade possível, reduzindo consequentemente, a porosidade do material.

A queima é uma das etapas mais importantes do processo já que dela dependem grande parte das características do produto acabado como resistência mecânica e estabilidade dimensional. É fundamental nesta etapa controlar o ciclo térmico (temperatura x tempo), assim como a atmosfera do forno, estas variam de acordo com a natureza das massas cerâmicas e das dimensões das peças a serem queimadas.

O equipamento comumente utilizado para essa etapa é o forno horizontal contínuo que funciona através de queimadores a gás, explicitado na Figura 13.

Figura 13 – Forno horizontal contínuo.



Fonte: Elizabeth Porcelanato LTDA Unidade 3.

#### **2.4.9. Classificação e Embalagem**

Após sair do forno, o produto acabado passa pela Surface, máquina capaz de identificar possíveis defeitos ocasionados nas etapas anteriores do processo produtivo e com base na qualidade classifica-los.

Os produtos podem ser do tipo A, B ou C. O piso do tipo A é o de primeira linha, logo é o produto de melhor qualidade. Já as versões B e C, são os pisos de segunda e terceira linha respectivamente.

Feita a classificação, os pisos são embalados com o auxílio de robôs. Informações como o Grupo de Absorção e a Classe de Resistência ao Desgaste por Abrasão (Índice PEI), por exemplo, são importantes para definir em que local o revestimento cerâmico deve ser utilizado (piso ou parede, tráfego do local) e, portanto, o consumidor deve ter acesso a todas essas informações através das embalagens, a fim de selecionar aquele que melhor se adequa às suas necessidades. Outras informações como as dimensões do produto, o número de peças contidas em uma embalagem e a área coberta por esse número (metragem), também devem estar disponíveis para que o consumidor possa determinar, com maior precisão, a quantidade de caixas que precisa comprar (INMETRO, 1998).

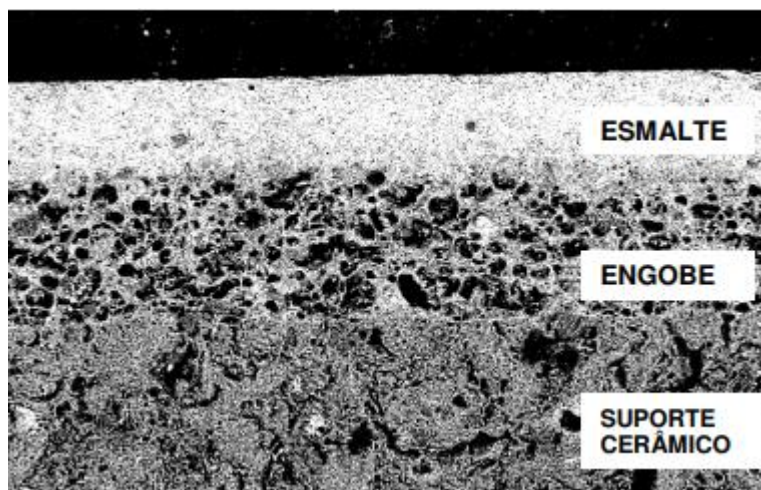
### **2.5. DEFINIÇÃO DAS CAMADAS DO REVESTIMENTO CERÂMICO**

De acordo com a NBR 13.816 (ABNT, 1997), as placas cerâmicas para revestimentos são definidas como um material composto por argila e outras matérias primas inorgânicas geralmente utilizadas para revestir pisos e paredes. Em geral, são constituídas por três camadas:

- O suporte ou biscoito é a face inferior no revestimento esmaltado. É composta por argila e outras matérias-primas, na qual é aplicado o engobe e o esmalte. Tem por finalidade promover resistência mecânica ao conjunto;
- O engobe, que tem função impermeabilizante e garante a aderência da camada de esmalte;
- O esmalte, camada vítrea que também impermeabiliza, além de decorar uma das faces da placa, é responsável pela estética do produto.

A Figura 14, ilustra as três camadas descritas acima através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 14 – Camadas que constituem os revestimentos cerâmicos, obtidas por MEV.



Fonte: MONTE, 2008.

## 2.6. ENGOBES

### 2.6.1. Principais funções do engobe

Do ponto de vista tecnológico e comercial, os engobes são de grande importância para a indústria cerâmica, pois há a necessidade do consumo de volumes consideráveis do mesmo.

Segundo Parmelee (1973), Pérez (1991) e Tozi (1992) o engobe cerâmico é uma camada intermediária aplicada entre o suporte e o vidrado cerâmico (esmalte).

De acordo com Galesi *et al.* as principais funções do engobe são:

- Ocultar a cor do suporte cerâmico: a presença de uma camada branca e opaca de engobe permite que a decoração aplicada sobre a superfície não seja influenciada pela cor do suporte cerâmico;
- Eliminar possíveis reações entre o suporte e o esmalte: a camada de engobe ajuda a impedir a deteriorização da superfície esmaltada provocada por eliminações gasosas provenientes do suporte durante a queima;
- Subtrair defeitos superficiais do suporte: a aplicação do engobe na forma de uma camada fina e contínua contribui para amenizar as prováveis imperfeições da superfície da peça prensada e aumenta a regularidade da superfície a ser esmaltada;
- Contribuir para o ajuste do acordo esmalte-suporte (AMORÓS, 1996): o engobe, camada intermediária entre o suporte e o esmalte, pode corrigir problemas de curvaturas (MELCHIADES; BARBOSA; BOSCHI, 2000) e contribuir para a criação de uma interface isenta de tensões; e
- Minimizar o fenômeno mancha d'água: esse fenômeno já foi tema de estudo de diversos trabalhos (MELCHIADES, et al., 2000; MELCHIADES, et al., 2002; MELCHIADES, ROMACHELLI, BOSCHI, 2003), tornando-se alvo de discussões e em alguns casos de reclamações de consumidores.

Estudos feitos por Boraschi *et al* (1996) relatam a relevância do engobe no setor de revestimento cerâmico, no caso da monoqueima (massa seca ou atomizada) torna-se inconcebível uma linha de produção sem engobe. Já para os revestimentos feitos por biqueima, com a aplicação do engobe é possível obter uma redução da camada de esmalte, desta forma, gerando uma considerável redução de custos de produção, tendo em vista que geralmente os engobes são mais baratos que os esmaltes.

### **2.6.2. Matérias-primas para composições de engobes cerâmicos**

Segundo Sánches (1997), existem diferentes critérios para se formular um engobe, ainda que geralmente são constituídos por fritas (20 a 40% em peso) e uma série de matérias-primas

que conferem ao engobe as características que este necessita são: plasticidade, opacidade, expansão térmica, etc. Variando adequadamente as quantidades destes componentes pode-se obter engobes para diversos tipos de revestimentos cerâmicos.

As formulações dos engobes são compostas basicamente por matérias-primas plásticas e não plásticas. Na Tabela 1, estão apresentadas algumas das matérias-primas empregadas nas composições de engobes.

Tabela 1 – Matérias-primas utilizadas em engobes.

Matérias-primas plásticas	Matérias-primas não plásticas
Argila	Fritas
Caulim	Quartzo
Bentonita	Feldspato
	Talco
	Silicato de zircônio
	Alumina

Fonte: Adaptado BORASCHI *et al*, 1996.

As matérias-primas plásticas são aquelas que conferem importantes características tais como plasticidade, estrutura e cor ao engobe. Argila, caulim e bentonita são as principais matérias-primas plásticas utilizadas em revestimentos cerâmicos semi-porosos.

A argila é um material natural, constituído essencialmente de argilominerais que na presença de água desenvolvem plasticidade, resistência mecânica a úmido e retração linear de secagem (ABCERAM, 2016). As mais utilizadas nas formulações de engobe são as argilas “ball clays”, estas proporcionam ao engobe alta capacidade de vitrificação em temperaturas relativamente baixas (MONTE, 2008).

O caulim é um material composto pelo argilomineral caulinita, é um constituinte bastante importante dos engobes, devido a sua brancura e refratariedade, apresentam plasticidade e resistência mecânica a seco inferiores as argilas, porém, queima semelhante ou superior (MOTTA *et al*, 1998).

A bentonita é um mineral argiloso de caráter bastante plástico, com poder de reduzir a tendência a sedimentação, modificam acentuadamente as propriedades reológicas das suspensões, aumentando sua pseudoplasticidade e viscosidade (MONTE, 2008).

Já as matérias-primas não plásticas, elas atuam nas fases de conformação e secagem, diminuindo a retração, favorecendo a secagem e a fase de queima. Devido principalmente ao seu papel na fase de queima, os materiais não plásticos são ainda qualificados por refratários e fundentes. Feldspato, quartzo, alumina, fritas, talco e zirconita são as principais matérias-primas não plásticas utilizadas.

Os feldspatos são normalmente uma mistura de alumino-silicatos de potássio, de sódio, de cálcio e eventualmente de bário e de cério, tem por finalidade a desgaseificação dos materiais do suporte, antes da sinterização do engobe, são bastante utilizados para temperaturas altas (acima de 1.050°C) (MONTE, 2008).

O quartzo é uma das formas cristalinas da sílica ( $\text{SiO}_2$ ), é normalmente usado no engobe para controle de dilatação e para ajuste da viscosidade da fase líquida formada durante a queima, além de atuar como agente branqueador, é administrado em quantidades não superiores a 20%, pois podem gerar gretamento nos esmaltes aplicados sobre o engobes (MONTE, 2008).

O talco é um filossilicato de magnésio ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), promove ao engobe uma menor retração na queima.

O silicato de zircônio é comumente utilizado na formulação de engobes devido ao seu elevado índice de refração atuando como um poderoso opacificante. É uma das matérias-primas que mais pesa na planilha de custos, desta forma, as empresas costumam trabalhar com formulações de baixo teor deste composto (GONÇALVES *et al*, 2000).

A alumina atua como um elemento branqueador, que apesar de não ter as mesmas propriedades opacificantes da zirconita, atua como tal a partir da formação de barreiras à passagem da luz por efeito estérico de suas partículas (GONÇALVES *et al*, 2000).

Segundo Sánches (1997), as fritas são materiais de natureza vítrea preparadas por fusão a altas temperaturas (em torno de 1500 °C), a partir de uma mistura de matérias-primas de natureza cristalina.

As fritas brancas são as mais utilizadas nas formulações de engobes devido ao seu poder branqueador, a quantidade a serem utilizadas deve ser controlada, pois pequenas adições promovem pouca fundência, além de pouca aderência do engobe ao suporte cerâmico, podendo causar empeno no mesmo. Todavia, com grandes adições de fritas muito fundentes há um aumento da reatividade do engobe até os componentes do corpo cerâmico, podendo produzir o efeito de agulhamento (furos) sobre o esmalte (PRACIDELLI, 2008).

Assim, para se obter um engobe com as características desejadas, é possível utilizar uma frita fusível com outra dura ou refratária, ou fritas com diferentes coeficientes de dilatação ou diferentes graus de opacidade.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. FORMULAÇÃO DOS ENGOBES

O trabalho foi dividido basicamente em duas partes. A primeira etapa consistiu na elaboração de um engobe que tivesse maior impermeabilidade que o engobe padrão (STD-1) utilizado na produção de revestimentos. Sendo assim, a partir das características, propriedades e composição química de cada matéria-prima realizou-se a formulação de três engobes, como mostra na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição dos engobes.

<b>Matéria-Prima</b>	<b>STD-1(%)</b>	<b>Teste A (%)</b>	<b>Teste B (%)</b>	<b>Teste C (%)</b>
Argila Magra	15	15	14	14
Caulim	10	12	10	12
Talco	15	15	14	14
Feldspato	40	30	32	30
Silicato de zircônio	8	7	7	6
Frita branca	12	13	13	15
Diopsídio	-	8	10	10
CMC	0,15	0,15	0,15	0,15
Defloculante	0,55	0,55	0,55	0,55
<b>Total</b>	<b>100,7</b>	<b>100,7</b>	<b>100,7</b>	<b>100,7</b>

Fonte: O autor, 2018.

Onde, a sigla CMC representa a abreviação do composto Carboximetilcelulose, utilizado para melhorar a aderência da suspensão no suporte cerâmico, além de promover estabilização das propriedades físicas e químicas das formulações. A abreviação STD vem da palavra em inglês “*standard*” que significa padrão.

As composições foram pesadas com o auxílio de uma balança digital OHAUS ARC120 de precisão centesimal e capacidade máxima de pesagem de 3100g e moídas a úmido com 40% de água em moinhos periquito, com jarros e bolas de alumina da Servitech durante 15 min.

Para a aplicação da camada de engobe no suporte cerâmico realizou-se inicialmente a limpeza da superfície da peça, com jato de água.

As suspensões obtidas foram aplicadas com auxílio de um trinal da Servitech com abertura de 2 mm no suporte cerâmico cru no qual foi retirado aleatoriamente na saída do secador, posteriormente, aplicou-se uma camada de esmalte brilhoso via campana. A peça cerâmica foi submetida à queima em forno industrial da empresa Elizabeth Porcelanato Ltda – Unidade 03, a temperatura de 1190°C em ciclo de 26 minutos.

Após a sinterização a peça foi submetida a análise visual segundo a NBR 13818 – Anexo A, no qual a peça foi apoiada a um painel com inclinação igual a  $70^{\circ} \pm 5^{\circ}$ , sob iluminação de  $330 \pm 30$  lux, a uma distância de  $1,00 \pm 0,05$  m, a fim de avaliar a cor e a textura em relação ao padrão (STD-1), desta forma um novo padrão (STD-2) foi escolhido.

A segunda etapa consistiu no interesse de avaliar a influência de três matérias-primas na formulação do engobe em estudo, são elas: Feldspato, Caulim e Silicato de zircônio. Desta forma, formulou-se três novas composições para o engobe, fixando as demais matérias-primas e variando apenas as três de interesse, a fim de submetê-las a comparação com o padrão antigo (STD-1) e o novo padrão (STD-2) conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Avaliação da influência de três matérias-primas.

<b>Matéria-Prima</b>	<b>STD-1 (%)</b>	<b>STD-2 (%)</b>	<b>Teste 1 (%)</b>	<b>Teste 2 (%)</b>	<b>Teste 3 (%)</b>
Argila Magra	15	14	14	14	14
Talco	15	14	14	14	14
Frita Branca	12	13	13	13	13
Diopsídio	-	10	10	10	10
<b>Feldspato</b>	<b>40</b>	<b>32</b>	<b>33</b>	<b>30</b>	<b>34</b>
<b>Silicato de zircônio</b>	<b>8</b>	<b>7</b>	<b>6</b>	<b>8</b>	<b>6,5</b>
<b>Caulim</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>8,5</b>
CMC	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Defloculante	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
<b>Total</b>	<b>100,7</b>	<b>100,7</b>	<b>100,7</b>	<b>100,7</b>	<b>100,7</b>

Fonte: O autor, 2018.

Pesaram-se cerca de 200 g das formulações em balança com precisão de  $\pm 0,01$  g, a moagem foi feita em moinho periquito por 25 min, resultando em uma suspensão com densidade entre 1,80 a 1,84 g/cm<sup>3</sup>. O resíduo de moagem foi controlado em peneira com

abertura de 45 mm (ABNT #325), ficando entre 0,5 a 1,0%. Em seguida as suspensões foram aplicadas com auxílio de um trinal da Servitech com abertura de 2 mm no suporte cerâmico cru no qual foi retirado aleatoriamente na saída do secador, posteriormente, aplicou-se uma camada de esmalte brilhoso via campana. Em seguida a peça foi sinterizada à temperatura de 1190°C em ciclo de 26 minutos.

Após a sinterização, as formulações foram avaliadas na ordem descrita abaixo:

1. Avaliação de tonalidade em relação aos padrões (brancura);
2. Avaliação de mancha de água em relação aos padrões (impermeabilidade);
3. Avaliação da absorção de água;
4. Avaliação da dilatação
5. Avaliação da retração;
6. Avaliação de custos.

## **3.2. CARACTERIZAÇÕES DAS FORMULAÇÕES**

### **3.2.1. Avaliação de tonalidade**

Nesta etapa fez-se inicialmente a análise visual a uma distância de 1 m sob luz de intensidade de 300 lux. Paralelamente à análise visual, buscou-se quantificar a variação de tonalidade ( $\Delta E$ ) através de coordenadas cromáticas ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) na peça esmaltada, com o auxílio de um colorímetro EOPTIS CLM194, configurado com iluminante D65, observação de 2° e brilho exclusivo.

As medidas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  foram obtidas com base no espaço de cor CIELAB 1976, sendo a coordenada  $L^*$  a luminosidade,  $a^*$  e  $b^*$  as coordenadas cromáticas. Os sinais positivos e negativos fornecidos pelo sistema significam:  $+L^*$  aumento da luminosidade;  $-L^*$  redução de luminosidade;  $+a^*$  aumento da cor vermelha;  $-a^*$  aumento da cor verde;  $+b^*$  aumento da cor amarela e  $-b^*$  aumento da cor azul.

A diferença de tonalidade ( $\Delta E$ ) é calculada através da Equação 1.

$$(\Delta E) = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

Hikita *et al.* (2001) elaboraram uma tabela baseada em níveis de percepção da variação de cor, que possibilitou a classificação da diferença de tonalidade através dos valores de variação de cor ( $\Delta E$ ) apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Classificação da variação total da cor ( $\Delta E$ ).

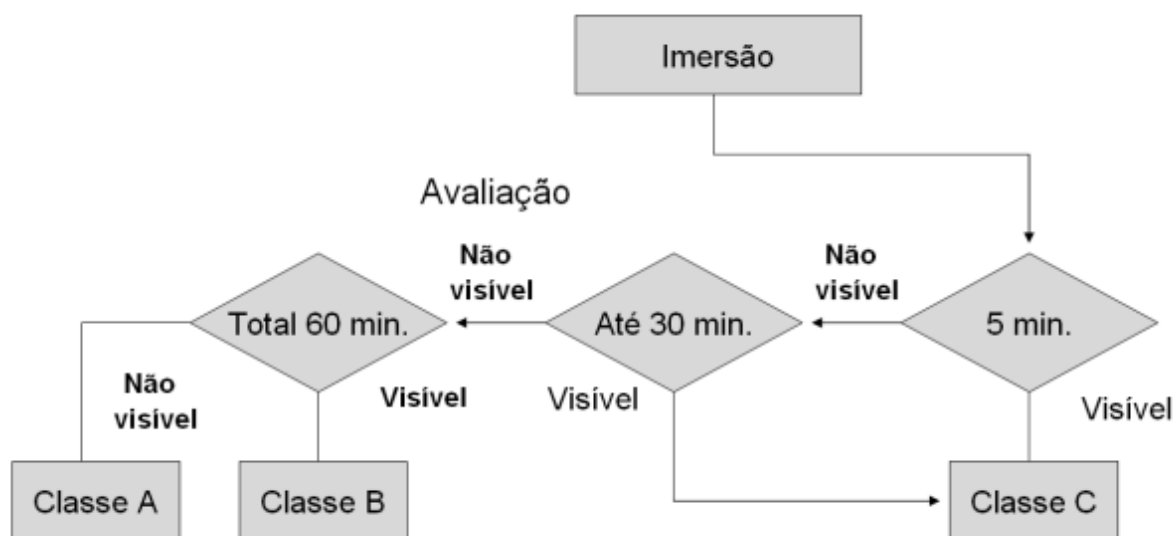
Varição da cor ( $\Delta E$ )	Classificação
0,0 – 0,5	Não perceptível
0,5 – 1,5	Ligeiramente perceptível
1,5 – 3,0	Perceptível
3,0 – 6,0	Muito perceptível
6,0 – 12,0	Forte

Fonte: Adaptado Hikita *et al.*, 2001.

### 3.2.2. Análise da Mancha d'água

A identificação do revestimento cerâmico quanto ao aparecimento de mancha d'água consistiu na imersão da peça em água em diferentes tempos, conforme metodologia estabelecida pelo laboratório do Centro Cerâmico do Brasil (CCB), apresentado no fluxograma da Figura 15. Desta forma, classificaram-se as manchas em A quando não observar mudança de tonalidade após 60 min, B quando observar variação de tonalidade visível a 60 min e C quando a mudança de tonalidade for observada no intervalo de tempo de 5 a 30 min.

Figura 15 - Esquema para avaliação da mancha d'água.



Fonte: Centro Cerâmico do Brasil *apud* Monte, 2008.

Uma análise visual foi feita nas peças cerâmicas, para verificação do aparecimento da mancha d'água após imersão e transcorridos os crescentes tempos.

### 3.2.3. Dilatação Térmica

Com as suspensões dos engobes foram preparados os corpos de prova para cada formulação com  $\pm 50$  mm de comprimento e  $\pm 7$  mm de diâmetro, como mostra a Figura 16. Estes foram secos em estufa a  $110^{\circ}\text{C}$  e sinterizados à temperatura de  $1190^{\circ}\text{C}$  em forno industrial com ciclo de 26 min.

Figura 16 – Corpos de prova para análise da dilatação térmica.



Fonte: O autor, 2018.

Os corpos de prova foram enviados para Itatiba - São Paulo, no qual foram submetidos à análise na empresa Colorobbia Brasil em dilatômetro da marca BP Engenharia de modelo RB 3000.

### 3.2.4. Retração Linear

A partir das suspensões obtidas, cerca de 100g de cada formulação foi levada a estufa para secagem durante 4h a  $110^{\circ}\text{C}$ . Em seguida, as formulações foram desagregadas

individualmente em moinho periquito da Servitech por 5 min, obtendo um pó fino para cada teste.

Foram confeccionados 2 corpos de prova de 50 mm para cada formulação do engobe, como mostra a Figura 17.

Figura 17 – Corpos de prova cru.



Fonte: O autor, 2018.

Estes por sua vez, foram prensados a 45 bar a partir de 25g do pó com  $\pm 7\%$  de umidade em prensa hidráulica de laboratório da marca Mignon e modelo SSN/EA. Posteriormente, os corpos de prova foram secos em estufa por 2h a 110°C e em seguida sinterizados. Na Figura 18 estão representados os estampos após a sinterização.

Figura 18 – Corpos de prova sinterizados.



Fonte: O autor, 2018.

A retração linear de queima foi mensurada com o auxílio de um paquímetro digital com resolução de 0,01mm, no qual mediu-se o maior lado dos corpos de prova após saírem da estufa e após a sua queima. O valor da retração em porcentagem, foi obtido através da Equação (2):

$$RL = \frac{L1-L2}{L2} \times 100 \quad (2)$$

Onde,  $L1$  é o lado inicial e  $L2$  é o lado final.

### 3.2.5. Absorção de água

Os corpos de prova sinterizados foram levados a estufa durante 2h à temperatura de 110°C, em seguida, cada estampo foi pesado e posteriormente, colocado em uma caixa de inox com água fervente, certificando-se de que as peças ficassem todas submersas, deixando-as por 2h. Por conseguinte, retirou-se os corpos de prova e eles então foram colocados por mais 2h em um recipiente com água em temperatura ambiente. Feito isso, removeu-se o excesso de água com uma flanela ligeiramente úmida e foi realizada uma nova pesagem dos corpos de prova. O valor da absorção foi dado em porcentagem, segundo a Equação 3 e o valor a ser registrado foi o valor médio dos estampos:

$$AA(\%) = \frac{Pf-Pi}{Pi} \times 100 \quad (3)$$

Onde,  $Pf$  é o peso final e  $Pi$  é o peso inicial.

### 3.2.6. Análise química

A análise via espectrometria de fluorescência de raios-X trata-se de uma técnica elementar não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra, assim como estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente na amostra. Na espectrometria de fluorescência de raios-X uma fonte de radiação de elevada energia (radiação gama ou radiação X) provoca a excitação dos átomos da substância que pretende-se analisar (FERRETTI, 2009).

Os componentes presentes na amostra emitem seus respectivos Raios X característicos que são detectados pelo equipamento, deste modo são determinados qualitativamente e

quantitativamente os elementos presentes no material. Esta técnica conhecida por FRX, mostra que os Raios X são detectados através de um detector (semicondutor), o qual permite análises simultâneas multi-elementar possibilitando uma análise extremamente rápida mesmo na faixa de ppm (MONTE, 2008).

Sendo assim, foram submetidas a análise química por fluorescência de Raios X as amostras sinterizadas, em equipamento XRF-1800 da marca LAB CENTER, com o objetivo de identificar os óxidos e conseqüentemente suas proporções presentes nas formulações.

### **3.2.7. Avaliação de custos**

A competitividade promovida pela globalização dos mercados consumidores aliado com a atual situação econômica e política do país, vem forçando as empresas a se desenvolverem cada vez mais em seus produtos e processos internos, buscando por melhores resultados com menores custos de produção.

Com base em uma pesquisa de mercado, foram levantados os preços por big bag de cada uma das matérias-primas utilizadas nas formulações, com isso foi possível elaborar uma planilha de custos no Excel de cada uma delas com base no consumo de 100 toneladas por mês.

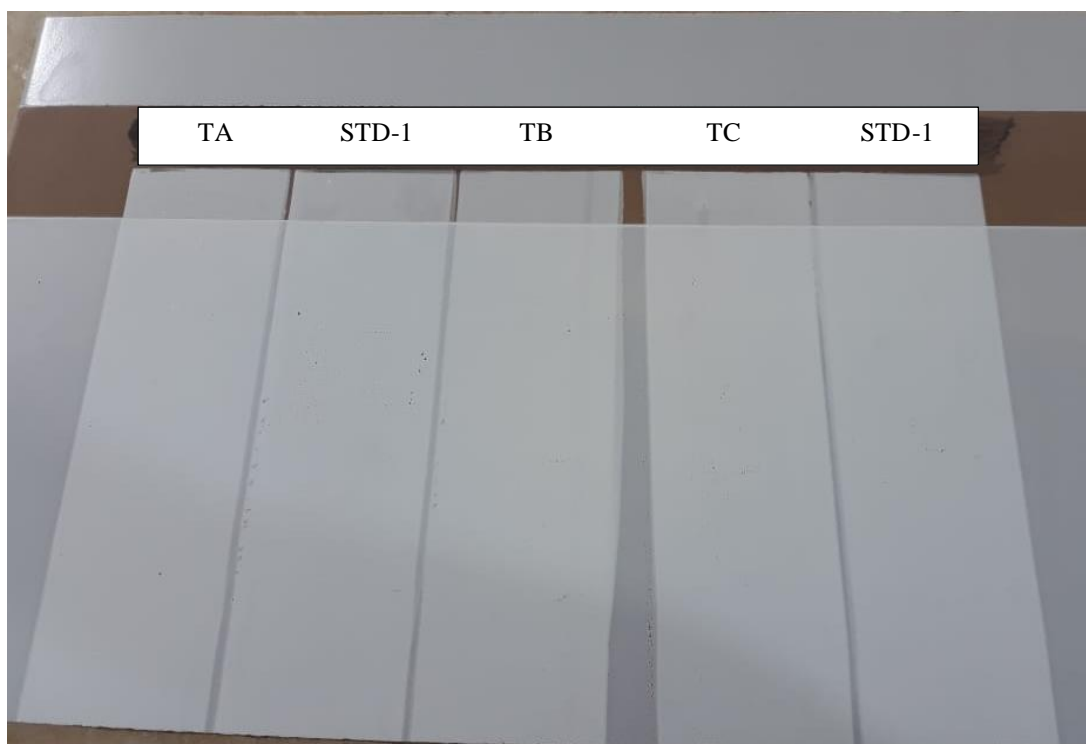
## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1. 1ª Etapa: Escolha de um novo padrão**

De acordo com a análise dos resultados da primeira etapa apresentados na Tabela 2, pôde-se perceber que a adição de dióxido de zinco foi de caráter satisfatório em relação ao aumento da impermeabilidade do engobe se comparado ao padrão STD-1 que apresentava leve mancha d'água. Isso devido ao fato de que esta matéria prima é usualmente utilizada na formulação de engobes com o objetivo de minimizar o efeito da mancha d'água, em contrapartida a utilização deste composto em formulações de esmaltes cerâmicos tem como objetivo obter efeito matizante.

Os testes A e C apresentaram manchas d'água de caráter leve e moderado, respectivamente. Em contrapartida, o teste B apresentou boa impermeabilidade, sendo este, escolhido como novo padrão, STD-2. A Figura 19, apresenta a peça após sinterização.

Figura 19 – Aplicação após a sinterização.



Fonte: O autor, 2018.

#### **4.2. 2ª Etapa: Influência do Feldspato, Diopsídio e do Silicato de zircônio na formulação do**

Como esperado, a partir da análise visual observou-se que em relação aos padrões, T1 e T3 apresentaram-se menos opacos, sendo o T1 o de menor opacidade, isso pode ser explicado através da menor quantidade de silicato de zircônio presente na amostra, 6% para T1 e 6,5% para T3, respectivamente. Em contrapartida, T2 foi o que mais se assemelhou aos padrões, isto devido ao fato deste conter em sua formulação 8% de silicato de zircônio, quantidade superior aos demais testes, ou seja, o aumento do silicato de zircônio aumentou a opacidade e refratariedade do engobe, isso pode ser verificado na Figura 20.

Figura 20 – Peça após a sinterização das formulações.



Fonte: O autor, 2018.

#### 4.2.1. Análise Colorimétrica

Os valores dos parâmetros colorimétricos dos testes 1, 2, 3 e do STD-2 estão apresentados na Tabela 5 em relação ao STD-1.

Tabela 5 - Valores dos parâmetros colorimétricos das formulações em estudo.

Espécie	L*	a*	b*	$\Delta E$
T1	84,12	-1,27	0,5	1,66
T2	85,48	-1,19	0,91	0,36
T3	84,29	-1,15	0,57	1,48
STD-2	85,28	-1,29	0,73	0,48

Fonte: O autor, 2018.

De forma geral, a análise colorimétrica confirmou as considerações feitas a partir da análise visual, onde observou-se uma maior variação de tonalidade ( $\Delta E$ ) em relação ao padrão STD-1 nos testes 1 e 3, portanto, classificou-se a variação de T1 e T3 como sendo perceptível

a olho humano. Em contrapartida, obteve-se  $\Delta E$  desprezível para T2 e STD-2, sendo a variação de tonalidade nesses testes imperceptível a olho nu.

A maior opacidade presente em T2 e STD-2 também pode ser confirmada através da análise feita na luminosidade, onde quanto mais o valor de  $L^*$  se aproximar de 100, mais opaco será o engobe. Os valores negativos de  $a^*$  implicam que as formulações tendem ao aumento da cor verde. A coordenada  $b^*$  mostra que o T2 tende a ser mais amarelado que os demais.

#### 4.2.2. Classificação da mancha d'água

Seguindo-se o procedimento adotado para análise da mancha d'água, observou-se que o T3 apresentou classe C de mancha d'água, ou seja, este engobe apresentou variação de tonalidade em contato com água em um intervalo de tempo de 5 a 30 min. No transcorrer dos 60 min, observou-se mancha d'água no STD-1, podendo classifica-lo como classe B de mancha d'água. Já os testes, STD-2, T1 e T2 foram classificados como classe A, onde, não foi observado alteração de tonalidade após os 60 min de imersão da peça em água.

#### 4.2.3. Absorção de água

Na Tabela 6, estão apresentados os dados das absorções obtidas para cada formulação proposta neste trabalho.

Tabela 6 - Absorção de água.

Corpo de prova	STD-1 (%)	STD-2 (%)	T1 (%)	T2 (%)	T3 (%)
1	0,22	0,04	0,0	0,26	0,09
2	0,41	0,17	0,0	0,13	0,04
<b>Média</b>	<b>0,31</b>	<b>0,11</b>	<b>0,0</b>	<b>0,20</b>	<b>0,07</b>

Fonte: O autor, 2018.

A absorção de água é uma propriedade que está ligada diretamente a porosidade e tem influência direta sobre outras propriedades, como por exemplo, à resistência mecânica do produto. Neste ensaio, verificou-se que a adição de dióxido de silício em substituição do feldspato

resultou em absorções de água mais baixas, ou seja, os engobes formulados possuem menor porosidade em relação ao STD-1.

A absorção zerada em T1 justifica o não aparecimento de mancha neste teste, apesar de sua baixa opacidade, possivelmente a formulação proposta em T1 contém maior presença de cristais dispersos na matriz vítrea ao invés de poros abertos, porém, este fato só poderá ser confirmado através de uma análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

#### 4.2.4. Análise dilatométrica

A análise dilatométrica se deu através do coeficiente de dilatação linear,  $\alpha$ , que de acordo com a literatura pode ser definido como o aumento sofrido pelo corpo por unidade de comprimento, ao elevar sua temperatura de um grau. Na Tabela 7, estão apresentados os resultados obtidos dos coeficientes dilatométricos dos engobes STD-1, STD-2, T1, T2, T3 e do suporte cerâmico, assim como a temperatura de amolecimento (Tr) e a temperatura de acoplamento (Ta).

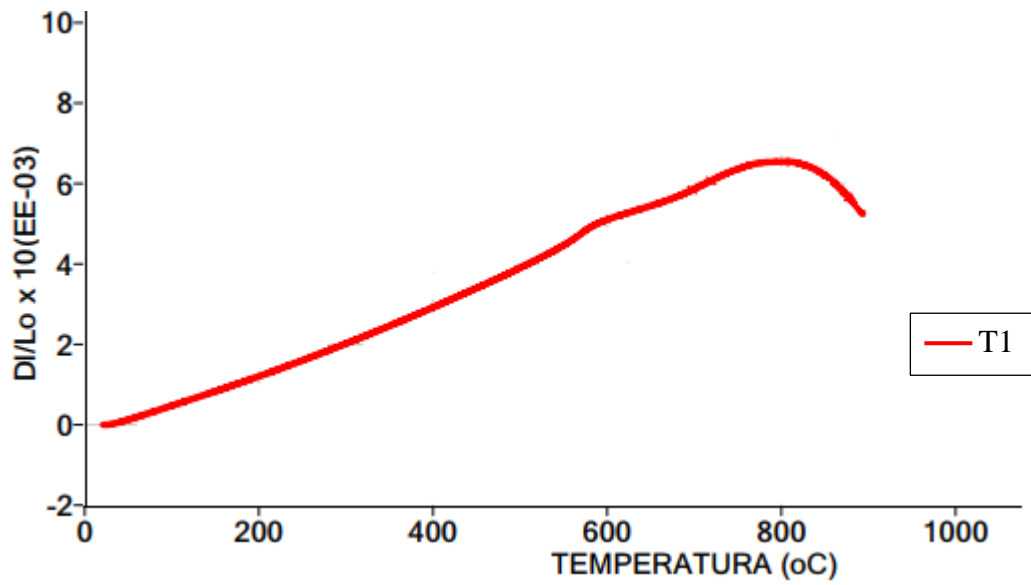
Tabela 7 – Caracterização dos engobes STD-1, STD-2, T1, T2, T3 e do suporte cerâmico.

	Coeficiente $\alpha_{25-325}$ ( $\cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	Tr ( $^\circ\text{C}$ )	Ta ( $^\circ\text{C}$ )
STD-1	73,5	795	734
STD-2	74	808	719
T1	73	838	697
T2	73,7	805	721
T3	72,9	864	697
Suporte	62,33	-	-

Fonte: O autor, 2018.

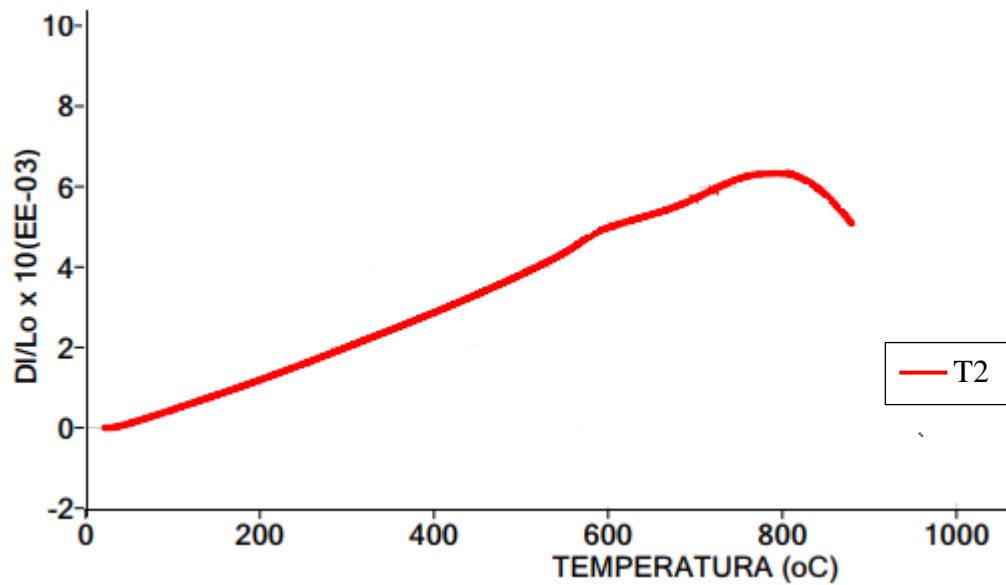
Dado que o coeficiente de dilatação varia com a temperatura, seu valor real a uma determinada temperatura é dado pela tangente à curva de dilatação nesse ponto. Os dados tabelados estão complementados com as curvas dilatométricas a seguir, onde os valores de  $\alpha$  foram registrados entre 25 $^\circ\text{C}$  e 325 $^\circ\text{C}$ .

Figura 21 – Curva dilatométrica para o T1.



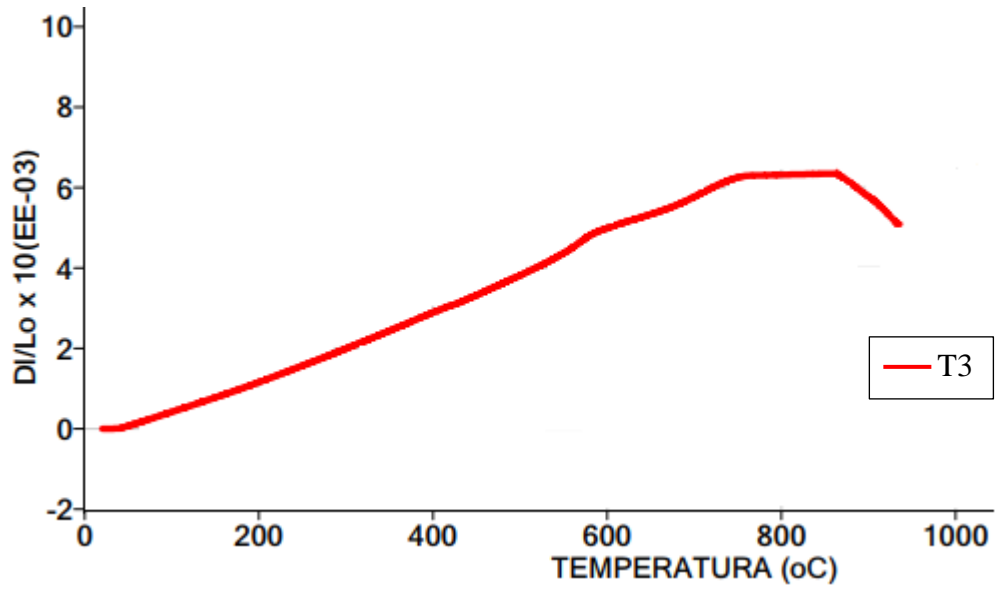
Fonte: O autor, 2018.

Figura 22 – Curva dilatométrica para o T2.



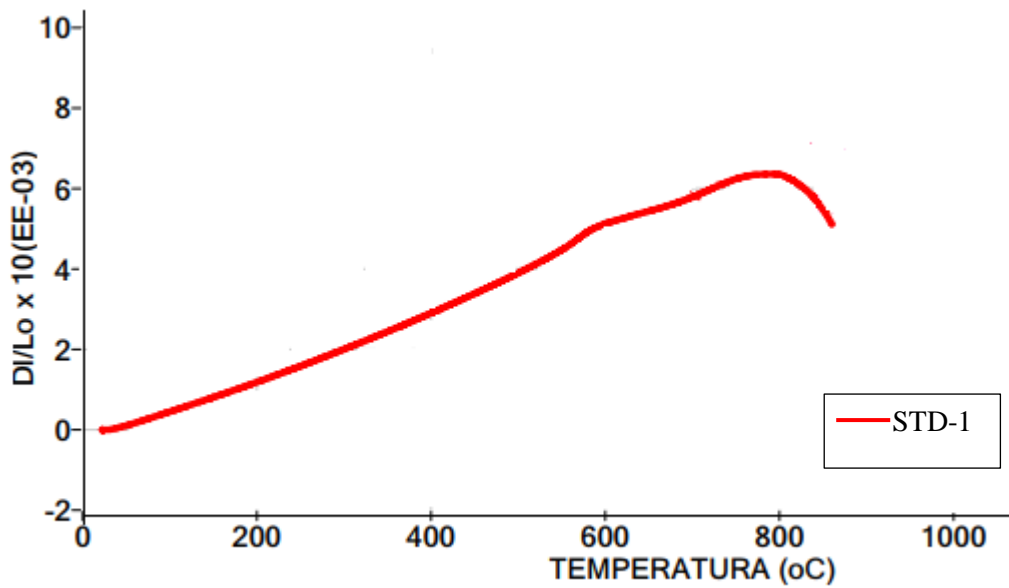
Fonte: O autor, 2018.

Figura 23 – Curva dilatométrica para o T3.



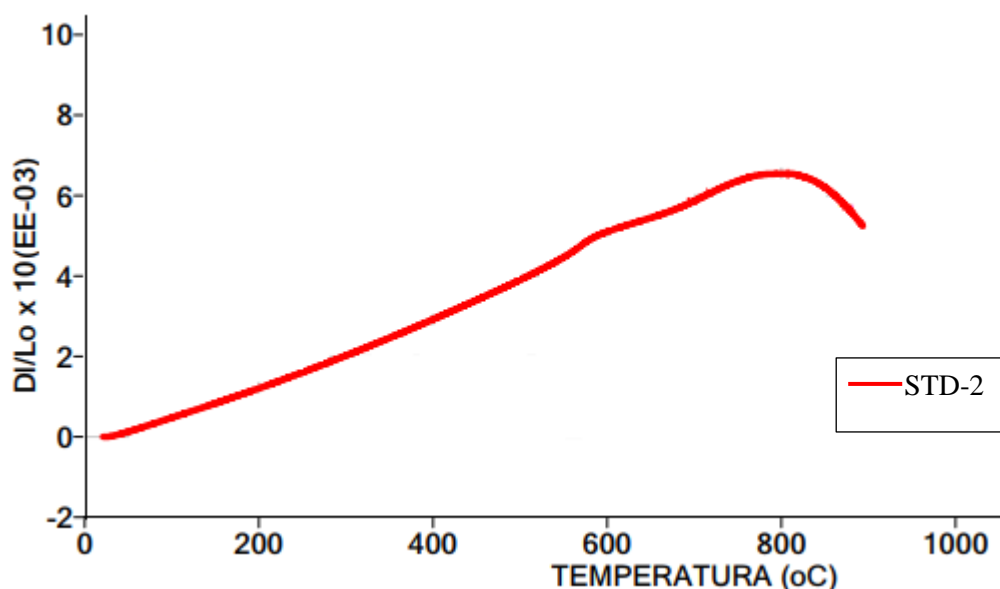
Fonte: O autor, 2018.

Figura 24 – Curva dilatométrica para o STD-1.



Fonte: O autor, 2018.

Figura 25 – Curva dilatométrica para o STD-2.



Fonte: O autor, 2018.

Avaliando pela temperatura de amolecimento,  $T_r$ , os testes T1, T2, T3 e STD-2 apresentaram  $T_r$  superior ao STD-1, isso implica em dizer que estas formulações tendem a melhorar o aspecto da peça em relação ao agulhado, devido ao fato de que estes engobes precisam de uma temperatura maior para atingir a fase líquida, com isso a massa possui uma maior margem de tempo para sua desgaseificação. Provavelmente houve a formação de anortita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), elevando o ponto de amolecimento em relação ao padrão, porém, este possui baixa viscosidade na fase líquida, justificando a menor absorção.

A temperatura de acoplamento,  $T_a$ , corresponde à temperatura em que o engobe no resfriamento passa a se comportar como sólido, esta temperatura corresponde à maior velocidade verificada na evolução dos valores da dilatação e pode ser definida como sendo o ponto médio entre o início da elevação da dilatação e a temperatura de amolecimento. Observou-se que as formulações T1, T2, T3 e STD-2 em relação ao STD-1 apresentaram  $T_a$  inferior, isso quer dizer que os engobes testes necessitaram de uma menor temperatura para se comportarem como sólidos.

Segundo estudos feitos por Melchiades *et al.* (2000) dentre as funções da camada de engobe o seu papel no acoplamento é um dos aspectos menos tratados na literatura, no entanto, por encontrar-se justamente entre o suporte e o vidrado, certamente altera as características do acoplamento.

A literatura recomenda que para garantir menores alterações das características dimensionais do suporte, a massa deve ter coeficiente de dilatação linear menor que do engobe, ou seja,  $\alpha_{\text{engobe}} > \alpha_{\text{massa}}$ . Desta forma, estabelecendo uma comparação entre os coeficientes de dilatação linear dos engobes testes com o coeficiente de dilatação linear da massa cedido pela Elizabeth Porcelanato Ltda de  $62,33 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  observa-se que os engobes testes apresentaram coeficientes superiores, estando de acordo com a literatura.

As modificações feitas na formulação foram muito pequenas, portanto, insuficientes para apresentarem variações significativas na dilatação.

#### 4.2.5. Análise da retração linear

A retração linear foi calculada através da Equação (2) e expressa na Tabela 8 através da média dos corpos de prova.

Tabela 8 - Retração linear.

	Unidade: mm	STD-1	STD-2	T1	T2	T3
1	L1	50,95	50,91	50,97	51,00	50,98
	L2	45,95	46,53	46,11	46,39	46,72
2	L1	50,99	50,99	50,98	51,02	50,95
	L2	46,05	46,47	46,21	46,29	46,52
	<b>Média</b>	<b>9,75</b>	<b>8,73</b>	<b>9,44</b>	<b>9,15</b>	<b>8,52</b>

Fonte: O autor, 2018.

Os valores médios de 9,44, 9,15, 8,52 e 8,53 da retração linear foram encontrados para T1, T2, T3 e STD-2, respectivamente. Nas temperaturas acima de 800°C, ocorre a temperatura de transição vítrea, onde o sólido se torna líquido, é nessa etapa onde todas as desgaseificações ocorrem e os capilares tendem a fechar, gerando um aumento na retração do engobe, deste modo, provavelmente o STD-1 possui uma maior quantidade de capilares fechados, apresentando uma retração linear de 9,75 superior aos demais.

Esses resultados estão de acordo com os que são observados na absorção de água, isso se deve possivelmente a baixa porosidade apresentada nos testes.

#### 4.2.6. Análise química

Os resultados das análises químicas das amostras sinterizadas obtidas por fluorescência de raio-x, estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Composição química (FRX) de engobes.

Espécies	STD-1(%)	STD-2(%)	T1(%)	T2(%)	T3(%)
SiO <sub>2</sub>	47,42	46,89	45,84	44,83	46,68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,76	20,6	21,90	21,39	20,60
ZrO <sub>2</sub>	11,91	11,05	10,11	12,75	10,29
MgO	7,51	9,00	9,95	9,36	9,41
Na <sub>2</sub> O	4,83	4,69	4,79	4,31	5,04
K <sub>2</sub> O	3,23	2,47	2,41	2,12	2,58
CaO	1,35	3,19	2,99	3,02	3,17
HfO <sub>2</sub>	0,67	0,6	0,52	0,67	0,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,53	0,71	0,7	0,69	0,79
TiO <sub>2</sub>	0,29	0,29	0,30	0,34	0,30
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,19	0,18	0,15	0,18	0,19
ZnO	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08
Rb <sub>2</sub> O	0,06	0,05	0,54	0,05	0,06
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,03	0,02	0,04	0,03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,04	0,02	0,03	0,08
PbO	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02
MnO	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04
SrO	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
NiO	-	0,01	0,01	-	0,02

Fonte: O autor, 2018.

A análise por fluorescência de Raio-X mostrou em todas as amostras a presença de mais de 40% de sílica (SiO<sub>2</sub>), principal formador de vidro, esta sílica provavelmente, provem dos silicatos presentes nas matérias-primas. Os componentes como óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O), que apresenta um teor acima de 4% e óxido de potássio (K<sub>2</sub>O) com teor acima de 2% atuam nas formulações como fundentes e também são provenientes do feldspato, estes óxidos ajudam na sinterização. O óxido de zinco aparece com teor de ±0,08% e a alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com um percentual superior a 20% estes atuam como estabilizantes, ajudando na textura do engobe. Outros fundentes como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> também aparecem com teor de ±0,3%, estes devem ser baixos, pois tendem a colorir o engobe de vermelho e amarelo, respectivamente. O MgO restante do diopsídio possivelmente forma fase vítrea com o quartzo presente nas argilas, sugerindo a formação da fase cordierita, todavia, o óxido de magnésio também pode ser resultado da decomposição do talco (PRACIDELLI, 2008).

#### **4.2.7. Custos**

Todo produto comercializado tem seus gastos necessários para sua produção. Nas indústrias de revestimentos cerâmicos o consumo de insumos é bastante considerável, onde cada matéria-prima está associada a custos específicos, sendo estes a base para a produção cerâmica.

A busca por novas tecnologias e redução de custos vem proporcionando estudos de novas formulações sem que haja perda nas propriedades técnicas do produto.

Com isso, os preços de cada matéria-prima utilizada nas formulações propostas neste trabalho foram investigados, a fim de avaliar se houve ou não redução de custos dos engobes propostos. Estimando que o consumo mensal do engobe seja cerca de 100 toneladas, obteve-se uma economia em relação a STD-1 de cerca de R\$ 1938,55, R\$ 8627,65 e R\$ 5534,09 para STD-2, T1 e T3, respectivamente. Todavia, T2 apresentou um custo a mais de cerca de R\$4917,88. Como já evidenciado neste trabalho, o silicato de zircônio é a matéria-prima de maior valor agregado segundo pesquisa de mercado, com isso pode-se justificar a maior economia gerada em STD-2, T1 e T3 que contêm em sua formulação uma menor quantidade de silicato de zircônio, 7%, 6% e 6,5% respectivamente. No entanto, o T2 mostrou-se mais caro que o padrão STD-1, devido ao fato deste possuir cerca de 8% de silicato de zircônio em sua composição.

### **5. CONCLUSÕES**

O desenvolvimento de formulações de engobes demonstra que as variações nas composições matérias-primas feldspato, caulim, silicato de zircônio, assim como o dióxido de zircônio promovem diferenças nas propriedades do produto final, porém, as modificações propostas nesse foram suficientemente pequenas para promover variações significativas na dilatação.

Dentre as formulações propostas neste trabalho, obteve-se maior impermeabilidade nos testes STD-2, T1 e T2, onde estes receberam a classificação A para o teste de mancha d'água, onde não observou-se o surgimento da mancha após 60 min de imersão da peça. O T3 foi classificado como C, por apresentar a patologia do intervalo de tempo de 5 a 30 min de imersão e o STD-1, classe B com o surgimento da mancha no decorrer de 60 min. Vale ressaltar, que este procedimento não possui norma específica, sendo empregado o ensaio

proposto pelo Centro Cerâmico do Brasil, que conseqüentemente é o mesmo adotado pela empresa.

Observou-se que a adição de diopsídio em substituição do feldspato resultou em absorções de água mais baixas, temperaturas de amolecimento superiores e menor retração linear de queima nos engobes STD-2, T1, T2 e T3 em relação ao STD-1. Sugerindo uma possível formação da anortita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), fase cristalina de baixa viscosidade. Suspeita-se também da formação da fase cordierita, proveniente do eutético formado entre o diopsídio e o feldspato. Estas fases podem ser confirmadas apenas, através de um ensaio de difração de raio-x (DRX).

Foi possível observar através da análise de  $\Delta E$  que as amostras STD-2 e T2 mantiveram a tonalidade próxima ao padrão STD-1, isso devido a presença de silicato de zircônio em maior quantidade que os demais testes, cerca de 7% e 8%, respectivamente.

Obteve-se uma economia de cerca de R\$ 1938,55, R\$ 8627,65 e R\$ 5534,09 para STD-2, T1 e T3, respectivamente em relação ao STD-1. Vale destacar que a presença de silicato de zircônio em excesso promove a formulação maior gasto de fabricação, desta forma, pode-se justificar o custo a mais de cerca de R\$4917,88 apresentado para T2.

Por fim, conclui-se que o T2 atingiu a maior parte dos objetivos listados neste trabalho, tornando-se o engobe mais opaco que os demais, impermeável, de baixa absorção de água e retração linear em relação ao STD-1, porém em relação ao custo tornou-se inviável para a empresa, ficando mais caro que o STD-1. Sendo assim, observou-se que a escolha do STD-2 como novo padrão foi de caráter significativo, já que este apresenta todas as propriedades e funções desejáveis para um bom engobe, além do mais, o STD-2 gerou uma economia de R\$ 1938,55 para a empresa.

## **6. PROPOSTAS FUTURAS**

Como propostas futuras sugerem-se:

- Ensaio de difração de raio-x para confirmação da presença das fases anortita e cordierita;
- Análise de microscopia eletrônica de varredura a fim de investigar a porosidade, fases vítreas e cristalinas;
- Realizar planejamento fatorial nas formulações.

## 7. REFERÊNCIAS

ALBERO, J. L. A. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde. *Cerâmica Industrial*, v.5, n.5, 2000.

AMORÓS, J. L.; NEGRE, F.; BELDA, A.; SANCHEZ, E. Acordo esmalte suporte I: A falta de acordo como causa do empenamento. *Cerâmica Industrial*, v. 1, p. 6-13, 1996.

AMORÓS, J. L.; BLASCO, A.; CARCELLER, J. V.; SÁNZ, V. Acordo esmalte-suporte (II): Expansão térmica de suportes e esmaltes cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, v.2, p. 08-16, 1997.

ANICER. Disponível em <[www.anicer.com.br](http://www.anicer.com.br)>. Acesso em: 1 de setembro de 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA – ABCERAM. Disponível em: <[www.abceram.org.br](http://www.abceram.org.br)>. Acesso em: 22 de setembro de 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 13816. Placas Cerâmicas para Revestimento: Terminologia. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 13818: Placas Cerâmicas para Revestimento - Especificação e Métodos de Ensaios. Rio de Janeiro, 1997.

BORASCHI, E.; CUNHA, L. J. V.; VIVONA, D. Engobes: características e aplicações. *Cerâmica Industrial*, v.1, n. 1, p. 31-33, 1996.

BUSTAMANTE, G. M.; BRESSIANI, J. C. A indústria cerâmica brasileira. *Cerâmica Industrial*, v. 5, n. 3, 2000.

DANTAS, A. P. A. Utilização de resíduos de rochas ornamentais na produção de cerâmica branca. 96f. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

EPPLER, R. A. Crazeing on whitewares having both an engobe and a glaze- *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, v.15, n.1, p. 138-145, 1994.

EPPLER, R.A.; EPPLER, D.R. *Glazes and Glass Coatings*. The American Ceramic Society, USA, 2000.

FERRARI, K. R. Aspectos ambientais do processo de fabricação de placas de revestimentos cerâmicos (via úmida), com ênfase nos efluentes líquidos. Tese – Instituto de Pesquisas Energética Nucleares, São Paulo, 2000.

FERRETTI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. Revista CPC, n. 7, p. 74-98, São Paulo, 2009.

FONSECA, A.T. Caracterização dilatométrica dos materiais cerâmicos. Jornadas Técnicas do Cencal. Caldas da Rainha, Portugal, 1990.

GALESI, D. F.; NETO, C. L.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Caracterização das principais argilas utilizadas em engobes para revestimentos cerâmicos. Cerâmica Industrial, v.10, n. 5, 2005.

GONÇALVES, P. S.; SUSTER, M.; FLOR, R. S. Reformulação de Engobes Visando a Substituição de Zirconita. Cerâmica Industrial, v.5, n. 1, 2000.

HANSEN, A.P.; SEO, E.S.M.; KULAY, L.A. Identificação de Oportunidades de Melhoria de Desempenho Ambiental em Processo de Produção de Materiais Cerâmicos via Aplicação da Técnica de Avaliação de Ciclo de Vida (ACV). Revista Produção Online, v. 10, n.4, p.912-936, 2010.

HIKITA, Y.; TOYODA, T.; AZUMA, M. Weathering testing of timber: discoloration. In: IMAMURA, Y. High performance utilization of wood for outdoor uses. Kyoto: Press-Net, 2001.

INMETRO. Disponível em: <[www.inmetro.gov.br](http://www.inmetro.gov.br)>. Acesso em: 25 de agosto de 2018.

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. 5, n. 2, 2000.

MELCHIADES, F. G.; SILVA, L. L.; ROMACHELLI, J. C.; BOSCHI, A. O. A mancha d'água em revestimentos cerâmicos: contribuição para o desenvolvimento de um método de medida. Cerâmica Industrial, v. 4, n. 5, p. 26-30, 2000.

MELCHIADES, F. G.; SILVA, L. L.; SILVA, V. A.; ROMACHELLI, J. C.; VARGAS, D. D. T.; BOSCHI, A. O. Sobre engobes e a mancha d'água. *Cerâmica Industrial*, v. 7, n. 4, p. 31-39, 2002.

MELCHIADES, F. G.; ROMACHELLI, J. C.; BOSCHI, A. O. A mancha d'água de revestimentos cerâmicos: defeito ou característica? *Cerâmica Industrial*, v. 8, n. 4, p. 7-10, 2003.

MONTE, M. V. R. C. Avaliação de engobes no aparecimento da mancha d'água em revestimentos cerâmicos. Dissertação. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares associada a Universidade de São Paulo, 2008.

MOTTA, J. F.M.; JUNIOR, M. C.; TANNO, L. C. Panorama das Matérias-Primas Utilizadas na Indústria de Revestimentos Cerâmicos: Desafios ao Setor Produtivo. *Cerâmica Industrial*, v.3, p.4-6, 1998.

NAVARRO, R. F. A Evolução dos Materiais – Parte 1: da Pré-história ao Início da Era Moderna. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2006.

NEGRE, F.; SANCHEZ, E. Avanços no processamento de pós atomizados para a fabricação de revestimentos cerâmicos. *Revista Cerâmica Industrial*, v. 3, n. 1/2 jan./abril 1998.

OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos. Florianópolis: Ed. Da UFSC, 2011.

OLIVEIRA, A. P. N. Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, v.5, n.6, 2000.

OLIVEIRA, H. J.; LABRINCHA, J. A. Esmaltes e Engobes para Monoporosa. *Cerâmica Industrial*, v.7, n.2, 2002.

PARMELEE, C. W. *Ceramic Glazes*. CBI Publishing Company Inc, Third Edition, p. 386-418, Boston, USA, 1973.

PÉREZ, E. A. Apuntes de esmaltes y colores cerámicos. Instituto de Formación Profesional nº 2 de Castellón, *Cerâmica Industrial*, Castellón, 1991.

PRACIDELLI, S. Estudo dos Esmaltes Cerâmicos e Engobes. *Cerâmica Industrial*, v.13, n. 1/2, 2008.

PRADO, U. S.; BRESSIANI, J. C. Panorama da Indústria Cerâmica Brasileira na Última Década. *Cerâmica Industrial*, v.18, n.1, 2013.

QUINTEIRO, E.; MENEGAZZO, A. P. M.; PASCHOAL, J. O. A.; GIBERTONI, C.; NETO, O. T. Manchamento do Engobe em Placas Cerâmicas Esmaltadas para Revestimentos – Parte 1: A Mancha D'Água. *Cerâmica Industrial*, v.15, n. 3, p.19-23, 2010.

RIBEIRO, H. S. S. Indústria Ceramista Nacional, sua implantação e seu desenvolvimento, o surgimento do grés porcelanato, suas características físicas e geométricas. Monografia, Universidade Federal de Minas Gerais - Belo Horizonte, 2016.

SÁNCHEZ, E. Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, v.2, n.3/4, 1997.

SANTOS, D. C. Revestimentos em Fachadas: Texturas x Cerâmicas. Monografia. Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

SINDICATO DAS INDÚSTRIAS DE CERÂMICA – SINDICERAM. Disponível em: <[www.sindiceram.com.br](http://www.sindiceram.com.br)>. Acesso em 03 de setembro de 2018.

TOZI, N. Smalti Ceramici. Faenza Editrice Spain, Capítulo 8, Faenza, 1992. RODIER, J.; Análisis de aguas. Barcelona: Omega, 1989.