

# Influência da Porcentagem de Caulim Contida na Camada de Esmalte, sobre seu Comportamento Durante a Queima

A. Belda<sup>a</sup>, J. Marco<sup>a</sup>, R. Gimeno<sup>a</sup>, A. Escardino<sup>b</sup>, E. Sánchez<sup>b</sup>,  
J.L. Amorós<sup>b</sup> e E. Bou<sup>b</sup>

<sup>a</sup>FRITTA S.L.

<sup>b</sup>Instituto de Tecnología Cerámica; Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas, Universidad Jaume I, Castellón, España

**Resumo:** Neste trabalho estuda-se o comportamento térmico de misturas de frita e caulim de composições granulométricas análogas às empregadas na obtenção de vidrados de revestimentos cerâmicos, fabricados por monoqueima, com o objetivo de determinar o motivo da aparição de defeitos indesejáveis nos vidrados, quando reduz-se a proporção em peso de caulim, para teores abaixo de 6% na composição dos vidrados.

Por dilatométrica, pode-se notar a existência de variações dimensionais consideráveis entre corpos confeccionados a partir de uma composição típica de um suporte de revestimento e a partir de diferentes composições de frita e caulim, com intervalo de temperatura entre 500 e 800 °C, podendo explicar a formação dos defeitos mencionados.

Ao aumentar-se a proporção em peso de caulim na mistura frita-caulim, que constitui a camada de vidro, incrementa-se a força de coesão entre as partículas que formam esta camada, e portanto, sua consistência durante a queima. Este aumento na coesão parece ser devido a um incremento na compacidade da camada, na zona de temperaturas inferiores a 350 °C. No intervalo de temperaturas compreendido entre 350 e 800 °C as mudanças que acompanham a desidratação do caulim, presente na camada de vidro, afetam consideravelmente o aumento da coesão mencionada.

**Palavras-Chave:** *vidrado, esmalte, defeitos*

## Introdução

Um dos principais objetivos das empresas fabricantes de revestimentos cerâmicos esmaltados é a obtenção de recobrimentos vidrados com características técnicas (resistência a abrasão, a manchas, ao ataque químico, etc.) e estéticas (brancura, brilho, textura, etc.) cada vez melhores<sup>1,2</sup>.

Uma das características estéticas mais importantes dos vidrados opacos brilhantes que recobrem as peças de revestimento cerâmico é a brancura. As composições empregadas para a obtenção deste tipo de vidro devem ser constituídas por uma frita, em uma proporção de 90 a 95% e por caulim. Até agora, os experimentos de otimização da brancura do vidro resultante, tem sido realizados sobre a composição da frita, com o intuito de que a mesma produza durante a queima, a devitrificação de fases cristalinas que

possuam índice de refração e tamanho de cristal adequados<sup>3,4</sup>.

A adição de caulim é realizada principalmente pela sua capacidade de manter a estabilidade da suspensão aquosa das partículas de frita (barbotina) que se aplica sobre o suporte, a fim de obter uma camada consolidada de esmalte que forma o vidro<sup>5</sup> durante a queima. No mais, devido a sua adequada distribuição granulométrica, aumenta a coesão entre as partículas de frita na camada consolidada citada, bem como a adesão desta com a camada intermediária de engobe, que são circunstâncias de grande importância quando são realizadas aplicações serigráficas sobre a camada de esmalte, independente do tipo de aplicação serigráfica empregado. No entanto, os caulins contêm indícios de óxidos cromóforos (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>) e diluem a concentração de frita. Sua presença origina uma ligeira diminuição do grau de brancura do vidro quando se

compara com a branca que poderia ser alcançada por um vidro constituído unicamente por uma frita.

Foram realizados experimentos, em escala laboratorial e industrial, com o intuito de diminuir a porcentagem de caulim, nas composições frita-caulim, visando melhorar o índice de branca do vidro heterogêneo resultante de sua queima. Observou-se que a redução da porcentagem de caulim em vidros de monoqueima a partir de um determinado limite, que se aproxima de 6% (dependendo do caulim empregado), deteriora a textura do vidro, aparecendo defeitos superficiais, tais como pequenas trincas, depressões, etc. Os resultados obtidos neste trabalho não haviam sido publicados anteriormente, visto que não fora possível a localização na literatura consultada, nenhuma publicação que tenha estudado a influência da redução ou da eliminação total do caulim sobre o aumento do grau de branca do vidro resultante, sobre suas características ou sobre a possível formação de defeitos.

Por isto, desenvolveu-se um estudo para averiguar a influência do conteúdo de caulim na camada de vidro antes da queima, sobre seu comportamento durante a queima e sobre as características do recobrimento vidro que obtém-se. Todo este estudo é realizado com a finalidade de observar a possibilidade da redução na proporção de caulim nas composições de vidros, visando obter um ligeiro aumento do grau de branca de vidros heterogêneos, em peças de revestimentos cerâmicos obtidas por monoqueima.

## Experimental

### *Materiais*

Neste trabalho empregou-se uma frita de zircônio de produção industrial usualmente utilizada na obtenção de vidros brancos e brilhantes em revestimentos cerâmicos, processados por monoqueima. Ainda empregou-se um caulim fornecido pela empresa Kaolins D'Arvor (Kaoliner IC), um dos mais correntemente usados nas composições de frita-caulim que são preparadas para a obtenção dos vidros cerâmicos.

### *Procedimento experimental*

#### Preparação das suspensões de esmalte

As suspensões aquosas de esmalte foram preparadas a partir de misturas de frita e caulim em diferentes proporções. As porcentagens (em peso) de caulim, calculadas sobre base seca, ensaiadas foram: 0, 2, 4,6, 8, 10, 16 e 20% (denominadas adiante por composições C0, C2, C4, C6, C8, C10, C16 e C20, respectivamente). Juntou-se à mistura de partículas de frita e caulim, 0,3% de CMC (em base seca) e água destilada necessária para a formação de uma suspensão com conteúdo de sólidos de 70% em peso. A moagem das suspensões foi realizada em moinhos rápidos de laboratório, com carga de bolas de alumina, até a obtenção de

resíduo inferior a 1% em peso sobre peneira de abertura de 40  $\mu$ m.

#### Preparação das peças cruas esmaltadas

A suspensão de esmalte preparada foi aplicada, mediante um dispositivo automático de velocidade regulável<sup>6</sup>, sobre um suporte cerâmico, cru e quente, conformado a partir de um pó atomizado que tinha composição típica de revestimento poroso. A espessura aproximada da camada de esmalte aplicada foi de 0,4 mm. As peças resultantes da aplicação foram secas em estufa elétrica a 110 °C.

#### Caracterização da camada consolidada obtida após a aplicação da suspensão de esmalte

##### i) Medida da coesão e da aderência da camada

Para determinar a coesão da camada consolidada, obtida a partir das composições preparadas (C0 a C20), e sua aderência ao suporte, empregou-se um método desenvolvido no Instituto de Tecnologia Cerâmica<sup>8</sup>. Este procedimento que já foi descrito em outra ocasião, baseia-se na utilização de uma faca que permanece unida, por uma alavanca, à célula de carga de uma máquina de ensaios universal INSTRON que mede, de forma contínua, a força necessária a ser aplicada para que a faca penetre no interior da camada. O ensaio termina quando a camada desprende-se ou se rompe, observando-se a força máxima aplicada até este momento, registrada na célula de carga.

##### ii) Medida da densidade aparente a cru

A densidade aparente da camada consolidada (seca) é determinada fazendo uso de um porosímetro (Porosizer 9310 da Micromeritics). Para preparar o corpo a ser empregado no ensaio, deve-se aplicar a suspensão aquosa de frita e caulim, com as características descritas anteriormente, sobre um suporte previamente queimado (biscoito). A seguir, faz-se a secagem, destacando na seqüência a camada consolidada formada. Ao empregar um suporte queimado, evita-se que ao destacar a camada, alguma porção do suporte seja arrastada.

##### iii) Ensaio com o dilatômetro

Os ensaios dilatométricos foram efetuados com corpos moldados por colagem, de forma análoga a empregada para a medida da densidade aparente a cru, procurando a formação de camadas de 5 mm de espessura. Após a secagem, a camada é separada do suporte e confecciona-se um corpo de dimensões de 30 x 5 x 5 mm.

As medidas foram realizadas em um dilatômetro absoluto (Netzsch modelo 420 E\7) com uma velocidade de aquecimento de 25 °C/min.

##### iv) Tratamento térmico em forno elétrico

Os corpos confeccionados de acordo com a descrição apresentada anteriormente, onde havia aplicado-se suspensões de frita-caulim de composições distintas, foram queimados em um forno de laboratório (Pirometrol), a distintas

temperaturas máximas . O ciclo térmico empregado é detalhado a seguir:

I) Fase de aquecimento rápido ( $a_1 = 50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ), desde a temperatura ambiente até  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

II) Fase de aquecimento mais lento, com velocidade de aquecimento mais lenta,  $a_2 = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , desde  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  até a temperatura máxima estabelecida em cada ciclo térmico.

III) Fase de temperatura constante igual a máxima prevista (6 min de duração).

IV) Fase de resfriamento, por convecção forçada, desde a temperatura máxima até  $590 \text{ }^\circ\text{C}$ .

V) Fase de resfriamento, por convecção natural desde  $590$  até  $540 \text{ }^\circ\text{C}$ .

VI) Fase de resfriamento, por convecção forçada, desde  $540 \text{ }^\circ\text{C}$  até a temperatura ambiente.

O intervalo de temperaturas máximas estudado permaneceu compreendido entre  $900$  e  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Esta última temperatura está muito próxima da temperatura máxima de queima habitual das peças de revestimentos porosos vidrados.

v) Detecção dos possíveis defeitos no recobrimento vidrado da peça queimada

A presença de defeitos no recobrimento vidrado dos corpos, queimados em diferentes temperaturas máximas, foi inspecionada visualmente através de uma lupa estereoscópica com 35 vezes de aumento. Alguns corpos de prova foram fotografados com esta lupa.

vi) Medida do índice de brancura Hunter (60)

Determinado com um espectrofotômetro de reflectância difusa MACBETH COLOR EYE 7000.

## Resultados e Discussões

### *Influência da proporção de caulim na camada consolidada de esmalte cru*

Conforme fora indicado anteriormente, na prática industrial tem-se observado que ao reduzir a porcentagem de caulim abaixo de 6% (em peso) nas composições de fritacaulim que se empregam para a obtenção de vidrados heterogêneos em peças de revestimento processadas por monoqueima, aparecem defeitos superficiais no produto. Por isso, a proporção de caulim utilizada industrialmente oscila entre 5 e 9% (em peso), que foi determinada empiricamente.

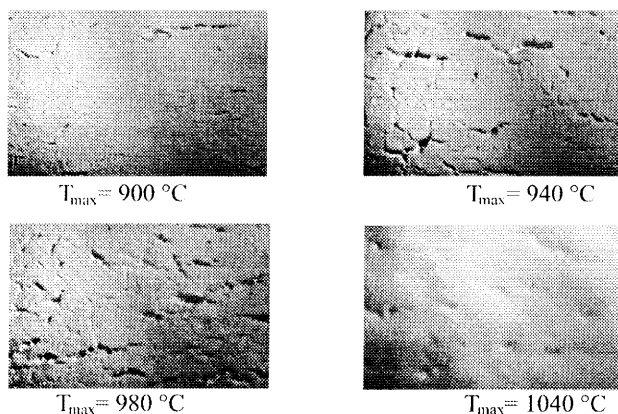
Com o fim de estudar a influência exercida pela porcentagem de caulim, contida em tais composições, sobre as características do vidrado resultante da monoqueima, preparou-se dois tipos de corpos de prova, aplicando sobre o suporte as composições C2 (2% de caulim) e C8 (8% de caulim) respectivamente. A segunda composição foi eleita como referência por ser a mais habitualmente empregada na indústria.

Os corpos foram queimados de acordo com o ciclo térmico descrito anteriormente, nas temperaturas máximas

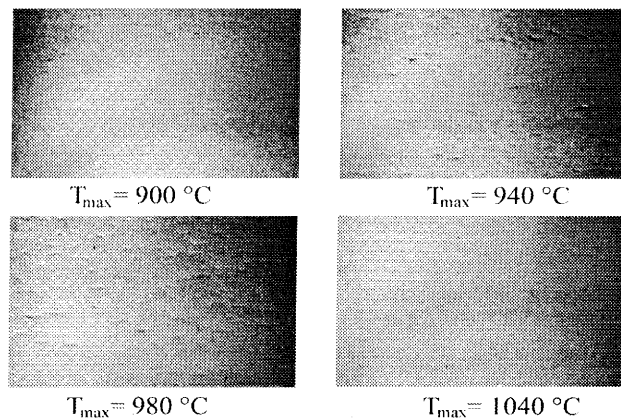
de  $900, 940, 980, 1040$  e  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nas Figs. 1 e 2, mostra-se o aspecto da superfície dos recobrimentos vidrados resultantes. As fotos foram obtidas através de uma lupa estereoscópica com 35 aumentos.

Como pode-se apreciar, na superfície das peças obtidas com a composição C8 (Fig. 2), queimadas a  $T_{\text{max}} = 940 \text{ }^\circ\text{C}$ , aparecem pequenas trincas, cujo número aumenta a  $980 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ao aumentar a temperatura as trincas vão desaparecendo (ver Fig. 2.d) até serem completamente eliminadas a  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

No caso dos corpos obtidos a partir da composição C2 (Fig. 1), as trincas (de maior tamanho) começam a aparecer nas peças queimadas a  $T_{\text{max}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ , aumentando sua proporção até  $980 \text{ }^\circ\text{C}$ . A partir de  $1040 \text{ }^\circ\text{C}$ , a fusão da camada de esmalte vai fechando as trincas progressivamente. Não obstante, a  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , elas ainda são visíveis, formando pequenas balsas fechadas, que representam um defeito na superfície vidrada. Os corpos queimados a  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  não são mostrados, pois, para poder visualizar as balsas da superfície vidrada, estas deveriam ser orientadas de acordo com algum ângulo de observação determinado que não poderia ser fotograficamente registrado.



**Figura 1.** Formação de gretas na superfície do recobrimento das peças a diferentes  $T_{\text{max}}$  de queima (composição C2).



**Figura 2.** Formação de gretas na superfície do recobrimento das peças a diferentes  $T_{\text{max}}$  de queima (composição C8).

### Possíveis causas da formação de trincas observadas no recobrimento das peças queimadas

Com o objetivo de encontrar uma justificativa para as diferenças no comportamento entre as composições C2 e C8, observadas na etapa anterior (Figs. 1 e 2), após queimá-las em diferentes temperaturas, realizou-se uma série de ensaios que são descritos a seguir:

Curvas de dilatação-contração do suporte e da camada de esmalte consolidada

Avaliou-se em um dilatômetro a variação dimensional experimentada com o aumento da temperatura por corpos confeccionados a partir das composições C8 e C2, assim como de um corpo produzido a partir do suporte de revestimento cerâmico.

Os resultados obtidos são representados na Fig. 3, na forma  $\Delta L/L_0$  frente a  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), sendo  $\Delta L = L - L_0$ . Como pode-se observar, o suporte dilata muito mais que as composições constituídas de frita e caulim, com o aumento da temperatura. Esta diferença de comportamento que se incrementa a partir de  $500^{\circ}\text{C}$ , onde o suporte continua a expandir e o esmalte começa a retrair, justifica a formação de trincas na camada de esmalte, em razão da dilatação muito maior sofrida pelo suporte que o esmalte, submetendo o segundo a uma força de tração que pode produzir o trincamento.

De acordo com esta hipótese, onde a diferença entre as curvas de dilatação do suporte e da composição C2 é menor que a diferença entre a curva do suporte e a da composição C8, seria mais lógico que as trincas fossem de igual ou maior tamanho na camada de esmalte correspondente a composição C8. No entanto, através das Figs. 1 e 2, observa-se o contrário, que só poderia ser explicado se as forças de coesão entre as partículas da camada de esmalte consolidada obtida a partir da composição C8 fossem, por qualquer razão, maior que a da camada resultante da apli-

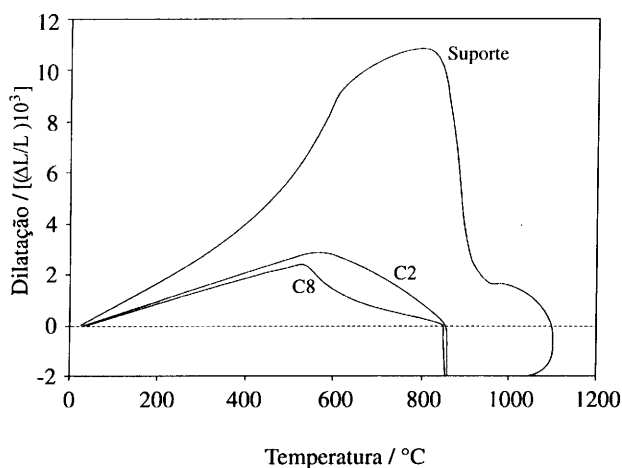
cação da composição C2, durante todo o ciclo de queima, chegando a neutralizar praticamente a tendência ao trincamento desta camada, em função da força de tração exercida pelo suporte (oposta a coesão), ao aumentar a temperatura do conjunto no intervalo compreendido entre a temperatura ambiente e  $850^{\circ}\text{C}$ .

Variação da coesão e da aderência da camada consolidada com a temperatura

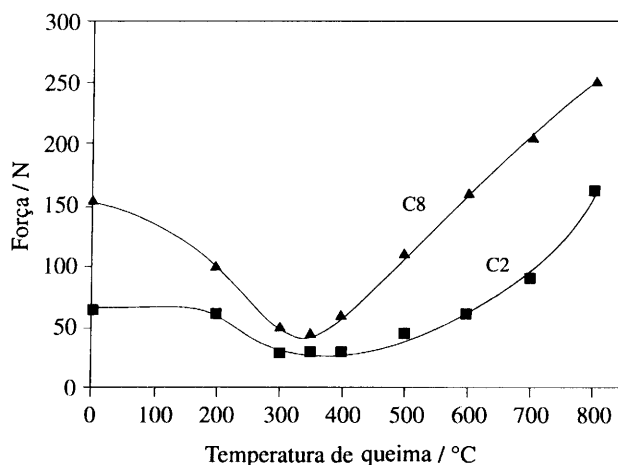
Determinou-se a força de penetração máxima, utilizando o dispositivo e o procedimento descritos anteriormente, com corpos preparados a partir das composições C2 e C8, queimadas conforme explicado no item (iv), nas temperaturas máximas de  $200, 300, 400, 500, 600, 700$  e  $800^{\circ}\text{C}$ . Na Fig. 4, representa-se os resultados obtidos da seguinte forma: variação da força de penetração máxima  $F_{\text{max}}$ , expressa em Newtons, frente a temperatura máxima de queima, para cada uma das camadas consolidadas obtidas a partir das duas composições de esmalte ensaiadas (C2 e C8).

Como é possível notar, ambas as curvas apresentam um mínimo situado ao redor de  $350^{\circ}\text{C}$ . O trecho decrescente apresentado pelas curvas no princípio, pode ser devido a eliminação progressiva (por combustão) do CMC, que atua como ligante das partículas na camada crua. Por outro lado, a força máxima de partida é diferente entre as duas composições, provavelmente em função do melhor empacotamento das partículas da composição C8 quando comparado com a composição C2, visto que a coesão entre as mesmas é maior, conforme observado anteriormente. Esta suposição baseia-se no fato de que a densidade aparente a cru, da camada constituída pela composição C8 é de  $1,72 \text{ g/cm}^3$  e da composição C2 é de  $1,67 \text{ g/cm}^3$ .

O fato de que a coesão entre as partículas que constituem a camada de esmalte C8 (diretamente relacionada a força de penetração máxima registrada no dispositivo empregado) é maior e aumenta mais rapidamente acima de



**Figura 3.** Curvas de dilatação-contração para o suporte empregado e as composições de esmalte C2 e C8.



**Figura 4.** Variação da força máxima (medida com o dispositivo empregado) com a temperatura máxima do ciclo de queima. Recobrimentos obtidos com as composições de esmalte C2 e C8.

350 °C do que na composição C2, poderia explicar o menor trincamento observado nos recobrimentos obtidos a partir da aplicação da composição C8 (Fig. 2, “Influência da proporção de caulim na camada consolidada de esmalte cru”), assim como havia sido sugerido no final do item anterior.

Ensaio adicionais para confirmar a influência da porcentagem de caulim, presente na camada de esmalte, sobre seu comportamento durante a queima

Para confirmar os resultados obtidos, repetiu-se os ensaios descritos anteriormente, utilizando corpos confeccionados a partir das composições C0, C4, C6, C10, C16 e C20.

i) Curvas de dilatação-contracção

Na Fig. 5, representa-se, para fins comparativos, os resultados obtidos com os corpos confeccionados a partir das composições C0, C4, C8 e C16. Como pode-se notar, a curva mais próxima do suporte corresponde à composição C0 (frita isenta de caulim). A medida em que se aumenta a proporção de caulim na composição aplicada (C0 → C16) as curvas de dilatação-contracção vão separando-se cada vez mais da curva correspondente ao suporte, tal como havia se observado na Fig. 3, uma vez que a temperatura em que se inicia a contracção do corpo de prova diminui. Para todas as composições ensaiadas, a partir de 850 °C, as curvas praticamente coincidem.

ii) Variação da coesão (medida pela  $F_{max}$ ) da camada consolidada com a porcentagem de caulim presente inicialmente na mesma e com a temperatura máxima de queima.

Determinou-se a força máxima de penetração necessária para romper a camada consolidada resultante, adotando o procedimento descrito anteriormente.

Na Fig. 6 representa-se o valor da força de penetração máxima da faca frente a temperatura máxima do tratamento térmico, para composições com proporções distintas de caulim. As curvas obtidas são qualitativamente análogas às observadas para as composições C8 e C2 (Fig. 4). De fato,

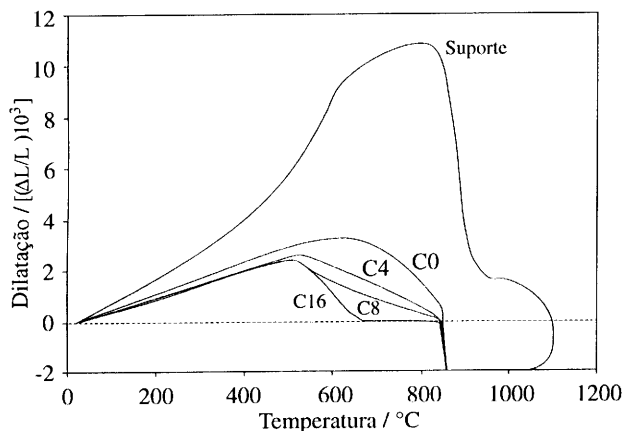


Figura 5. Curvas de dilatação-contracção para as composições de esmalte C0, C4, C8 e C16 e o suporte empregado.

todas apresentam um mínimo em torno de 350 °C, a partir então, ao aumentar a proporção de caulim, incrementa-se o valor da força de penetração máxima que deve ser exercida e, por tanto, a coesão da camada de esmalte consolidada, a qualquer temperatura.

Esta conclusão pode ser apreciada melhor através da Fig. 7, onde representa-se a variação da “força máxima” com a % de caulim na composição, para a camada de esmalte crua, para a mesma queimada a 350 °C (zona mínima de coesão) e a 700 °C. Como pode-se verificar, a força de penetração máxima tende assintoticamente a um valor constante a partir de 16% de caulim na composição, no caso da peça crua. No entanto, a força de penetração máxima segue aumentando mesmo acima de 16% de caulim, nas camadas queimadas a 350 e 700 °C.

iii) Aspecto da superfície da camada consolidada (formação de trincas)

Corpos preparados através da aplicação das composições C0, C4, C6, C10, C16 e C20, foram queimados empregando-se ciclos térmicos a  $T_{max}$  de 900, 940, 980, 1040 e 1100 °C. A observação da superfície da camada consolidada que recobre os corpos de prova da série de ensaios utilizados para estudar a influência da proporção de caulim nas camadas consolidadas de esmalte cru sugerem os seguintes comentários:

a) Para todos os corpos estudados notou-se trincas visíveis nas temperaturas máximas de queima compreendidas entre 900 e 980 °C.

b) A quantidade e o tamanho das trincas maiores correspondem aos corpos obtidos ao aplicar a composição C0, diminuindo progressivamente, em tamanho e número, até tornarem-se quase imperceptíveis para os corpos obtidos ao aplicar as composições C16 e C20.

c) Nos corpos em que aplicou-se as composições com conteúdo de caulim menor do que 6% (C0, C2 e C4), queimados a  $T_{max} = 1100$  °C, as trincas permanecem ainda

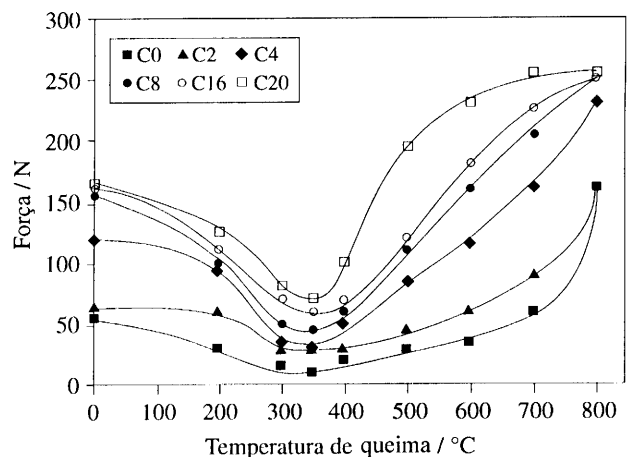
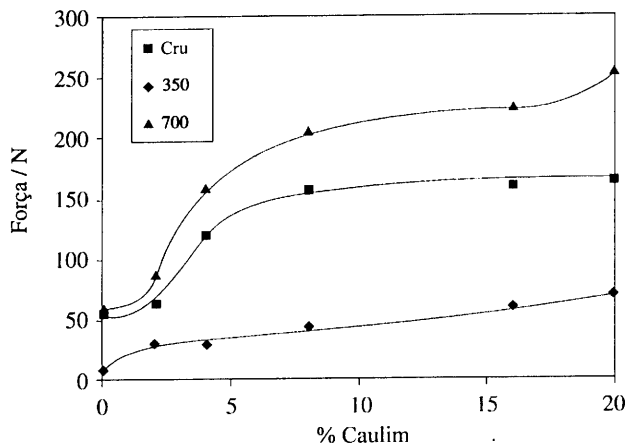


Figura 6. Variação da máxima de penetração da faca com a temperatura máxima do ciclo de queima. Camadas consolidadas obtidas com as composições de esmalte C0, C2, C4, C8, C16 e C20.



**Figura 7.** Variação da coesão da camada consolidada de esmalte com a proporção de caulim que contém inicialmente a diferentes temperaturas máximas do ciclo de queima e a cru.

que com tamanhos reduzidos ou na forma de “balsas”. Nos corpos correspondentes a composição C6, queimados a 1100 °C, não se observam trincas, mas a superfície do vidrado não apresenta uma textura lisa.

d) Nos corpos em que aplicou-se as composições com teores acima de 6% de caulim (C8, C10, C16 e C20), queimados a  $T_{máx} = 1100$  °C, observou-se a formação de uma superfície lisa e brilhante.

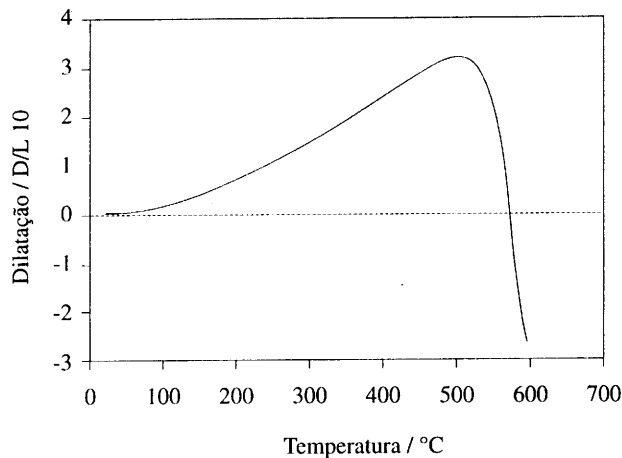
#### *Causas do incremento da coesão na camada consolidada de esmalte, durante a queima, devido a presença de caulim*

Nos itens anteriores, colocou-se o papel desempenhado pelo caulim na melhora da coesão da camada consolidada de esmalte, ao longo do processo de queima. Os ensaios descritos a seguir, foram realizados com a intenção de dar uma possível explicação aos resultados anteriormente descritos.

#### *Curva dilatométrica do caulim utilizado*

Na Fig. 8, representa-se a curva de dilatação-contração correspondente a um corpo de prova conformado com o caulim empregado neste trabalho. Como pode-se observar, após a expansão inicial, se produz uma brusca e rápida contração, a partir de 500 °C, provavelmente em razão da mudança estrutural (formação de metacaulinita) como consequência da perda da água de hidratação que, segundo a bibliografia, começa a 470 °C<sup>9,10</sup>.

A forma desta figura justifica todos os fatos (observados nas Figs. 3 e 5) onde, nas curvas de dilatação-contração correspondentes aos corpos conformados com as diferentes composições de frita e caulim, a temperatura em que se inicia a contração diminui à medida que se aumenta a proporção de caulim nas mesmas.



**Figura 8.** Curva de dilatação-contração para o caulim empregado.

#### *Contração do caulim durante sua desidratação*

Para comprovar se a contração experimentada pelo caulim, durante o aquecimento, esta relacionada a perda da água de hidratação, realizou-se uma série de ensaios de queima, utilizando o ciclo térmico descrito anteriormente, empregando corpos confeccionados com caulim, por colagem. Nestes corpos, determinou-se a contração volumétrica e a perda de massa, em função da temperatura máxima do ciclo empregado. Os resultados obtidos são demonstrados na Fig. 9, onde pode comprovar-se que a contração experimentada pelo caulim no intervalo de 400 a 800 °C, coincide com sua perda percentual de massa que, no gráfico da figura, se refere a massa inicial de caulim seco presente no corpo de prova.

Relação entre a força de penetração máxima sobre uma camada consolidada de caulim, e a temperatura máxima do ciclo de queima

Na Fig. 10, representa-se a variação da força de penetração máxima medida no item “Procedimentos Experimentais” em uma camada consolidada, obtida de acordo com a descrição do preparo das peças cruas esmaltadas, com a  $T_{máx}$ , utilizando somente caulim, com a finalidade de estudar a eventual variação da coesão entre suas partículas com a temperatura máxima do ciclo de queima.

Como pode ser observado, a  $F_{máx}$  mantém-se praticamente invariável até 400 °C, mas a partir desta temperatura, quando se inicia a contração do caulim (Fig. 9), experimenta um brusco crescimento até 600 °C. A partir desta temperatura não é possível quantificar a variação de  $F_{máx}$  com  $T_{máx}$ , já que ao penetrar a faca na camada consolidada, se produz a ruptura do suporte, visto que nessa temperatura, o mesmo não possui resistência mecânica suficiente, por não haver iniciado a sua sinterização, o que impede a realização da medição corretamente.

Função do caulim na camada consolidada de esmalte, durante a queima

i) Intervalo de  $T < 400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Neste intervalo de temperaturas (Fig. 10), a força de penetração máxima, no corpo conformado com caulim, permanece praticamente invariável. Em consequência disso, acredita-se que a única razão para o aumento de  $F_{\text{max}}$  com o aumento do teor de caulim nas composições frit-caulim, no intervalo de composições compreendido entre C0 e C20, é a melhor compactação da camada, provocando como consequência o aumento da força de coesão entre as partículas.

Para verificar a validade desta hipótese, determinou-se a densidade aparente e a partir dela, a compactidade<sup>11</sup> da camadas de esmalte cru obtida a partir das composições C0 a C20. Na Fig. 11, representa-se os resultados obtidos, na forma de compactidade da camada vs. porcentagem em peso de caulim na composição. Confirma-se que com o aumento do teor de caulim, incrementa a compactidade e, portanto, a coesão entre as partículas que constituem a camada de esmalte, atenuando-se o crescimento desta propriedade à medida em que se aumenta o conteúdo de caulim. Para confirmar este fato pode-se notar a grande semelhança existente entre a forma da curva representada na Fig. 11 com a curva da Fig. 7 ( $F_{\text{max}}$  vs. % de caulim) correspondente a camada de esmalte cru. O paralelismo entre ambas parece indicar a existência de uma relação direta entre a compactidade da camada de esmalte cru e a  $F_{\text{max}}$  de penetração da faca na mesma, que deve estar relacionada com a coesão entre as partículas que a constituem.

ii) Intervalo de mínimo das curvas das Figs. 4 e 6 ( $350 - 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Neste intervalo, onde já se eliminou por oxidação o ligante orgânico presente inicialmente na camada de esmalte, mantém-se uma diferença de  $F_{\text{max}}$  entre as camadas consolidadas obtidas com as diferentes composições en-

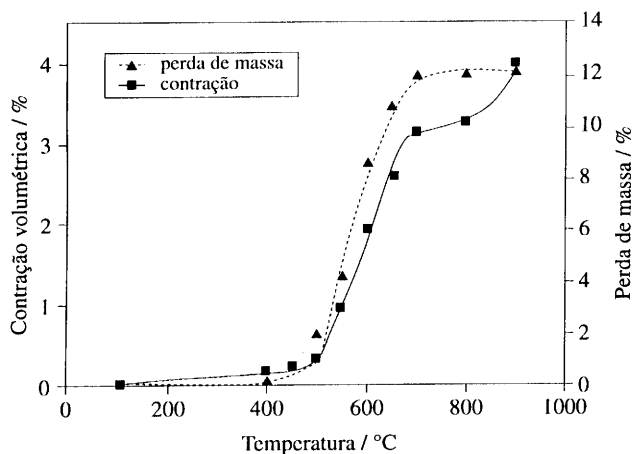


Figura 9. Variação da contração volumétrica e da perda de massa em função da temperatura máxima do ciclo de queima.

saiadas, pela razão explicada no item anterior. De fato, as camadas de esmalte possuem melhor compactidade com o aumento do teor de caulim, com as limitações indicadas, visto que ao possuir uma coesão maior requer-se uma  $F_{\text{max}}$  mais elevada para que a faca do dispositivo empregado penetre na camada.

iii) Intervalo de  $T > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Nesta zona, o aumento experimentado pela  $F_{\text{max}}$  com  $T_{\text{max}}$  do ciclo de queima é maior e se efetua com maior velocidade (inclinação das curvas das Figs. 4 e 6) a medida em que se aumenta a porcentagem de caulim. Este efeito deve estar motivado pela mesma causa que origina o brusco aumento de  $F_{\text{max}}$  no último intervalo da curva da Fig. 10, onde são demonstrados os resultados obtidos no caso de uma camada consolidada formada somente por caulim.

Esta causa deve estar relacionada com a desidratação da caulinita e não parece ser devida exclusivamente à contração experimentada por este componente ao desidratar-se. De fato, ainda que contraiam as partículas de caulim presentes na camada de esmalte consolidada, a compactidade deve estar limitada pela presença das partícu-

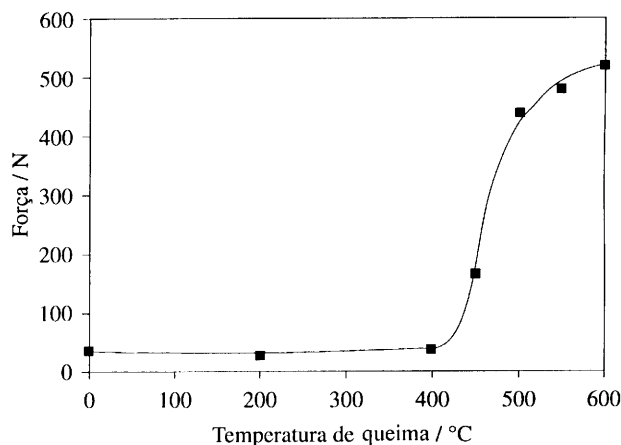


Figura 10. Curva de variação da força de penetração máxima com a temperatura máxima do ciclo de queima.

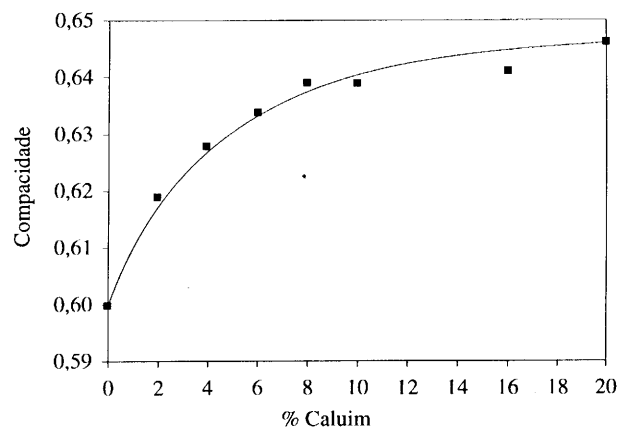


Figura 11. Influência da proporção de caulim sobre a compactidade da camada de esmalte crua que o contém.

las de frita que, a  $T_{max} < 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ainda não sofrem contração alguma, na ausência de caulim (curva C0, na Fig. 5).

O fenômeno observado poderia ser devido a uma pré-sinterização, motivada por difusão de matéria (favorecida pelo desprendimento de água produzido durante a desidratação), o que poderia ser causado pela água que se desprende a  $T > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , interagindo com as partículas de frita (vidro), diminuindo sua viscosidade superficial e provocando seu amolecimento prematuro, o que poderia favorecer a união entre as partículas de frita com as de caulim desidratado (metacaulinita) que se encontra distribuído entre as partículas de frita.

O que é evidente é a existência de uma relação entre o fenômeno de desidratação do caulim e o aumento da coesão entre as partículas da camada consolidada de frita-caulim, durante seu tratamento térmico. Em apoio a estes resultados cabe indicar que já determinou-se a resistência mecânica de corpos de prova conformados com caulim, queimados segundo ciclos térmicos de diferentes  $T_{max}$ , e verificou-se que há um aumento paralelo da resistência mecânica com a contração volumétrica experimentada entre 400 e 700  $^{\circ}\text{C}$ , devido ao fenômeno citado (Fig. 12).

#### *Influência da porcentagem de caulim contido na camada de esmalte sobre o índice de brancura do vidrado resultante*

Dos resultados obtidos no estudo das possíveis causas da formação de trincas observadas no recobrimento das peças queimadas, deduz-se que a coesão entre as partículas da camada consolidada de esmalte, no intervalo de temperaturas  $T_{amb} < T < 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , é tanto maior quanto mais alto é o teor de caulim na composição de partida, dentro do intervalo de valores estudado (0-20% de caulim em peso). Levando-se em conta que o caulim utilizado geralmente é mais barato que a frita com que se mistura, caberia concluir que as porcentagens deste componente mais adequadas a serem empregadas em composições de esmalte, deveriam estar próximas de 20%.

No entanto, na Introdução, havia-se comentado que, no caso dos vidrados opacos brancos, a presença de caulim na composição de esmalte influi negativamente sobre sua brancura, por uma parte pela presença de indícios de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  que contém e, por outra, que dilui o conteúdo de fase cristalina (responsável pela brancura) no vidrado final. Ambas circunstâncias podem limitar o conteúdo máximo de caulim recomendado na composição. Para obter informações experimentais a respeito, determinou-se os índices

de brancura Hunter dos vidrados obtidos após queima a  $T_{max} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , segundo o ciclo empregado neste trabalho, com peças esmaltadas com as composições C0, C2, C4, C6, C8, C10, C16 e C20. Na Tabela 1, detalha-se os valores obtidos.

Como pode observar-se, a partir de uma porcentagem de caulim próxima a 4% (em peso) o índice de brancura começa a ser reduzido, primeiro lentamente (até 6%) e depois mais rapidamente (a partir de 8%).

## 4. Conclusões

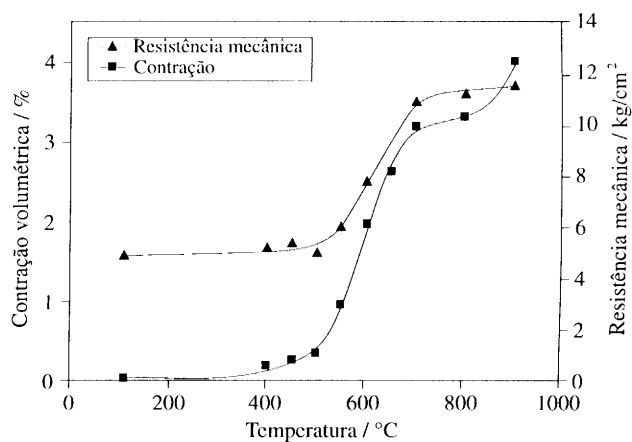
Dos resultados obtidos ao estudar o comportamento, durante a queima, de uma camada de esmalte constituída por uma frita de zircônio e caulim, deduz-se as seguintes conclusões:

i) Quando se reduz a proporção de caulim na composição, abaixo de 6%, obtêm-se vidrados em que se detectam pequenas trincas e balsas.

ii) O trincamento da superfície de vidrado parece ser devido às consideráveis diferenças de variações dimensionais existentes entre o esmalte e o suporte, durante a queima.

iii) Durante a queima da camada de esmalte, para  $T \leq 350\text{-}380\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a coesão entre as partículas da camada aumenta com o conteúdo em caulim presente na mesma, devido ao incremento que experimenta sua compacidade, como uma consequência da melhora do empacotamento.

No intervalo de temperaturas compreendido entre 380 e 800  $^{\circ}\text{C}$  atua, além do anterior, outro fator, cuja natureza não foi possível determinar, que está relacionado com a



**Figura 12.** Variação da resistência mecânica e da contração volumétrica de corpos de caulim com a temperatura máxima de queima.

**Tabela 1.** Variação do Índice de Brancura Hunter de um vidrado de zircônio com a porcentagem (em peso) de caulim na composição inicial.

Tipo de composição	C0	C2	C4	C6	C8	C10	C16	C20
% de caulim contida (em peso)	0	2	4	6	8	10	16	20
Índice de brancura	95,0	95,4	95,2	94,8	91,7	89,9	84,9	81,9



desidratação do caulim, o qual melhora extraordinariamente a coesão da camada de esmalte.

Como consequência, para valores do conteúdo em caulim superiores a 8% em peso, já não se detectam trincas na camada de esmalte, na temperatura habitual de queima das peças de revestimento cerâmico vidrado (1100-1120 °C).

iv) O índice de brancura dos vidrados resultantes se mantém praticamente constante para conteúdos de caulim na composição inferiores a 6%. Para valores superiores a 6% começa a reduzir-se de modo apreciável.

v) Considerando os dois efeitos contrapostos (aumento da coesão da camada consolidada e redução do índice de brancura do vidrado resultante) que são produzidos ao aumentar-se a proporção de caulim nas composições de frita e caulim que se utilizam para obter vidrados brancos, por devitrificação de fases cristalinas, conclui-se que a percentagem de caulim que otimiza a combinação de ambos os efeitos está compreendida entre 6 e 8%, em peso, o que coincide com os valores utilizados na indústria, deduzidos empiricamente.

**NOTA:** As conclusões anteriores são válidas para a frita e o caulim empregados neste trabalho. Não obstante, considera-se que resultados semelhantes podem ser obtidos para outras fritas análogas.

## 5. Referências Bibliográficas

1. Amorós, J.L., *Glazes for ceramic wall and floor tiles: evolution and perspectives*. *Tile Brick Int*, 9 (5), 273-278, 1993.
2. Bou, E.; Jarque, J.C.; Sánchez, E., *et al.*, *Optimizing glaze transparency by design*. *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 75 (10), 71-75, 1996.

3. Escardino, A. *Vidriados cerâmicos de naturaleza vitrocristalina*. En: IV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico (QUALICER). Castellón, 1996, p.91-112.
4. Cabaleer, V.; Marco, J. Negre, F., *et al.* *Mejora de la brancura de un vidriado mediante la aplicación de un diseño factorial de experimentos*, *Cerám Información*, 196, 2-10, 1994.
5. Rodrigo, J.L.; Vives, M.; Moreno, A., *et al.* *Comportamiento del engobe durante la operación de esmaltado*, *Técnica Cerámica*, 204, 404-416 (1992).
6. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE). *Dispositivo para a aplicação de suspensões sobre suportes cerâmicos*. F. Negre, M. Monzó, S. Gimenez, España, Modelo de Utilidad, 1036515 U, 1997.
7. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE). *Sistema de evaluación del comportamiento mecánico de recubrimientos aplicados sobre suportes*. A. Moreno, S. Gimenez, S. Feliú, V. Beltrán, España, Patente de Invención, P9400338, 1994.
8. Bore, J.; Fenollosa, J.L. *Estudio de la adherencia en crudo en capas de esmalte*. En: III Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico (QUALICER). Castellón, 1994, p.93-109.
9. Barba, A.; Feliú, C.; Garcia, J., *et al.* *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica-AICE, 1997 (en publicación).
10. Singer, F.; Singer, S.S. *Cerámica Industrial*, vol.I. Bilbao: Urmo, 1971.
11. Reed, J.S. *Principles of ceramic processing*, 2<sup>nd</sup> ed. New York: John Wiley, 1995, p.215-230.