

Considerações Técnicas sobre Produtos de Revestimento Porcelânico e seus Processos de Manufatura. Parte I

Enrique Sánchez

Instituto de Tecnología Cerámica (ITC)

Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas

Universidad Jaume I. - Castellón, Espanha

e-mail: sanchez@itc.uji.es

Resumo: Este artigo procura, primeiramente, esclarecer, a partir de um ponto de vista técnico, a terminologia utilizada para definir diferentes tipos de produtos correntemente incluídos sob o termo revestimento porcelânico. Para isso, é necessária uma breve revisão sobre a evolução histórica do produto, desde o seu surgimento até os dias de hoje.

A segunda parte analisa a performance do produto (força e rigidez mecânica, resistência a manchas, brancura e desenvolvimento da cor e resistência ao congelamento) e discute como ela pode ser adquirida por meio de uma microestrutura apropriada do revestimento queimado. Nota-se, também, que o controle rígido das matérias-primas, das variáveis do processo e da microestrutura a verde é também necessário para a obtenção de tais propriedades. Por outro lado, origens e soluções para alguns dos problemas associados à manufatura do revestimento porcelânico são examinados, como a falta de compressibilidade do pó de prensagem, segregação das misturas de pós coloridos e dificuldade para polimento.

Finalmente, tendo em vista a tendência, nos últimos anos, dos revestimentos porcelânicos em reproduzir perfeitamente pedras naturais, é delineado um possível futuro baseado em *P + D + I* (*Pesquisa + Desenvolvimento + Inovação*) em relação ao design do produto e à tecnologia de manufatura.

Palavras-chaves: *revestimento porcelânico, manufatura*

1. Introdução

A produção de revestimento porcelânico tem presenciado um crescimento considerável nos últimos cinco anos, em parte graças ao crescimento paralelo da indústria de revestimento cerâmico em todo o mundo, mas especialmente graças ao esforço significativo dos fabricantes de maquinaria e dos produtores de fritas e esmaltes em diversificar a decoração de um produto que originalmente não era esmaltado.

De acordo com os últimos dados disponíveis¹, a produção italiana de revestimento porcelânico em 2000 duplicou em relação à de 1995. A previsão para 2001 indica que a produção italiana de revestimento porcelânico, sendo que a Itália é o maior fabricante do mundo de revestimento porcelânico, atendendo a 50% do mercado, poderá

alcançar 40% da produção total de revestimento cerâmico produzido no país, o equivalente a quase 300 Mm². Este crescimento espetacular é em grande parte resultado do poderoso aumento de revestimentos porcelânicos esmaltados no mercado, um produto que poderia facilmente exceder 60% da produção total italiana de revestimento porcelânico em 2001.

Se analisarmos a evolução do setor espanhol¹, a situação é um pouco diferente porque, embora o crescimento seja constante, ele não tem a magnitude do crescimento experimentado pelo setor italiano, ainda que a capacidade de produção instalada de pó atomizado sugira um potencial crescimento nos próximos anos. No momento, na Espanha, o revestimento porcelânico contabiliza apenas 6% da produção total de revestimento cerâmico. O setor

espanhol parece estar esperando a evolução comercial do produto antes de desenvolver uma produção auto-sustentada.

Independente das diferenças entre os dois maiores produtores de revestimento porcelânico, a realidade é que hoje esforços notáveis em pesquisa estão sendo dedicados a esse produto, relativos não só à inovação de materiais, mas também relativos ao processo de manufatura, demonstrando claramente a importância atual e também seu futuro promissor.

Este artigo visa, por um lado, revisar a evolução histórica do produto, desde a sua origem até a situação atual, uma vez que é freqüentemente observável na literatura que o revestimento porcelânico parece ser um produto que dificilmente tem alguma tradição histórica, com apenas alguns anos de existência. Como veremos, ao olhar para trás, sua origem data de tempos muito mais remotos.

Em segundo lugar, procura-se lançar alguma luz à terminologia confusa e ambígua relacionada ao revestimento porcelânico em geral, e ao qualificador “porcelânico” em particular. Isso se dá sem dúvida graças ao enorme dinamismo do produto, com mudanças incessantes no processo de produção e nas técnicas de decoração. Será discutido, em relação a tal terminologia, a adequação ou inadequação de certos qualificadores usados para identificar certos tipos de revestimentos cerâmicos normalmente tratados pelo termo revestimento porcelânico.

Em seguida será analisada a relação entre microestrutura e performance do revestimento porcelânico, em particular em relação às propriedades mecânicas, resistência a manchas, brancura e desenvolvimento da cor. Alguns dos problemas associados ao processo de manufatura serão também discutidos, como a falta de compressibilidade do pó, separação e segregação dos aglomerados durante a movimentação, e a dificuldade de polimento.

Finalmente, um possível futuro baseado em P + D + I em relação à inovação do produto e à tecnologia de manufatura serão delineados e, como as tendências de mercados mostram, planejados para adquirir aumento e cada vez mais variedades de reprodução de pedras naturais.

2. Evolução Histórica do Revestimento Porcelânico

Por falta de uma definição mais precisa, para a discussão abaixo podemos definir revestimento porcelânico como um revestimento cerâmico impermeável (isto é, sem nenhuma ou quase sem nenhuma porosidade aparente), esmaltado ou não, branco ou colorido por meio de adição de pigmentos na composição inicial.

Baseando-nos nessa definição, podemos encontrar certos precursores históricos do revestimento cerâmico que possuem grandes similaridades com o produto hoje conhecido correntemente por revestimento porcelânico.

A primeira linha evolucionária nos leva à Inglaterra no meio do século XIX. Especificamente por volta de 1850-1860, a companhia inglesa Minton, produtora de “encáusticas” ou revestimentos incrustados, introduziu o “dust pressing” para produzir produtos baseados em uma patente francesa, rapidamente substituindo a conformação plástica por prensagem. No entanto, o produto era manufaturado em baixa temperatura, e por isso a sua porosidade era grande^{2,3}.

Ao mesmo tempo, outra firma inglesa, Maw and Company, a qual era especializada em mosaicos, começou a manufaturar tesselas, também utilizando “dust pressing”, mas neste caso com baixa porosidade (absorção de água abaixo de 3%), tendo, para isso, a temperatura de queima aumentada. O material era também colorido na massa, utilizando óxidos coloridos. Esse produto deve ser considerado como um dos precursores do revestimento porcelânico atual. Esta linha de produto foi adotada por outros fabricantes de prestígio da Inglaterra, como a Pilkington, e muito depois, pela Johnson Tiles, entre outros.

A filosofia deste produto foi adaptada por um empresário de Reus, Miguel Nolla y Bruixet, que em 1860 fundou a fábrica Mosaicos Nolla, S.A, em Meliana (Valencia)²⁻⁵. O processo de manufatura incorporava a tecnologia inglesa para manufaturar tesselas de baixa porosidade e com peças coloridas. O comprimento de seus lados não passava de 7,5 cm, sendo os mais comuns aqueles com 5 × 5 cm. A produção era enorme, contendo centenas de trabalhadores. Indícios atuais dos mosaicos de Nolla são abundantes, especialmente no centro (Novo Distrito) da cidade de Valencia (Fig. 1). No entanto, o produto foi instalado em muitas partes do mundo, já que era a única produtora de um material com tais características. Por exemplo, o mosaico Nolla é também encontrado no Kremlin, na Praça Vermelha de Moscou.

O declínio da companhia começou no fim do século XIX, quando o pavimento hidráulico foi desenvolvido, o qual era muito mais barato embora com performance mais baixa do que a das tesselas. Ainda assim, a companhia manteve-se em atividade até 1960.

Em um estudo recente, Botella *et al.*⁶ caracterizaram sete tesselas da Mosaicos Nolla, selecionadas do museu de cerâmica de Manises. Esses pesquisadores concluíram que esse é um produto feito a partir de composições de natureza caulínica com abundância de quartzo livre. Nas amostras coloridas, o teor de óxido de ferro é abundante, assim como o de óxido de manganês. Além disso, os testes tecnológicos indicaram que esse é um piso altamente sinterizado, o que resulta em alta densidade e escassa porosidade aparente (absorção de água por volta de 2-3%). A composição inicial era quase exclusivamente formulada com caulins arenosos (*siliceous kaolins*), como aqueles beneficiados nas cidades ao noroeste de Valencia, como Lliria, Benaguacil ou Sot de Chera.



Figura 1. Exemplo de pavimento Mosaico Nolla em uma casa do Novo Distrito da cidade de Valencia.

O segundo precursor histórico do revestimento porcelânico está relacionado ao “clinker” alemão. O termo “clinker” tem a sua origem no som “clink” que se ouve ao bater no produto que foi queimado até ser sinterizado, e vem da palavra holandesa “klinken”. Em geral, um “clinker” é um tijolo feito de argilas mais ou menos fundidas que se densificam durante a queima com ou sem aditivos, e é queimada até estar totalmente sinterizada, isto é, sem porosidade aparente. Na prática, no entanto, a absorção de água do produto raramente era menor do que 2%. A produção de “clinker” iniciou-se na Holanda na segunda metade do século XVIII e rapidamente espalhou-se pela Alemanha⁸. Os “clinkers” eram usados em fundações e em paredes interiores e exteriores que estavam submetidas a altas pressões, ou por servirem de sustentação a colunas ou por necessitarem de qualquer resistência contra agentes agressivos (físicos ou químicos) e pressões mecânicas.

Da segunda e terceira décadas do século XIX em diante, produtos para construção tinham alta demanda, em particular graças à poderosa indústria química alemã em expansão. Tal necessidade, em conjunto com a tecnologia já existente de manufatura de “clinker”, resultou no aparecimento de um tipo de revestimento conhecido como clinker ou clinker fino, tipicamente produzido por extrusão e geralmente não esmaltado, com absorção de água abaixo de 3% (embora sempre excedendo 1%), com peças com 24 cm de comprimento. Esse produto deve ser considerado o segundo precursor do revestimento cerâmico.

Mais tarde, na Itália, depois da Segunda Guerra Mundial, o produto começou a ser copiado. Tornou-se mais fino, era conformado por prensagem, com massa colorida e feito em tamanhos 10 × 10 cm. No entanto, o produto era utilizado na indústria, raramente nos domicílios. Alguns exemplos de fabricantes deste produto são companhias que localizadas fora do distrito de Sassuolo, como a Cerâmica Vaccari (Genova) ou a Cerâmica Appiani (Treviso). Essa situação foi mantida até aproximadamente o início dos anos 70⁹.

O produto apareceu no fim dos anos 70 no distrito de Sassuolo, feito por alguns produtores como Casalgrande Padana, Nórdica, Mirage, Flaviker e Graniti Fiandre, o qual viu um potencial sucesso comercial no produto, num período em que as companhias estavam rapidamente mudando a produção de massa vermelha para massa branca, com a instalação de linhas de monoqueima em suas plantas. Esse foi o sinal de um grande avanço tecnológico no setor, com a introdução de fornos a rolos. A prensagem foi otimizada (prensas hidráulicas), o produto foi polido e a variedade de produtos aumentada. O revestimento porcelânico moderno nascia na Europa.

O produto apareceu na Espanha bem mais recentemente, depois de dez anos de manufatura na Itália. Especificamente, em 1988, a Pamesa iniciou a produção de revestimento porcelânico, seguida pela Porcelanatto em 1989 e, na década de 90, pelas outras companhias.

3. Terminologia

Já mencionamos que o revestimento cerâmico atual adquiriu sua fisionomia (tamanho, espessura, acabamento da superfície por polimento, etc.) na Itália nos anos 70. De fato, foi quando, coincidentemente com o nascimento do produto, o termo grês porcelânico foi cunhado.

No entanto, durante esses mais de 25 anos de existência, o produto sofreu uma transformação espetacular, provavelmente sendo a mais significativa a relacionada à decoração de sua superfície, isto é, o surgimento de revestimento porcelânico esmaltado nos últimos cinco anos. Desde então, o produto tem apresentado grande dinamismo, com novas técnicas de decoração surgindo continuamente. Tais modificações na tecnologia do produto tornam necessária a invenção constante de termos para identificar essas variações do produto. O problema tem origem no fato de que os termos são cunhados a partir de um ponto de vista puramente comercial, sem reflexão necessária ou rigor técnico, o que pode facilmente gerar confusões e, em última instância, má interpretação.

Portanto, nestes últimos anos, muitos termos têm surgido rapidamente, como revestimento porcelânico “técnico” para referir ao revestimento porcelânico não esmaltado (como se o processo para esmaltar não envolvesse dificuldades técnicas), revestimento porcelânico “vermelho”^[10], para indicar que a peça do produto foi feita com argila

com grande teor de óxido de ferro, e que por isso possui uma cor vermelho fogo e mais recentemente, revestimento porcelânico “semi-técnico”^[11] para definir, embora de forma não precisa, o produto que, por várias razões, não alcança os níveis de performance do revestimento porcelânico “técnico”.

Neste ponto, tendo em vista a confusão evidente, parece conveniente revisar o termo original e suas possíveis implicações. O termo espanhol para revestimento porcelânico, “gres porcelánico”, é formado pelo substantivo grês (*stoneware*) qualificado pelo adjetivo porcelânico. O Dicionário de Cerâmicas do reconhecido *Institute of Materials of London* fornece uma boa definição para ambas as palavras.

O dicionário define o grês como qualquer produto esmaltado “o qual, embora denso, impermeável e resistente o suficiente para resistir a arranhões com uma ponta de aço, difere-se da porcelana por ser mais opaco e, geralmente, parcialmente vitrificado. Ele pode ser vítreo ou semi-vítreo”. Por outro lado, “porcelânico”, referente às qualidades da porcelana, refere-se a um produto cerâmico totalmente vitrificado, sendo impermeável (mesmo sem esmalte), branco ou artificialmente colorido, translúcido (exceto quando é muito grosso) e ressonante. No Reino Unido, o termo é definido com base na composição, indicando que a mistura utilizada é do tipo feldspática (feldspathic type) (caulim – quartzo – feldspato). Outras fontes de literatura estão de acordo com as definições anteriores^{7,13}.

Como pode ser observado, o adjetivo “porcelânico” basicamente qualifica três aspectos da definição “grês”: total ausência de porosidade (pelo menos aparente), o que diz respeito a um produto impermeável, de cor branca quando queimado ou colorido artificialmente, e feito a partir de uma composição baseada em uma mistura de três componentes (caulim – quartzo – feldspato).

Como resultado, podemos definir “grês porcelânico” como sendo um revestimento cerâmico impermeável, totalmente vitrificado, esmaltado ou não, cuja peça queimada é branca ou artificialmente colorida, e feita a partir de uma mistura de caulim (ou argilas cauliníticas), quartzo e feldspato. Na prática, essa definição deve ser compatível com a classificação ISO padrão para revestimentos cerâmicos, que define que a qualificação de totalmente vitrificado pode ser entendida como tendo a absorção de água abaixo de 0,5%.

Portanto, tendo estabelecido a base de definição do produto, precisamos agora interpretar os usos correntes utilizados do termo qualificador “porcelânico”. Assim, falta ao termo “revestimento porcelânico técnico” rigor e lógica (e o mesmo para “revestimento porcelânico semi-técnico”), uma vez que não há nenhum tipo de relação entre ser “não-técnico” e ser esmaltado. Em qualquer situação, parece ser apropriado identificar se o revestimento

porcelânico é esmaltado ou não (como acontece com qualquer tipo de revestimento), uma vez que a definição de “grês” e de “porcelânico” indica que o produto pode ser como pode não ser esmaltado.

Em relação ao revestimento porcelânico “vermelho” (formulado inteiramente com argilas vermelhas espanholas), sem qualquer crítica em relação à qualidade do produto de ter porosidade muito baixa, podemos também dizer que o termo porcelânico não deveria ser aplicado, já que este não é um produto queimado branco, colorido pela adição de pigmentos, e não é feito com a composição básica da porcelana, mencionada previamente. Grês vermelho com baixa ou muito baixa absorção de água seria, provavelmente, um termo mais apropriado.

Desta forma, tendo em vista a manutenção do prestígio do produto em seu progresso no mercado mundial, faz-se necessário tentar manter a precisão terminológica ao mesmo tempo em que se mantêm as características de performance associadas à definição do produto (características de performance serão discutidas abaixo). Somente assim poderemos estar aptos a transmitir e manter a identidade do produto sem deterioração de sua imagem e qualidade.

4. Manufatura do Revestimento Porcelânico: um Processo Cerâmico Avançado

A Fig. 2 ilustra esquematicamente o processo de manufatura do revestimento porcelânico. A manufatura de um produto com alta performance, como é o caso do revestimento porcelânico, por meio do controle microestrutural rigoroso, requer alta qualidade da matéria-prima e um processo de produção altamente tecnológico. Essas características estão mais próximas dos processos de produção de cerâmicas *high-tech* do que daqueles para manufaturar produtos cerâmicos tradicionais.

Os requisitos referentes ao produto são os seguintes: alto grau de brancura, bom desenvolvimento da cor, alta resistência mecânica (e rigidez) e alta resistência a manchas e ao congelamento.

A obtenção desses objetivos está basicamente relacionada à produção da microestrutura apropriada no revestimento queimado. Embora esse aspecto vá ser tratado com mais detalhes abaixo, para começar podemos dizer que a microestrutura deve ser caracterizada por ser livre ou praticamente livre de porosidade aparente, com a mínima porosidade fechada, com pequenos poros perfeitamente isolados (10 µm ou menor)¹⁴. A fração sólida, que consiste de uma matriz vítrea, deve conter material para reforço suficiente (fase cristalina) para aumentar as propriedades da matriz. Finalmente, a relação entre a fase vítrea e a fase cristalina também afeta consideravelmente as características estéticas do produto, como a brancura e o desenvolvimento da cor.

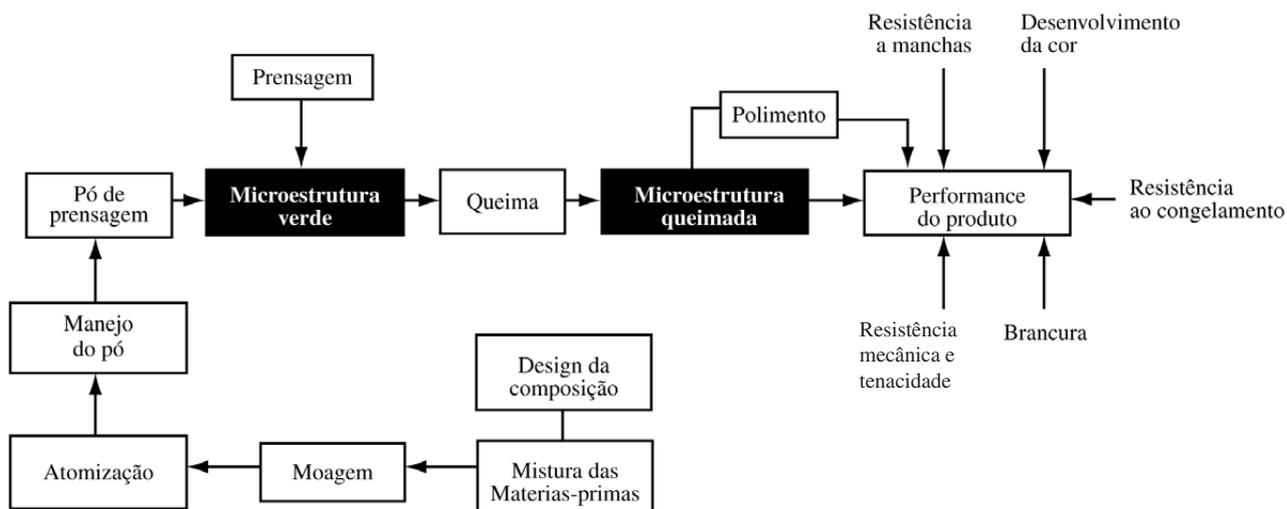


Figura 2. Esquema do processo de fabricação do revestimento porcelânico e relação entre os estágios do processo, microestrutura do revestimento e propriedades do produto.

Não seria possível adquirir essa microestrutura queimada sem a produção prévia de uma microestrutura no revestimento formado. Junto com essa condição, a seleção das variáveis de queima é um aspecto fundamental envolvido na aquisição desse objetivo. Durante a queima, entre outras transformações, ocorre a densificação do revestimento, que no caso do revestimento porcelânico ocorre por meio de um mecanismo de sinterização através de fases líquidas^{15,16}. Nesse mecanismo, a viscosidade das fases líquidas tem um papel decisivo na determinação da taxa de densificação do processo, da dissolução da fase cristalina e da devitrificação (devitrification) de novas fases.

Uma microestrutura adequada no revestimento verde refere-se a um revestimento cuja porosidade consiste de poros de pequeno tamanho com distribuição de tamanho relativamente estreita. Além disso, essa microestrutura não deve conter grânulos deformados ou não completamente quebrados, já que isso resultaria em descontinuidades e heterogeneidades que diminuiriam a performance, não somente do revestimento formado, mas também do produto final^{14,17}. Produzir essa microestrutura verde depende da seleção de certas matérias-primas de alta qualidade, sem impurezas, o que se dá por meio de um controle rigoroso de moagem e da operação de atomização para produzir grânulos apropriados, e finalmente, um programa de prensagem que permita reproduzir essa microestrutura em todo o revestimento, independentemente do seu tamanho, e em todos os revestimentos formados.

4.1 Design de Composição Inicial como uma Função dos Requisitos do Produto

A Fig. 3 apresenta um diagrama de fluxo do critério de

formulação a ser considerado no design de uma composição do revestimento não-esmaltado (os requisitos para uma peça com revestimento porcelânico esmaltado são mais simples).

Como pode ser observado, a performance do produto somente pode ser adquirida por meio do design do material que consiste de uma matriz vítrea que assegura a redução da porosidade em um ciclo de queima rápida com temperaturas relativamente baixas, utilizando um agente de reforço de natureza cristalina que reduza a fragilidade da matriz vítrea. A cerâmica oferece infinitas possibilidades para o design de materiais feitos com as características mencionadas. Uma das mais acessíveis e econômicas combinações é a baseada no sistema ternário $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O}$, sendo M_2O um óxido alcalino fundente, exatamente como aqueles fornecidos por feldspatos sódicos ou potássicos. Na prática, prefere-se, mais freqüentemente, a incorporação de feldspatos sódicos por sua baixa temperatura de fusão.

Por outro lado, a conformação do revestimento por meio de prensagem requer contribuição suficiente de partículas coloidais, para promover empacotamento e coesão (efeito ligante) das partículas maiores, com contribuição principalmente de materiais não-plásticos. Na prática, essas partículas coloidais são introduzidas na forma de argilas caulínicas com baixos teores de óxido de ferro e caulins.

Em algumas ocasiões, visando favorecer a formação de misturas eutéicas com baixa temperatura de fusão, são adicionados alguns compostos óxidos alcalinoterrosos (CaO e MgO), como calcita, dolomita, talco e wolastonita.

Esse tipo de composição permite o tratamento térmico a temperaturas moderadas (por volta de 1200 °C), para produzir um material feito com uma matriz vítrea com-

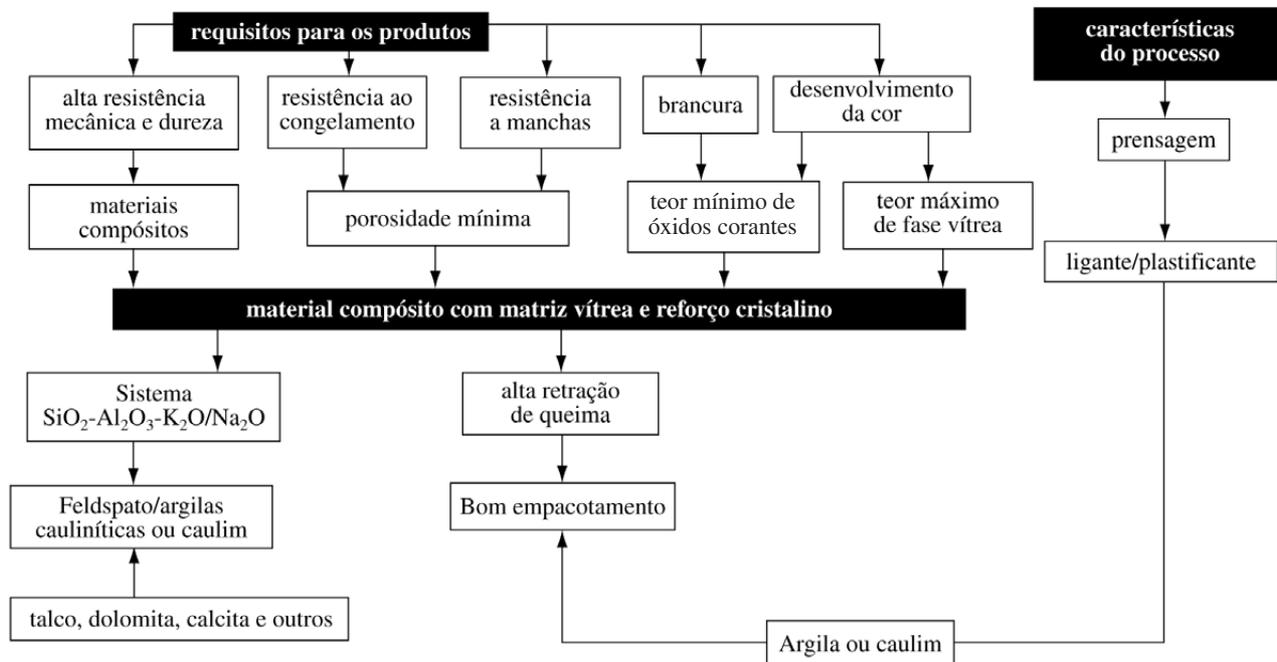


Figura 3. Diagrama de operações do design da composição de um revestimento porcelânico.

posta de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$, sílica abundante (quartzo) não dissolvida, e a cristalização de pequenas proporções de mulita (Fig. 4).

Portanto, em geral, composições do revestimento porcelânico são formuladas com base em um coeficiente 1:1 de material plástico (argila caulinítica ou caulim) e de material não-plástico (principalmente feldspato sódico, feldspato sódico-potássico e quartzo). As principais diferenças entre as composições para manufaturar revestimento porcelânico não-esmaltado e esmaltado é a presença exclusiva de argilas importadas (por causa do baixo teor de impurezas e maior de plasticidade) e a possibilidade de introdução do caulim no primeiro caso. Além disso, matérias-primas não-plásticas (feldspato e quartzo) utilizadas nos produtos não-esmaltados são de maior qualidade (menor teor de impurezas), para proporcionar maior grau de brancura, bom desenvolvimento da cor e porosidade final mínima.

4.2 Relação entre a Microestrutura do Revestimento Porcelânico a Verde e Queimado

A densificação do revestimento porcelânico ocorre por meio de um mecanismo de sinterização com presença de fases líquidas. Como descrito na literatura [15, 16], ao aumentar a temperatura de queima, a porosidade diminui e ocorre o crescimento do tamanho dos poros como resultado da eliminação progressiva dos poros menores. Em temperaturas mais altas, a proporção da fase líquida aumenta

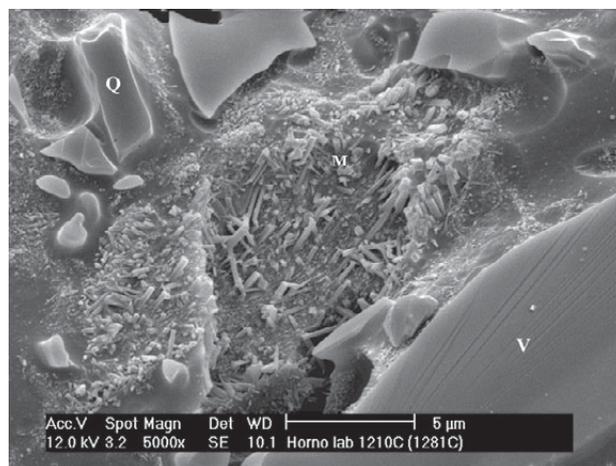


Figura 4. Superfície de fratura atacada com ácido de um revestimento porcelânico industrial queimado a 1210 °C. Pode-se ver a matriz vítrea (V), o quartzo não dissolvido (Q) e cristais de mulita (M).

enquanto a viscosidade diminui, impossibilitando a remoção dos poros com tamanhos maiores. Com o avanço da sinterização, o sistema de poros inicialmente comunicante perde conexão, e a porosidade fechada começa a se formar.

Em temperaturas mais altas, a porosidade aparente desaparece e a evolução da microestrutura porosa precisa ser

observada por polimento de seções transversais das peças. A Fig. 5 mostra que por volta de 1200 °C, o aumento da temperatura reduz a porosidade do revestimento, alcançando a densificação máxima (T_{max}), que, neste caso, se dá mais ou menos a 1220 °C. Um aumento subsequente da temperatura faz com que a viscosidade efetiva do revestimento diminua, tornando-o mais deformável, enquanto a pressão do gás nos poros excede a pressão capilar, causando a expansão do revestimento. A melhor temperatura possível para este tipo de produto é, de fato, a temperatura de densificação máxima (T_{max}), e a composição inicial deve ser de tal modo que essa temperatura exceda aquela na qual a porosidade aparente desaparece. Do contrário, o produto queimado pode conter poros abertos, como no caso de pavimentos de grês nos quais argilas vermelhas são utilizadas como matérias-primas¹⁸.

4.2.1 Efeito da distribuição do tamanho da partícula nos pós atomizados (DTP)

Na literatura, é analisado o efeito da composição do revestimento porcelânico DTP no processo de sinterização e na característica microestrutural das peças queimadas. Para isso, Orts *et al.*¹⁶ comparam o comportamento, durante a queima, de quatro composições de revestimentos porcelânicos moídos várias vezes para obter diferentes teores de resíduo. Esses pesquisadores concluíram que, com as mesmas variáveis de pressão, com uma fração maior de partículas grandes na composição (resíduos maiores a 40 μm ou graus menores de moagem), menos peças porosas são produzidas, mas estas contêm poros maiores. Por outro lado, com moagens mais vigorosas (menores resíduos a 40 μm), peças mais porosas são produzidas, mas com poros menores. Esses resultados estão de acordo com a literatura¹⁹ e confirmam que o tamanho da partícula está diretamente relacionado com o tamanho do poro no empacotamento a verde.

A aparência da microestrutura porosa em revestimentos queimados na temperatura de densificação máxima

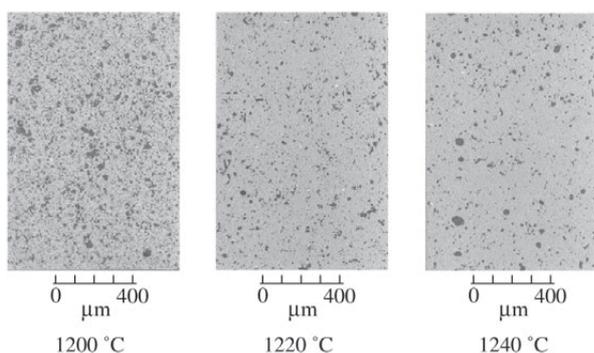


Figura 5. Superfície polida de revestimentos porcelânicos feitos a partir de uma composição padrão.

(T_{max}), e depois polidos, feitos a partir das quatro composições anteriormente mencionadas, é mostrada na Fig. 6. A figura inclui também o resíduo do moinho a 40 μm (R), temperatura de densificação máxima (T_{max}) e porosidade final (ϵ). Pode ser observado que quando o resíduo a 40 μm aumenta (grau de moagem diminui), mais peças porosas são produzidas, com poros maiores. Essas descobertas confirmam que o crescimento do tamanho dos poros que ocorre durante a sinterização depende do tamanho dos poros no revestimento verde, sendo que a porosidade final no revestimento queimado dependerá mais do tamanho dos poros no revestimento verde do que do volume de poros.

4.2.2 Efeito das variáveis de pressão

O efeito das variáveis de prensagem (teor de pressão e umidade) na microestrutura do revestimento porcelânico verde tem sido descrito na literatura por diversos autores^{17,20}. A Fig. 7 busca sumarizar esse efeito por meio da representação gráfica do diâmetro médio dos poros de revestimentos porcelânicos conformados sob diferentes pres-

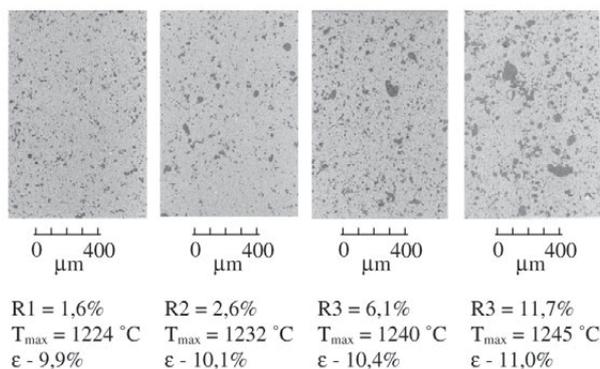


Figura 6. Seções transversais de peças queimadas a T_{max} , feitas a partir de composições de revestimento porcelânico com diferentes resíduos de moagem (R1 a R4).

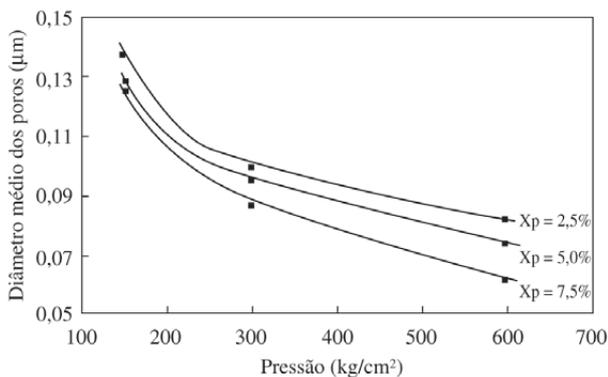


Figura 7. Efeito das variáveis de prensagem (pressão e teor de umidade do pó) sobre o tamanho médio dos poros do revestimento porcelânico.

sões de prensagem utilizando pós atomizados com três diferentes teores de umidade. Pode ser observado que o aumento da pressão de prensagem e o teor de umidade do pó diminui o tamanho médio do poro, o que facilita o processo de sinterização subsequente. De certo modo, em relação à microestrutura do revestimento verde, o efeito do aumento da pressão do pó e/ou do teor de umidade é similar ao da diminuição do tamanho de partícula, descrito na seção anterior.

Deste modo, o aumento da pressão de prensagem facilita a densificação do revestimento, uma vez que ela aumenta a energia que contribui para a deformação e quebra dos aglomerados. O aumento do teor de umidade gera maior compressibilidade do pó por meio da diminuição do aglomerado que libera pressão e reduz as forças de fricção entre as partículas^{21,22}.

4.3 Relação entre a Microestrutura do Revestimento Porcelânico Queimado e Certas Propriedades

4.3.1 Força e resistência mecânica

O revestimento porcelânico é um material com alta resistência mecânica no âmbito dos revestimentos cerâmicos, graças, em boa parte, a sua natureza vitro-cerâmica. A deficiência no material resulta em seu rompimento, o qual pode ser delineado por uma fratura mecânica linear. A abordagem de Irwin é um dos modelos mais utilizados para determinar a resistência mecânica de materiais frágeis²³:

$$\sigma_R = \frac{1}{Y} \frac{K_{IC}}{\sqrt{a_c}}$$

- Em que σ_R é a resistência mecânica, Y é o fator geométrico que depende da forma como é aplicada a carga e da geometria do revestimento, e, por último, a_c representa o tamanho crítico do defeito, isto é, o tamanho do poro com a qual a fratura do material ocorre. Como essa equação demonstra, para fazer o design de um material cerâmico com alta força mecânica, é necessário produzir uma boa rigidez e rigoroso controle da microestrutura (tamanho dos poros) do produto.
- A melhoria das propriedades mecânicas do revestimento porcelânico é um tema com crescente interesse na literatura^{24,25}. Recentemente, alguns autores têm dado ao papel da fase cristalina residual (quartzo) a responsabilidade pelo fortalecimento da estrutura do material. Leonelli *et al.*²⁴ postulam, baseados na similaridade entre a microestrutura do revestimento porcelânico com a da porcelana, que na resistência mecânica do revestimento porcelânico há dois mecanismos envolvidos que contribuem para o aumento da rigidez. Em primeiro lugar, os cristais de quart-

zo provêm resistência à propagação da greta por meio da formação de microtrincas. Esse mecanismo é facilmente visível na microestrutura de um revestimento indentado, assim como uma ramificação da trinca na área onde esta encontra-se com os grãos de quartzo (Fig. 8b).

Em um trabalho recente²⁶, é enfatizado o papel da mulita no reforço da matriz vítrea do revestimento porcelânico. O estudo indica que o aumento do teor de caulim (ou de argilas caulíníficas) na composição inicial proporciona o aumento da proporção de mulita nas peças queimadas, o que resulta em um aumento importante (quase 40%) da resistência mecânica. No entanto, o efeito de reforço alcança seu pico quando o teor de caulim é de aproximadamente 40% (14% de mulita), e depois disso diminui. A presença desse valor máximo, muito comum em outras composições cerâmicas²⁷, baseia-se na existência de dois efeitos simultâneos, mas opostos, como mostra a Fig. 9. Assim, o aumento do teor de mulita aumenta a tenacidade (K_{IC}), enquanto que a população e o tamanho de

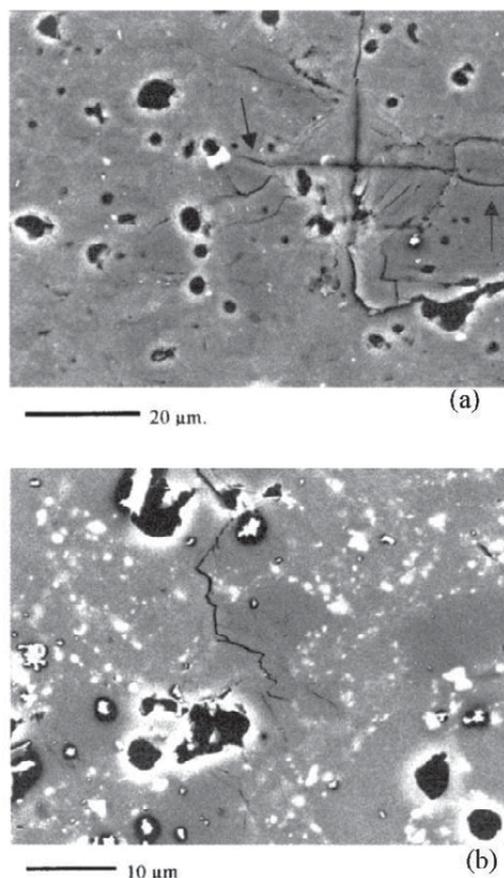


Figura 8. Mecanismos de fortalecimento dos grãos de quartzo residual nos revestimentos porcelânicos: a) pela formação de microtrincas e b) pelo desvio da trinca (Fonte: ref. 24).

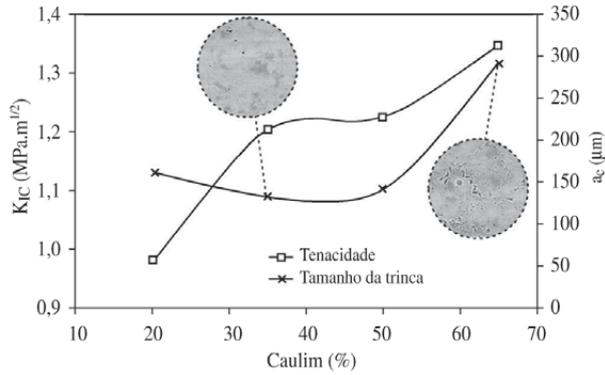


Figura 9. Variação da tenacidade (K_{IC}) e do tamanho crítico da trinca (a_c) no revestimento porcelânico queimado como uma função do teor de caulim na composição inicial.

trincas microestruturais (a_c), associada à presença da fase cristalina da matriz vítrea, também aumentam simultaneamente. Este último efeito pode ser observado nas micrografias incluídas na Fig. 9, correspondentes às peças feitas com composições contendo 35% e 65% de caulim (12,1% e 25% de mulita).

4.3.2 Resistência ao manchamento

Para analisar a relação entre revestimentos com textura porosa e resistência ao manchamento, a Fig. 10 representa graficamente a variação da limpabilidade e da retenção de manchas com a temperatura de queima de revestimentos feitos com a composição padrão de revestimentos porcelânicos. Essa propriedade foi avaliada por meio de colorimetria. Desta forma, a resistência ao manchamento (retenção de manchas) foi determinada com base na mudança de cor (DE) da superfície do revestimento porcelânico polido o qual foi manchado e então limpo com um pano úmido. Para avaliar a limpabilidade, as mesmas peças manchadas foram imediatamente limpas em um aparato mecânico (utilizando agentes de limpeza convencionais), determinando o DE entre a superfície original e a superfície depois do processo de limpeza.

O fundo da Fig. 10 mostra a microestrutura de peças polidas queimadas a $T < T_{max}$ (temperatura máxima de densificação), $T = T_{max}$ e $T > T_{max}$. Pode-se observar que a retenção de manchas diminui conforme a temperatura de queima diminui, com um mínimo em T_{max} . Essa diminuição se dá em decorrência da redução da porosidade do revestimento, enquanto o aumento encontrado em $T > T_{max}$ é decorrente do inchaço no revestimento causado pela pressão dos gases presos nos poros, como indicado previamente.

Em relação à limpabilidade, o DE diminui (limpabilidade aumenta) até alcançar a T_{max} e permanece constante em temperaturas mais altas, no âmbito estudado. O

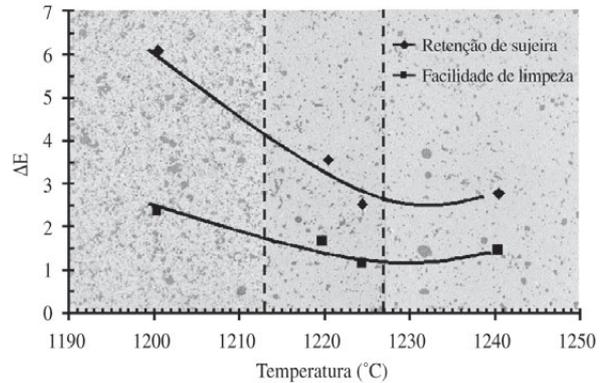


Figura 10. Composição padrão de revestimento porcelânico. Variação da retenção de sujeira e limpabilidade com relação à temperatura de queima nas peças.

fato do DE não aumentar acima da T_{max} se dá porque quando o revestimento expande, a porosidade aumenta por meio do aumento no tamanho dos poros e não no número de poros, e é mais fácil remover um material que entrou em poros grandes do que aquele que entrou em poros menores.

4.3.3 Brancura

A brancura do produto queimado depende em grande parte da composição inicial das matérias-primas. A Fig. 11 mostra que a redução da quantidade de Fe_2O_3 e TiO_2 na composição do revestimento porcelânico padrão aumenta o grau de brancura no produto queimado (coordenada L^* aumenta e coordenada b^* diminui). A figura também mostra que a área de temperatura de trabalho do revestimento porcelânico (marcada com um círculo) praticamente coincide com a brancura mínima do produto como um resultado do efeito corante do óxido de ferro introduzido na fase vítrea que está surgindo. De acordo com Zhou e Weissman²⁸, a incorporação de ferro na fase vítrea é a causa principal da perda de brancura na porcelana, uma vez que com um determinado teor de óxido de ferro na composição, a mulita, que deveria acomodar a mesma quantidade de ferro que a fase vítrea, não demonstra a mesma mudança de cor que a fase vítrea.

Com o mesmo teor de impurezas cromóforas, a brancura final do produto depende da natureza e proporção das fases desenvolvidas durante a queima. Recentemente, Sánchez *et al.* [26] confirmaram a existência de uma grande correlação entre brancura (coordenada L^*), o grau de amarelo (coordenada b^*) e a quantidade de fases cristalinas no produto queimado (quartzo + mulita), sendo que a brancura aumenta (L^* aumenta) e o tom amarelado diminui (b^* diminui) com o aumento do teor total de fases cristalinas (Fig. 12).

Esses resultados acentuam o efeito opacificante das

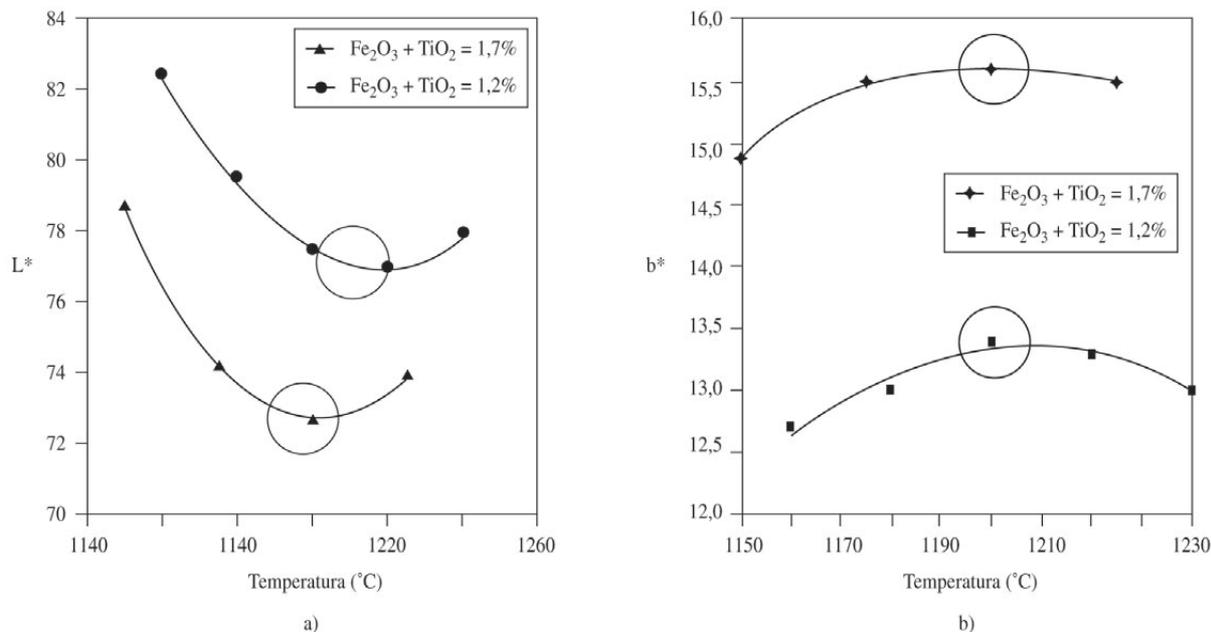


Figura 11. Variação das coordenadas L* (a) e b* (b) com a temperatura para duas composições de revestimentos porcelânicos com dois teores diferentes de impurezas corantes Fe₂O₃ e TiO₂.

fases cristalinas presentes na matriz vítrea. Embora a diferença no índice de refração entre a mulita (1,67) e o quartzo (1,54) em relação à fase vítrea (por volta de 1,62) seja pequena, a presença de cristais de ambos os componentes na fase vítrea é o mecanismo principal de opacificação. Por outro lado, graças ao baixo teor de elementos cromóforos (ferro e titânio) presentes nessas fases cristalinas, essa opacificação aumenta a brancura do revestimento (L* aumenta e b* diminui). O efeito opacificante da mulita devitrificada é maior que a do quartzo residual porque o tamanho de suas partículas é bem menor.

4.3.4 Desenvolvimento da cor

Como a brancura, o desenvolvimento da cor nos produtos coloridos depende, como alguns autores indicam²⁹, das impurezas cromóforas contidas nas matérias-primas. A diminuição da proporção deste tipo de impureza geralmente acarreta em melhor desenvolvimento da cor. No entanto, a força corante está também relacionada ao teor da fase vítrea no revestimento queimado e mesmo à natureza desta fase vítrea.

Assim, em geral, o aumento da proporção da fase vítrea incentiva o desenvolvimento da cor, uma vez que ela reduz o efeito opacificante da fase cristalina. Para verificar esse fato, foi analisado o efeito de quatro ingredientes básicos da composição do revestimento porcelânico pa-

drão (caulim, quartzo, feldspato sódico e feldspato potássico) no desenvolvimento da cor. Para isso, foram utilizadas matérias-primas praticamente sem impurezas. Três pigmentos industriais foram escolhidos: preto, azul e vermelho. Para uma apresentação concisa, somente os resultados encontrados com o pigmento preto foram incluídos neste artigo. A Fig. 13 representa graficamente a variação da coordenada cromática L* dos revestimentos porcelânicos em relação a quantidade de cada matéria-prima da composição, para as quais foi adicionada uma quantidade padrão de pigmento preto.

É possível observar que o caulim, por favorecer a formação de mulita, e o quartzo, dada a sua escassa solubilidade na fusão, reduz a intensidade do aumento da cor (aumenta a coordenada L*), como resultado do efeito opacificante (brancura) descrito na seção anterior. Em contraste, ao aumentar o teor de feldspato, a liberação de corante aumenta notavelmente (L* diminui). Não apareceram diferenças notáveis em relação à natureza do feldspato (sódico ou potássico), provavelmente porque as peças foram queimadas em temperatura máxima de vitrificação, o que envolve o uso de diferentes temperaturas para cada caso, mas impossibilita a produção da mesma viscosidade no vidro desenvolvido durante a sinterização. Resultados similares foram encontrados com os outros dois pigmentos (azul e vermelho).