

Sobre Engobes e Mancha D'água

**F.G. Melchiades¹, L.L. Silva¹, V.A. Silva²,
J.C. Romachelli², D.D.T. Vargas³ e A.O. Boschi¹**

¹ *Laboratório de Revestimentos Cerâmicos – LaRC – DEMa – UFSCar
Rod. Washington Luiz, Km 235, Cx. P. 676, 13565-906 São Carlos - SP, Brasil*

² *Cerâmica Porto Ferreira Ltda.
Av. 24 de Outubro, nº1, 13660-970 Porto Ferreira - SP, Brasil*

³ *Centro Cerâmico do Brasil
R. Machado Bittencourt, 205, sala 86, V. Clementino
04044-000 São Paulo - SP, Brasil
e-mail: daob@power.ufscar.br*

Resumo: A mancha d'água, um fenômeno relativamente comum em revestimentos cerâmicos, consiste na alteração das propriedades estéticas da superfície esmaltada das peças quando o suporte das mesmas é umidecido. O objetivo do presente trabalho foi estudar o efeito da composição do engobe sobre a mancha d'água em revestimentos porosos produzidos por monoqueima. A avaliação dos resultados consistiu na medida das alterações de tonalidade das superfícies esmaltadas das peças, através de colorimetria, após períodos pré-estabelecidos de imersão em água. Os resultados obtidos, além de contribuir para um melhor entendimento do fenômeno, indicam que a composição do engobe desempenha papel fundamental no desenvolvimento da mancha d'água e que o desenvolvimento da mesma pode ser evitado através da formulação adequada do engobe.

Palavras-chaves: *revestimentos cerâmicos, engobe, mancha d'água*

1. Introdução

O tema mancha d'água já foi abordado em trabalho anterior¹ que teve por objetivo o desenvolvimento de uma metodologia que permitisse a avaliação quantitativa do fenômeno. O referido trabalho apresenta uma descrição detalhada do fenômeno e do método.

Os resultados de uma análise estatística dos dados coletados pelo Centro Cerâmico do Brasil (CCB) é apresentada na Fig. 1. Representa-se a porcentagem de produtos que apresentaram mancha d'água em relação ao total de produtos analisados, distribuindo os resultados de acordo com a classificação dos produtos segundo a norma ISO 13.006. Verifica-se que a mancha d'água se desenvolve preferencialmente nos produtos de elevada porosidade aparente, sobretudo nos revestimentos semi-porosos e porosos.

Para que se possa efetivamente eliminar o problema, ou pelo menos mante-lo sob controle, é preciso compreender a sua origem. As evidências sugerem que o suporte poroso muda de cor ao ser umidecido e que esse efeito pode ser visto à partir da superfície esmaltada da peça se o conjunto esmalte/engobe não for suficientemente opaco para ocultá-lo². Sob essa ótica, considerando que o esmalte continuará sendo transparente e o suporte poroso a única alternativa viável para solucionar o problema é através do controle da opacidade³ do engobe. A próxima pergunta a ser respondida é, do que depende a transparência (ou opacidade) do engobe? Pode-se dizer que, fundamentalmente, a transparência do engobe depende de três aspectos: 1) a espessura da camada; 2) a transparência da fase vítrea e 3) a presença de poros abertos. Os aspectos 1 e 2 são auto explicativos mas o efeito da porosidade merece ser anali-

sado mais detalhadamente.

Resumidamente pode-se dizer que, tendo em vista o tema em questão, o aspecto relevante é compreender as diferenças entre o que ocorre quando os poros estão cheios de ar e água. Ao passar de um meio com índice de refração (n) elevado para outro menor, dependendo do ângulo de incidência e da diferença entre os índices de refração dos dois meios, parte da luz sofre um processo conhecido como reflexão interna total (RIT). A equação que estabelece as condições em que a RIT se dá é:

$$\text{sen } \theta_c = \frac{n_2}{n_1} \quad (1)$$

onde θ_c é o ângulo crítico à partir do qual se dá a RIT (ângulos de incidência maiores do que θ_c sofrerão RIT) e n_1 e n_2 correspondem aos índices de refração dos meios do qual a luz vem e para o qual ela passa, respectivamente. Como uma consequência do fenômeno da RIT parte da luz incidente não penetra no interior do poro. Considerando-se $n(\text{esmalte}) = 1,5$, $n(\text{ar}) = 1,0$ e $n(\text{água}) = 1,3$ pode-se concluir, através da equação 1, que os ângulos de incidência críticos (θ_c) para poros preenchidos com ar e água são $41,8^\circ$ e $50,3^\circ$, respectivamente. Ou seja, raios de luz cujos ângulos de incidência sobre a interface esmalte/poro forem maiores do que esses valores sofrerão reflexão interna total (RIT) e não penetrarão no interior dos poros. Assim sendo, fica evidente que a quantidade de luz que penetra no interior dos poros do engobe é maior quando estes estão preenchidos com água do que com ar. Pode-se dizer então que o fato de o engobe ser poroso e os poros estarem preenchidos com água os torna mais transparentes do que quando estão preenchidos com ar.

$$I_R = I_E \frac{(n_o - n_v)^2}{(n_o + n_v)^2} \quad (2)$$

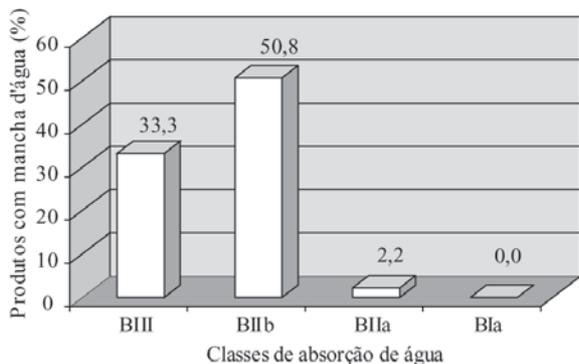


Figura 1. Efeito da classe de absorção sobre o aparecimento da mancha d'água.

Um outro aspecto a ser considerado é a interação da luz que penetrou no interior da fase vítrea do engobe e incide sobre a interface vidro/poro.

Uma outra forma de abordar o problema é através da avaliação da fração da luz incidente (I_E) que seria refletida (I_R) por uma interface entre dois materiais com diferentes índices de refração (n_o e n_v), segundo a equação 2.

Utilizando-se os índices de refração apresentados anteriormente chega-se a conclusão que as intensidades de luz refletida (I_R) pelas interfaces ar/vidro e água vidro seria 0,04 e 0,0051, respectivamente, como ilustra a Fig. 2.

Como uma consequência dessa análise preliminar pode-se concluir que, sob o ponto de vista do engobe, existem basicamente três alternativas para minimizar o problema da mancha d'água: 1) aumentar a espessura da camada; 2) aumentar a opacidade da fase sólida (não porosa) e 3) eliminar os poros abertos. Essas alternativas podem ser exploradas isolada ou concomitantemente.

Outras alternativas, não diretamente relacionadas ao engobe, seriam: 1) reduzir a porosidade do suporte e 2) aumentar a opacidade do esmalte.

O controle da espessura da camada de engobe é feito através do ajuste das condições de aplicação e, desde que economicamente viável e não comprometa outras características, pode ser facilmente empregado.

A fase sólida (não porosa) do engobe é, via de regra, constituída por uma matriz vítrea amorfa e fases cristalinas⁴. A opacidade desse conjunto, depende das diferenças entre

Tabela I. Índices de refração (n) de alguns materiais.

Materiais	n
Vidro	1,50
Mulita	1,65
Alumina	1,76
Zirconita	1,94
Ar	1,00
Água	1,30

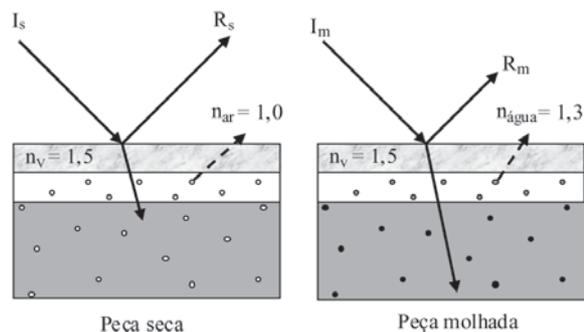


Figura 2. Representação da perda de opacidade apresentada pelos engobes porosos após o umedecimento.

os índices de refração da matriz vítrea e os cristais. Como mostra a equação 2, quanto maior for essa diferença maior será a opacidade do conjunto. Os cristais podem ser adicionados já na formulação do engobe ou se formarem durante a queima. Atualmente, 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 Tabela I apresenta os índices de refração de alguns materiais.

A eliminação dos poros abertos pode ser obtida através do aumento da fusibilidade dos engobes. Os fundentes utilizados nas formulações de engobes podem ser divididos em primários e secundários⁵. 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.

2. Objetivo

O objetivo principal do presente trabalho foi estabelecer os principais aspectos que devem ser considerados para a definição da composição de engobes que visem eliminar a mancha d'água de revestimentos cerâmicos porosos com esmaltes transparentes e fabricados por monoqueima.

3. Procedimento Experimental

O objetivo do presente trabalho foi, fazendo uso da metodologia apresentada em trabalho anterior¹ e a análise apresentada na Introdução, estudar os efeitos das variáveis: 1) espessura da camada; 2) transparência da fase vítrea e 3) presença de poros abertos.

O presente trabalho procura ainda contribuir para um melhor entendimento do papel do engobe que, muito embora presente em praticamente todos os revestimentos porosos, até hoje praticamente não foi estudado sistematicamente e profundamente.

3.1. Quantificação da Mancha d'Água

A descrição da metodologia utilizada para a quantificação da mancha d'água é detalhadamente descrita em trabalho anterior¹ e portanto não será repetida aqui.

3.2. Estudo das Variáveis que Afetam a Formação da Mancha d'Água

Inicialmente avaliou-se os efeitos da variação da espessura da camada de engobe. Nesta parte do estudo utilizou-se um engobe padrão para produtos de monoporosa, que apresentava alta tendência à formação da mancha d'água. O engobe foi moído em moinho rápido de labora-

tório até resíduo entre 0,5 e 1,0%, em peneira ABNT #325 (abertura de 44 µm). A seguir, foram aplicadas camadas de engobe de 40, 50, 60, 70 e 80 g em peças industriais de revestimentos porosos de dimensões nominais de (30 × 40cm). Tais aplicações correspondem a camadas específicas de 330, 420, 500, 580 e 670 g engobe úmido/m² peça. As peças foram esmaltadas e queimadas em forno industrial a temperatura de 1120°C em ciclo de 45 min. A absorção de água das peças após a queima era de aproximadamente 15,0%.

Para a avaliação dos efeitos da composição do engobe sobre o fenômeno mancha d'água, foram desenvolvidas várias formulações, empregando-se diferentes matérias-primas em diferentes proporções. Inicialmente trabalhou-se com dois engobes. O primeiro deles, denominado engobe padrão e identificado pela letra P, é citado na literatura como um exemplo típico de engobe para revestimentos porosos. O segundo foi desenvolvido à partir do padrão (P) sendo que reduziu-se o teor de matérias-primas refratárias e aumentou-se a participação de matérias-primas fundentes e, por ser mais fundente é identificado pela letra F. A Tabela II apresenta as composições de P e F.

Com base na composição de maior fusibilidade (F) foram desenvolvidas outras que permitiram estudar isoladamente a influência de cada matéria-prima sobre as características do engobe. Foram avaliados os efeitos das seguintes alterações na composição deste engobe:

- Natureza da argila;
- Granulometria e teor de silicato de zircônio;
- Teor de matérias-primas que introduzem óxidos alcalinos terrosos (talco, dióxido e wolastonita);
- Natureza e teor dos feldspatos (ortoclásio, albita e espodumênio);
- Teor de frita.

Nesta etapa do estudo, as condições de processamento foram mantidas constantes. Controlou-se o teor de resíduo do engobe entre 0,5 e 1,0% em peneira ABNT #325 (44 µm) e a camada de aplicação dos engobes e do esmalte através do peso aplicado, padronizando-se 625 g/m² de

Tabela II. Composição dos engobes utilizados na primeira parte do estudo.

Matérias-primas (%)	P	F
Argila Argentina	18,0	12,0
Caulim	6,0	3,0
Bentonita	0,4	0,4
Quartzo	18,0	10,0
Feldspato sódico	19,6	36,6
Frita branca	20,0	20,0
Silicato de zircônio #500	18,0	18,0
Tetrafosfato sódico	0,4	0,4
CMC	0,2	0,2

engobe e 735 g/m² de esmalte. A queima foi realizada nas mesmas condições descritas anteriormente.

O esmalte utilizado foi sempre o mesmo, exceto quando explicitado diferentemente, e corresponde a um esmalte industrial de monoporosa constituído essencialmente por fritas e agentes suspensores. Na etapa final do trabalho avaliou-se os efeitos de algumas alterações sobre sua composição química, descritas a seguir:

- Substituição do esmalte transparente por um esmalte opaco;
- Adição de diferentes teores de frita branca sobre o esmalte padrão;
- Adição de diferentes teores de silicato de zircônio sobre o esmalte padrão.

Todos os testes realizados foram analisados quantitativamente quanto à formação e o desaparecimento da mancha d'água, através do uso de colorimetria, de acordo com os procedimentos descritos no item 2.1.

4. Resultados e Discussão

4.2. Estudo das Variáveis que Afetam a Formação da Mancha d'Água

4.2.1 Espessura da Camada de Engobe

Na Fig. 3 representam-se simultaneamente as curvas de manchamento das peças produzidas com diferentes espessuras de camada de engobe, bem como a relação estabelecida entre a intensidade da mancha formada e o peso da camada aplicada. Conforme mencionado anteriormente, as velocidades de manchamento e desaparecimento da mancha não sofreram alterações significativas entre uma composição e outra. No entanto, a máxima intensidade da mancha foi profundamente afetada pela variação da espessura da camada de engobe.

Através da Fig. 3 é possível observar que as peças produzidas a partir de camadas mais espessas de engobe apresentaram manchas menos intensas que as demais. Este resultado é um indicativo de que a espessura da camada de engobe pode ser uma variável importante para evitar a formação da mancha d'água em revestimentos porosos.

4.2.2 Composição do Engobe

Na Fig. 4 encontram-se representados os resultados referentes ao manchamento dos engobes P e F, cujas composições estão expressas na Tabela II. Nota-se que o aumento da fusibilidade proporcionado pela substituição dos componentes refratários (argila, caulim e quartzo) por feldspato sódico, de fato afeta a formação da mancha d'água, reduzindo sua intensidade. No entanto, o produto obtido com o engobe F ainda apresenta uma mancha visualmente notável, que pode ser verificada através do ΔE^* elevado (2,53) após a imersão em água.

A Tabela III mostra os resultados da análise colorimétrica

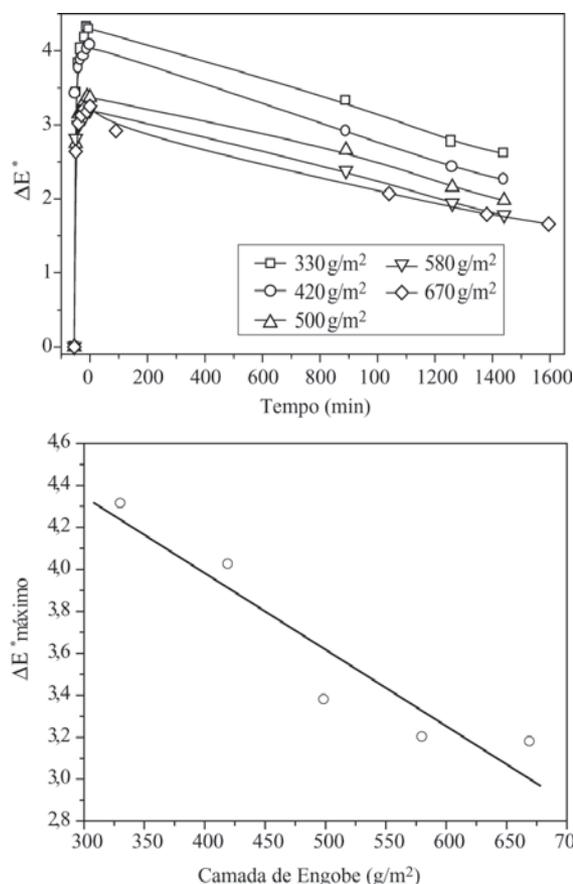


Figura 3. Efeitos da espessura da camada de engobe sobre a mancha d'água em revestimentos porosos.

das peças secas, indicando que o aumento da fusibilidade do engobe, além da redução da mancha d'água traz uma alteração da cor do produto, evidenciada pela variação observada nas coordenadas cromáticas L* e b*.

Avaliou-se também os efeitos produzidos pela substituição da argila utilizada na composição do engobe. Estes testes foram feitos com base na composição F (Tabela II) que tinha 12,0% de argila. Foram testadas quatro argilas diferentes na composição F, avaliando-se posteriormente a intensidade da mancha d'água formada nos produtos obtidos (Fig. 5) e as alterações produzidas na cor dos mesmos (Tabela IV). Nota-se que a natureza da argila utilizada traz reflexos para a cor e para o manchamento do engobe. As argilas podem afetar a porosidade da camada de engobe, tanto em função do empacotamento que conferem à composição durante a aplicação, como em razão da fusibilidade que apresentam durante a queima. Os resultados obtidos comprovam a necessidade da utilização de argilas adequadas no desenvolvimento dos engobes.

Nos testes efetuados a seguir, avaliou-se o efeito isolado da introdução ou retirada de algumas matérias-primas, sempre mantendo constante a proporção entre os demais

constituintes. Inicialmente, são apresentados os resultados obtidos a partir da adição e diminuição dos teores de zirconita da composição F. O silicato de zircônio foi utilizado em duas granulometrias diferentes – #325 e #500 – com o objetivo de também avaliar os efeitos da

Tabela III. Análise colorimétrica das composições P e F, secas, após a queima.

Composição	L*	a*	b*
Engobe P	90,4	0,51	5,18
Engobe F	89,7	0,52	4,00

Tabela IV. Efeitos de diferentes argilas sobre a cor dos engobes.

Composição	L*	a*	b*
F – Arg. Argentina	89,7	0,52	4,00
F – Arg. Paraíba	90,9	0,54	4,77
F – Arg. Suzano	91,2	0,32	4,90
F – Arg. Inglaterra	86,2	0,24	3,46

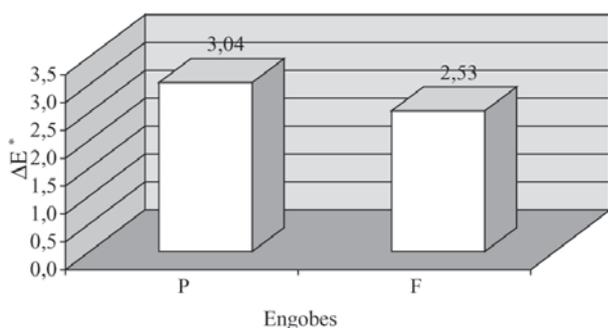


Figura 4. Intensidade da mancha d'água dos engobes P e F.

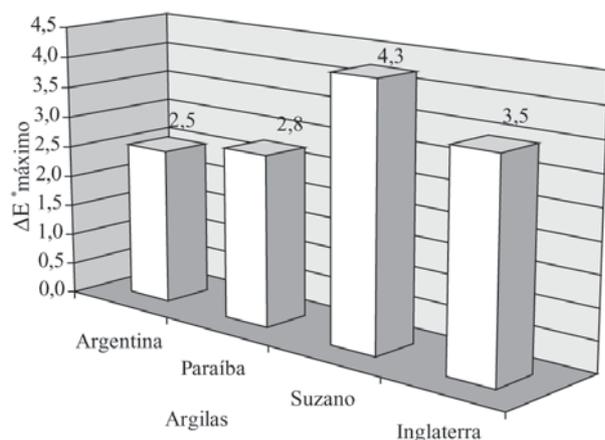


Figura 5. Efeitos de diferentes argilas sobre a intensidade da mancha d'água.

granulometria da zirconita. Mantendo a proporção das demais matérias-primas constante, variou-se o teor de silicato de zircônio #500 entre 15,0 e 31,0%. Para o silicato de zircônio #325 a variação foi menor (entre 15,0 e 25,0%) em razão dos resultados obtidos (Fig. 6 e Tabela V).

O silicato de zircônio é um componente refratário, que participa da composição dos engobes para conferir a opacidade necessária⁷. Teores exagerados de zirconita tornam o engobe exageradamente refratário e, conseqüentemente, a tendência à formação da mancha d'água aumenta. Os resultados obtidos indicam a existência de um limite para a utilização do silicato de zircônio, o qual depende de sua granulometria inicial. No caso da zirconita #325, adições inferiores a 20,0% na composição contribuíram para a redução da intensidade da mancha d'água. Acima deste teor,

Tabela V. Efeitos da granulometria e do teor de zirconita sobre a cor dos engobes.

Composição	L*	a*	b*
Engobe F	89,7	0,52	4,00
F / 15% Zirconita #325	89,2	0,47	4,42
F / 18% Zirconita #325	89,4	0,37	4,52
F / 21% Zirconita #325	87,0	1,52	4,52
F / 23% Zirconita #325	87,1	1,37	6,34
F / 25% Zirconita #325	86,5	1,44	6,31
F / 15% Zirconita #500	89,8	0,29	4,29
F / 18% Zirconita #500	89,7	0,52	4,00
F / 21% Zirconita #500	90,6	0,28	4,29
F / 23% Zirconita #500	91,0	0,27	4,49
F / 25% Zirconita #500	90,7	0,26	4,23
F / 28% Zirconita #500	91,2	0,03	4,68
F / 31% Zirconita #500	89,8	0,25	3,99

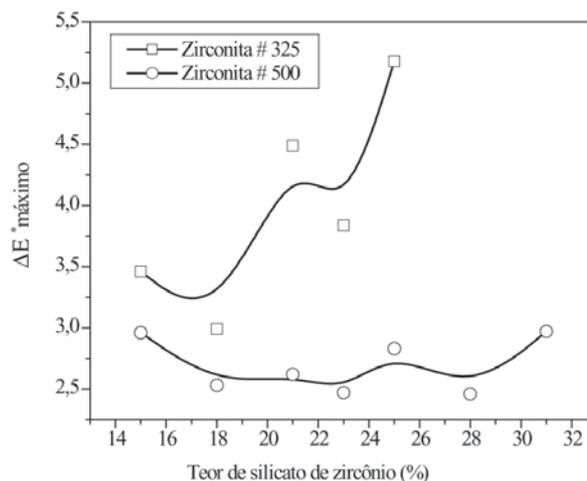


Figura 6. Efeitos da granulometria e do teor de zirconita sobre a mancha d'água.

o engobe já se torna extremamente refratário. O mesmo resultado vale para a zirconita #500, embora neste caso o limite para sua utilização seja bastante superior, em virtude da presença de partículas mais finas. Para todos os teores de zirconita testados na composição do engobe, os resultados obtidos com o silicato de zircônio #500 foram superiores ao #325. Este fato se deve ao maior poder opacificante das partículas menores e à menor refratariedade que conferem à composição. Com relação à análise colorimétrica das composições, observa-se que o silicato de zircônio #500 consegue conferir menor intensidade de mancha sem comprometer a brancura do engobe. No caso da zirconita #325, a brancura torna-se menor, em razão de contaminantes de ferro que acompanhavam a matéria-prima comercial utilizada no estudo.

Dos resultados apresentados acima, verifica-se que a opacificação não é suficiente para evitar a formação da mancha d'água. É necessário haver um compromisso entre opacidade e a fusibilidade do engobe, pois os poros presentes em sua microestrutura podem diminuir radicalmente a opacidade, quando as peças entram em contato com a água.

Para estudar a influência das matérias-primas fundentes presentes na composição, foram variou-se os teores de fritas, feldspatos e matérias-primas fontes de CaO e MgO (tal-

Tabela VI. Efeitos do teor de fritas brancas sobre a cor dos engobes.

Composição	L*	a*	b*
Engobe F	89,7	0,52	4,00
F + 3,0% Fritas brancas	88,9	0,35	3,87
F + 5,0% Fritas brancas	88,8	0,21	3,72
F + 7,0% Fritas brancas	88,3	0,51	3,71
F + 10,0% Fritas brancas	88,5	0,13	3,01
F + 13,0% Fritas brancas	88,1	0,13	2,59

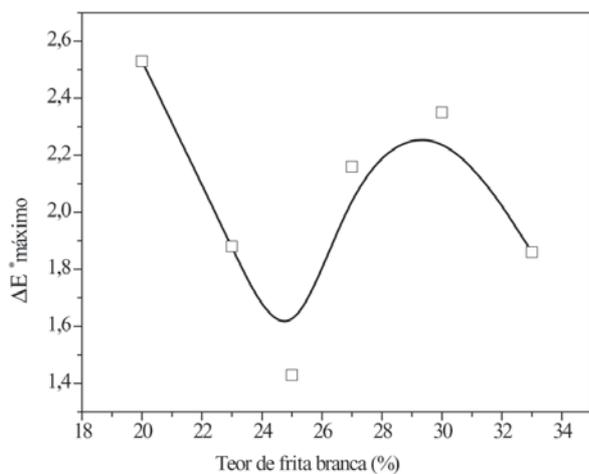


Figura 7. Efeitos do teor de fritas brancas sobre a mancha d'água.

co, diopsídio e wolastonita).

Na Fig. 7 e na Tabela VI encontram-se os resultados obtidos com a variação do teor de fritas. Todos os resultados se referem à introdução de uma fritas brancas de zircônio de alto coeficiente de dilatação e alto ponto de amolecimento. Nota-se que a adição de fritas incrementa a fusibilidade da composição de maneira vertiginosa. Bons resultados foram obtidos para adições de até 25,0% de fritas brancas no engobe. Acima deste valor, a superfície esmaltada das peças começa a se deteriorar e o excesso de fase vítrea começa a reduzir a opacidade do engobe. Simultaneamente observou-se que a presença de teores elevados de fritas promove alterações marcantes na cor do engobe, com considerável perda de brancura.

Com relação aos resultados obtidos com o aumento dos teores de feldspatos alcalinos na composição F, que já continha 36,6% de feldspato sódico (Tabela II), os resultados obtidos, tendo em vista os objetivos deste trabalho, não

Tabela VII. Efeitos do teor de feldspatos alcalinos sobre a cor dos engobes.

Composição	L*	a*	b*
Engobe F	89,7	0,52	4,00
F + 3,0% Ortoclásio	90,1	0,31	4,17
F + 5,0% Ortoclásio	90,3	0,42	4,18
F + 7,0% Ortoclásio	90,2	0,30	4,28
F + 3,0% Albita	90,0	0,41	4,01
F + 5,0% Albita	90,3	0,26	3,99
F + 7,0% Albita	90,3	0,35	4,05
F + 3,0% Espodumênio	89,0	0,35	4,03
F + 5,0% Espodumênio	89,3	0,43	4,10
F + 7,0% Espodumênio	89,0	0,51	4,33

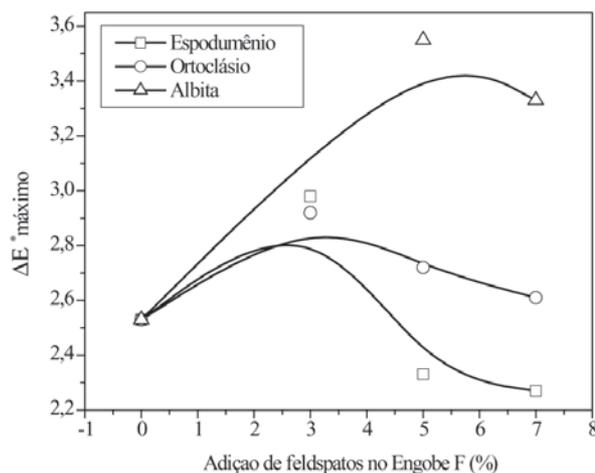


Figura 8. Efeitos do teor de feldspatos alcalinos sobre a mancha d'água.

foram bons. Os feldspatos analisados (ortoclásio, albita e espodumênio) não contribuíram para a redução do manchamento e pouco alteraram a cor do engobe F. O espodumênio se diferenciou ligeiramente dos demais por causar uma certa redução da brancura do engobe – provavelmente associada à presença de elementos cromóforos – e uma ligeira redução na máxima intensidade do manchamento quando foram adicionados teores elevados sobre a composição padrão (5,0 e 7,0%). Na Figura 8 e a Tabela VII encontram-se os resultados obtidos para os feldspatos estudados.

As matérias-primas fontes de CaO e MgO foram estudadas em virtude das composições eutéticas que podem formar quando misturadas com feldspatos alcalinos. O estudo envolveu o talco (silicato de magnésio), a wolastonita (silicato de cálcio) e o diopsídio (silicato de cálcio e

Tabela VIII. Efeitos do teor de talco, wolastonita e diopsídio sobre a cor dos engobes.

Composição	L*	a*	b*
Engobe F	89,7	0,52	4,00
F + 3,0% Talco	88,4	0,40	3,99
F + 5,0% Talco	86,5	0,23	3,28
F + 7,0% Talco	87,1	0,48	3,79
F + 10,0% Talco	88,4	0,06	4,07
F + 13,0% Talco	89,0	0,00	4,57
F + 3,0% Wolastonita	89,3	0,37	3,89
F + 5,0% Wolastonita	89,1	0,28	3,69
F + 7,0% Wolastonita	88,9	0,09	3,61
F + 3,0% Diopsídio	89,2	0,29	4,12
F + 5,0% Diopsídio	89,2	0,30	4,18
F + 7,0% Diopsídio	89,0	0,39	3,78

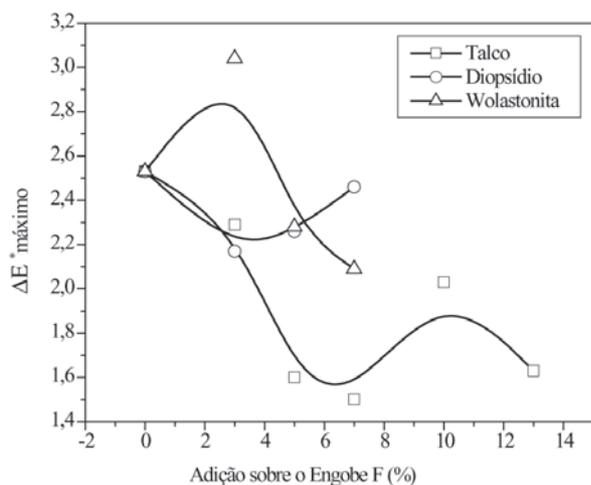


Figura 9. Efeitos do teor de talco, wolastonita e diopsídio sobre a mancha d'água.

magnésio) que apresentam baixos teores de elementos cromóforos e aportam CaO e/ou MgO. Os melhores resultados foram obtidos para a introdução de talco sobre a composição F. O talco auxilia na formação de fase vítrea, reduzindo a porosidade da camada de engobe. Neste sentido, pode ser considerado uma importante matéria-prima para o desenvolvimento de engobes impermeáveis, embora traga alguns prejuízos para a brancura da composição. A wolastonita e o diopsídio não apresentaram o resultado esperado, quando introduzidos na composição F. A Fig. 9 e a Tabela VIII expressam os resultados obtidos.

Os resultados obtidos indicaram que adições de frita branca, talco e zirconita contribuem para a redução da mancha d'água em engobes de revestimentos porosos. Para concluir os estudos sobre a composição do engobe, foram efetuadas adições simultâneas de frita, talco e zirconita sobre o engobe F, mantendo sempre a mesma proporção na adição destas três matérias-primas. Como pode-se perceber, pelos resultados apresentados na Fig. 10 e Tabela IX, a adição destas três matérias-primas realmente contribuiu para a redução da mancha d'água sem grandes prejuízos para a cor do engobe, para teores de até 15,0% (5,0%

Tabela IX. Efeitos da adição de frita, talco e zirconita sobre a cor dos engobes.

Composição	L*	a*	b*
Engobe F	89,7	0,52	4,00
F + 7,0% FTZ*	89,8	0,58	4,34
F + 12,0% FTZ*	88,7	0,69	3,69
F + 15,0% FTZ*	88,7	0,57	3,60
F + 21,0% FTZ*	84,7	0,56	3,07

*FTZ = talco+frita+zirconita #500 na proporção 1:1:1

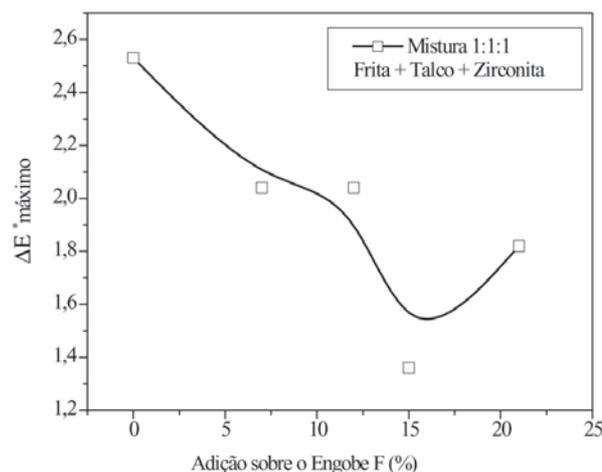


Figura 10. Efeitos do teor de frita, talco e zirconita sobre a mancha d'água.

Tabela X. Composições de engobe de melhores resultados.

Matérias-primas (%)	E1	E2	E3
Argila Argentina	10,5	11,2	11,4
Caulim	2,6	2,8	2,8
Bentonita	0,4	0,4	0,4
Quartzo	8,5	9,3	9,6
Feldspato sódico	31,5	34,0	34,8
Frita branca	22,0	18,8	23,8
Zirconita #500	20,0	17,0	17,2
Talco	4,5	6,5	-
CMC	0,2	0,2	0,2
Tetrapirofosfato-Na	0,4	0,4	0,4

Tabela XI. Características das melhores composições

Características	E1	E2	E3
L*	88,7	87,1	88,8
a*	0,57	0,48	0,21
b*	3,60	3,79	3,72
ΔE^* max	1,36	1,50	1,43
α_{60-325} ($\times 10^{-7}$ °C ⁻¹)	73,6	73,8	74,9

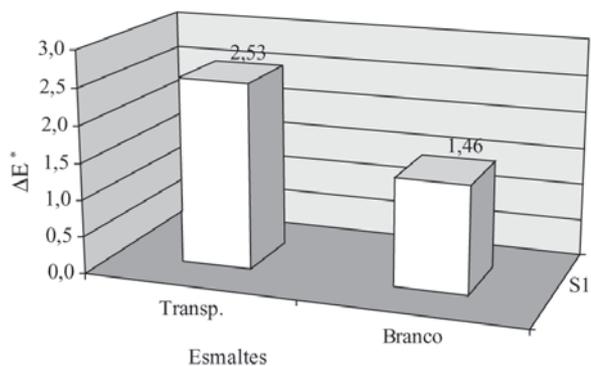
frita, 5,0% talco e 5,0% zirconita #500).

Após os inúmeros testes, foram selecionadas algumas composições de engobe que apresentaram os melhores resultados, combinando brancura, mancha d'água de máxima intensidade relativamente baixa ou imperceptível e boa textura da superfície esmaltada. Tais engobes apresentaram resultados compatíveis com o suporte e as condições de processamento utilizados. Entretanto, não se pode assegurar o sucesso destas composições para outras condições. A principal contribuição dos resultados encontra-se na identificação dos efeitos provocados por cada matéria-prima, quanto à redução ou aumento da máxima intensidade da mancha d'água. No entanto, a composição ótima deve ser desenvolvida para cada caso específico, levando-se em conta as características da massa, do esmalte e do processo de fabricação. As composições dos engobes selecionados e os resultados de sua caracterização encontram-se nas Tabelas X e XI, respectivamente.

4.2.3 Composição do Esmalte

Em determinados casos em que a composição e a espessura da camada de engobe não são capazes de evitar a formação da mancha d'água, existem algumas alternativas relacionadas à composição do esmalte que podem minimizar o problema. Neste sentido, é necessário aumentar a opacidade da camada de esmalte para que a alteração de cor apresentada pelo suporte não seja muito evidente quando observada a partir da superfície esmaltada da peça.

Na Fig. 11 e na Tabela XII encontram-se representados os resultados produzidos pela substituição de um es-

**Figura 11.** Efeitos da tipologia de esmalte sobre a intensidade da mancha d'água.**Tabela XII.** Efeitos da tipologia de sobre a cor do produto.

Composição	L*	a*	b*
Esmalte Transparente	89,7	0,52	4,00
Esmalte Branco Opaco	91,9	0,13	2,19

malte transparente por um esmalte branco opaco. Os testes foram realizados sobre a mesma composição de engobe (Engobe F) e indicam unicamente os efeitos da opacificação do esmalte. O esmalte opaco possibilitou uma considerável redução na intensidade da mancha d'água e ainda aumentou a brancura do produto obtido. Desta forma, é possível dizer que a utilização de esmaltes opacos pode ser empregada com sucesso para a minimização da mancha d'água, desde que compatíveis com o design desejado.

Por fim, visando avaliar as possibilidades de redução da intensidade da mancha d'água em produtos que fazem uso de esmaltes transparentes, verificou-se a possibilidade de aumentar ligeiramente a opacidade dos mesmos através de introduções de silicato de zircônio e frita branca opaca sobre a composição do esmalte transparente. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela XIII e Fig. 12, indicando os efeitos produzidos sobre a cor do produto e a máxima intensidade da mancha d'água. Verifica-se que a introdução de silicato de zircônio em granulometria fina na composição do esmalte é bastante mais efetivo para a contenção da mancha d'água. No entanto, adições exageradas reduzem demasiadamente a fusibilidade do esmalte e aumentam sua opacidade, podendo impedir a aplicação dos elementos decorativos sob o esmalte.

5. Conclusões

Os resultados obtidos indicaram que o fenômeno mancha d'água se desenvolve preferencialmente nos revestimentos cerâmicos de elevada porosidade e a maneira mais

Tabela XIII. Efeitos do teor de zirconita e frita branca sobre a cor dos engobes.

Composição	L*	a*	b*
Esmalte Transparente (ET)	89,7	0,52	4,00
ET + 3,0% Frita branca	89,4	0,51	4,08
ET + 5,0% Frita branca	89,9	0,58	4,29
ET + 7,0% Frita branca	89,8	0,54	4,25
ET + 3,0% Zirconita #500	90,4	0,51	4,00
ET + 5,0% Zirconita #500	90,5	0,43	3,67
ET + 7,0% Zirconita #500	91,0	0,36	3,63

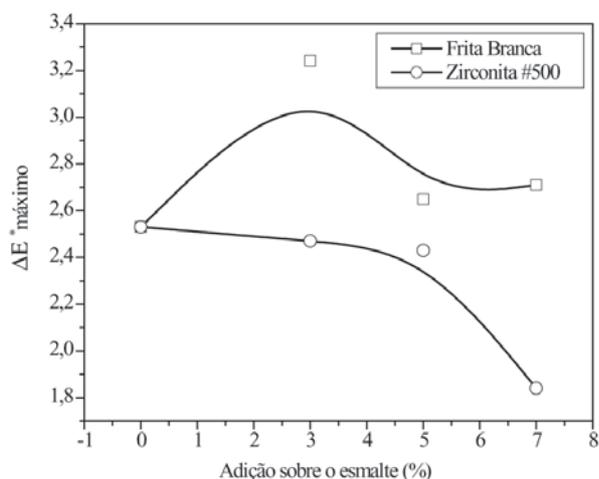


Figura 12. Efeitos do teor de zirconita e frita branca sobre a mancha d'água

eficaz para minimiza-lo é através de ajustes da composição do engobe. O uso de técnicas colorimétricas para a quantificação da mancha d'água permite uma maior precisão e sensibilidade na análise dos resultados.

Para evitar a formação da mancha d'água é fundamental que a camada de engobe apresente elevada opacidade. Neste sentido, a presença de silicato de zircônio em elevados teores, bem como a utilização de camadas de engobe mais espessas são medidas que se mostraram eficazes. Por outro lado, se a camada de engobe se apresentar demasia-

damente porosa, a opacidade pode ser comprometida quando ocorre a absorção de água por parte da peça. Para isso, é fundamental que o engobe apresente elevada fusibilidade, a fim de conferir a menor porosidade possível no produto após a queima.

Os testes realizados indicaram que os teores de frita, talco e feldspatos exercem grande influência sobre a fusibilidade do engobe. Além disso, adições exageradas de silicato de zircônio prejudicam a fusibilidade do engobe, apesar de garantir sua opacidade. Até mesmo as argilas devem ser selecionadas com critério, pois afetam a porosidade da camada de engobe, e conseqüentemente aumentam a possibilidade de manifestação da mancha d'água, assim como a cor dos mesmos.

Ajustes na composição do esmalte também podem contribuir para minimizar o problema. A utilização de esmaltes brancos de zircônio ou pequenas adições de zirconita sobre esmaltes transparentes também contribuem para a minimização da intensidade da mancha d'água.

Referências Bibliográficas

1. Elchiades, F.G.; Romachelli, J.C.; Boschi, A.O. "A Mancha d'água em revestimentos cerâmicos: contribuição para o desenvolvimento de um método de medida", *Cerâmica Industrial*, 5 (4) 21 – 25, 2000.
2. Tozi, N. "Smalti Ceramici" Grupo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., 1992.
3. Boraschi, E.; Cunha, L.J.V.; Vivona, D. *Engobes: Características e aplicações* Cerâmica Industrial, 1 (1), 31-33, 1996.
4. Parmelee, C.W. "Ceramic Glazes" Third Edition, CBI Publishing Company, USA, 1973.
5. Eppler, R.A.; Eppler, D.R. "Glazes and Glass Coatings", The American Ceramic Society, USA, 2000.
6. Wong, C.W.; Tan, H.C.; Kum, L.M. "Reverse staining. Problem of glazed tiles – Singapore Experience" Workshop on the latest International Standards 7 Local Problems on Ceramic Tiles, Singapore, 1995.
7. Moreno, A.; Bou, E.; Cabrera, M.J.; Querada, P. "Mecanismo de opacificación del silicato de circonio em los engobes cerámicos" V Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico, Pos.29-31, Castellón, España, 1998.