

Desenvolvimento de uma Metodologia para o Acompanhamento da Evolução do Amadurecimento de Engobes Durante a Queima

Geocris R. dos Santos^{a,b}, Fábio G. Melchades^{a,b}, Anselmo O. Boschi^{ja,b*}

^aLaboratório de Revestimentos Cerâmicos – LaRC,
Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa,
Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, Km 235,
13565-905 São Carlos - SP

^bPrograma de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSCar
*e-mail: daob@ufscar.br

Resumo: Praticamente todos os revestimentos cerâmicos esmaltados possuem uma camada de engobe intermediária esmalte e o suporte. A principal função do engobe é “esconder” a cor do suporte, porém o mesmo influencia fortemente outras características fundamentais dos revestimentos, tais como a planaridade e a própria qualidade do esmalte. Portanto, é fundamental assegurar que o engobe escolhido seja compatível com as demais camadas, esmalte e suporte, e as condições de queima. Nesse sentido, entretanto, não há na literatura nenhum método que permita avaliar quantitativamente essa compatibilidade. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver metodologias que possam minimizar essa deficiência, utilizando dois métodos desenvolvidos no LaRC para acompanhar o “amadurecimento” do engobe durante a queima. Os resultados obtidos mostram que os resultados fornecidos pelos dois métodos são bastante semelhantes, muito embora o método que utiliza a avaliação colorimétrica, por apresentar condições mais próximas à realidade industrial, é o mais recomendado.

Palavras-chave: engobe, refratariedade, amadurecimento, análise colorimétrica.

1. Introdução

Muito embora praticamente todos os revestimentos cerâmicos esmaltados utilizem uma camada de engobe entre as camadas de esmalte e o suporte, há poucas referências a ele na literatura especializada.

A principal função do engobe é “esconder” a cor do suporte, permitindo assim a utilização de matérias-primas mais baratas e abundantes na composição do suporte^{1,2,3}. O engobe, entretanto tem outras funções como, por exemplo, encobrir imperfeições da superfície do suporte, impedir que os elementos cromóforos presentes no suporte “contaminem” a cor do esmalte, etc. O engobe também afeta a planaridade⁷ das peças e a qualidade da superfície esmaltada⁴.

Para que o engobe possa desempenhar sua função é fundamental que seu desenvolvimento (“amadurecimento”) durante a queima seja compatível com o das outras duas camadas - esmalte e suporte. Nesse sentido, como o esmalte, o engobe deve permanecer permeável nas temperaturas em que ocorre a liberação de gases provenientes das reações ocorridas no suporte. Além disso, os engobes e esmaltes devem ser compatíveis com o suporte e as condições de queima, caso contrário a qualidade da superfície esmaltada pode ser prejudicada.

Por outro lado, quando se utilizam composições de engobes muito refratárias para as condições de queima do produto, a interação do engobe com o esmalte e o suporte cerâmico é reduzida. Nestes casos, o produto torna-se susceptível a apresentar o deslocamento do esmalte ou mesmo o lascamento do engobe/esmalte quando cortado, em virtude da formação de interfaces de baixa coesão entre as camadas constituintes. Uma outra característica fortemente dependente do engobe é a chamada “mancha d’água”. Como demonstrado em trabalho anterior⁸, a tendência ao aparecimento da “mancha d’água” está intimamente associado à permeabilidade e opacidade do engobe no produto final.

Portanto, para a caracterização de engobes é importante dispor de uma metodologia que permita acompanhar o “amadurecimento” do mesmo durante a queima, de forma a assegurar a liberação dos

gases provenientes do suporte, assim como a porosidade e opacidade ao final da queima.

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver uma metodologia que permita mensurar essas características - o “amadurecimento” durante a queima, a porosidade e opacidade após a queima.

O desenvolvimento de uma metodologia eficaz para a quantificação da fusibilidade de engobes para revestimentos cerâmicos pode ser uma ferramenta extremamente eficaz para o desenvolvimento de formulações de engobes, bem como para se efetuar ajustes sobre composições preexistentes.

2. Engobes

Os engobes são constituídos por misturas de matérias-primas⁵ plásticas tais como: argilas⁹, caulim, bentonita; e não-plásticas dentre as quais se destacam fritas, talco, dolomita, silicato de zircônio⁶, quartzo e feldspato. Também podemos classificar as matérias-primas fundentes como fundentes primários, no caso das fritas que possuem ponto de amolecimento abaixo de 800 °C e aceleram o desenvolvimento de fases vítreas, e fundentes secundários no caso das misturas entre feldspatos, talco e dolomita, que formam fases vítreas em temperaturas mais elevadas⁸. As características mais relevantes de um engobe são: cor, opacidade⁶, plasticidade, dilatação térmica e fusibilidade³.

A fusibilidade⁷ dos engobes influencia diretamente a capacidade de eliminação dos gases provenientes do suporte, afeta a tendência à mancha d’água⁸, assim como a coesão da camada de engobe com o suporte e o esmalte. Na prática industrial, é comum a utilização de engobes refratários por causa da sua cor mais branca e custos mais acessíveis. Entretanto, engobes demasiadamente refratários favorecem o aparecimento da “mancha d’água” e aumentam a tendência ao lascamento/deslocamento do esmalte.

Por outro lado, engobes muito fundentes geralmente são mais acinzentados e reagem muito fortemente com o suporte e esmalte, o que pode prejudicar a qualidade da superfície do produto acabado. O “aspecto” acinzentado destes engobes está relacionado com a formação de grandes volumes de fases vítreas durante a queima, diminuindo sua porosidade, reduzindo a opacidade e comprometendo assim a capacidade do mesmo “esconder” a cor do suporte.

3. Metodologia

Segundo a literatura, o engobe deve apresentar comportamento intermediário entre o suporte e o esmalte. Na prática, o que se observa, é que ele geralmente apresenta comportamento mais próximo do suporte. Desta forma, não tem sentido avaliar a fusibilidade de engobes através de análises dilatométricas, com a indicação das temperaturas de transição vítrea e de amolecimento, como se faz com os esmaltes. Tais temperaturas são características típicas de materiais vítreos e, tendo em vista que os engobes se assemelham muito mais ao suporte do que com aos esmaltes, não podem ser utilizadas para a avaliação da fusibilidade dos engobes.

Sendo assim, o “amadurecimento” dos engobes durante a queima poderia ser caracterizado de forma similar à utilizada para massas do suporte, ou seja, através das curvas de gresificação¹⁰.

3.1. Curvas de gresificação: Método 1

Confecciona-se, por prensagem, pequenos cilindros com os engobes contendo aproximadamente 1 g de engobe com dimensões em torno de 1,35 cm de diâmetro e 0,35 cm de altura (Figura 1). A seguir esses cilindros são queimados em diferentes temperaturas, empregando-se ciclos rápidos de queima para a posterior avaliação da retração linear de queima (RLq) e absorção de água (AA).

As curvas de gresificação têm sido utilizadas no LaRC já há algum tempo com bons resultados, permitindo comparar o “amadurecimento” de diferentes engobes durante a queima. Entretanto, por menor que seja a espessura dos cilindros prensados (espessura em torno de 0,35 cm), na prática ela é sempre consideravelmente maior do que a espessura da camada de engobe (da ordem de 100-150 µm), como mostra a Figura 2. Esta diferença pode afetar os resultados, fazendo com que eles não reproduzam exatamente o que ocorre nas condições industriais de fabricação dos revestimentos cerâmicos. Por essa razão, os resultados dessa caracterização devem sempre ser utilizados apenas em avaliações comparativas do método 1.

3.2. Avaliação colorimétrica em distintas temperaturas: Método 2

Em vista das limitações desta metodologia, foi desenvolvido um outro método baseado na avaliação da variação da perda de opacidade dos engobes à medida que os mesmos “amadurecem” durante a queima. Inicialmente o engobe é consideravelmente opaco, por causa da

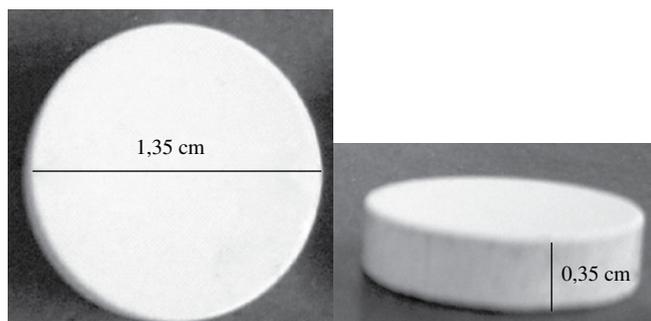


Figura 1. Corpos de prova de engobes utilizados para o ensaio de gresificação.

sua elevada porosidade. Com o aumento da temperatura de queima, a porosidade é reduzida progressivamente devido à fusão de parte da composição do engobe. A redução da porosidade e o surgimento de volumes consideráveis de fases vítreas que apresentam índices de refração mais próximos em relação aos índices de refração das fases cristalinas refratárias presentes nos engobes, reduzem o poder de opacificação dos engobes e permitem que a coloração escura do suporte possa ser visualizada com maior facilidade a partir da superfície esmaltada. Assim sendo, o Método 2 é baseado na medida, através de um colorímetro ou espectrofotômetro (Figura 3), da variação da

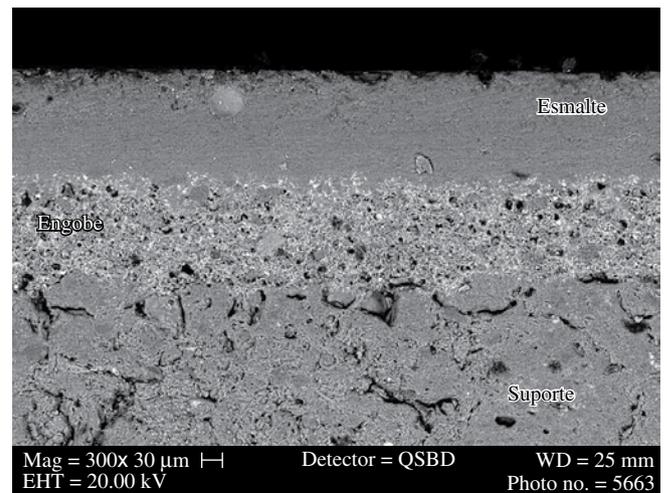


Figura 2. Imagem ilustrativa, obtida através microscopia eletrônica de varredura (MEV), de um revestimento cerâmico com visualização das camadas que o compõem.



Figura 3. Imagens ilustrativas de um colorímetro ou espectrofotômetro de reflectância.

cor durante a queima de uma camada de engobe aplicada por binil (Figura 4) sobre um suporte.

A suspensão de engobe é aplicada sobre um suporte cru através de um binil (Figura 5), reproduzindo da melhor maneira possível a espessura da camada de engobe praticada industrialmente. As peças são então queimadas em um forno de ciclo rápido em distintas temperaturas. Avalia-se, por colorimetria a coordenada colorimétrica L*, que indica o grau de “brancura” da superfície engobada. A escala dessa medida varia de 0 (zero) a 100, que correspondem ao preto absoluto e ao branco absoluto, respectivamente.

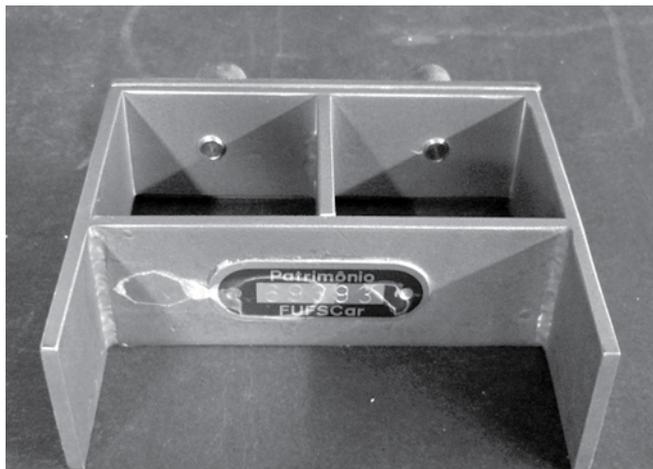


Figura 4. Imagem ilustrativa de um binil.

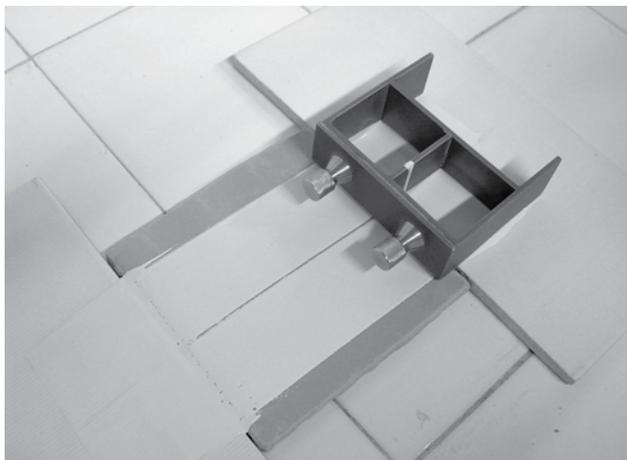
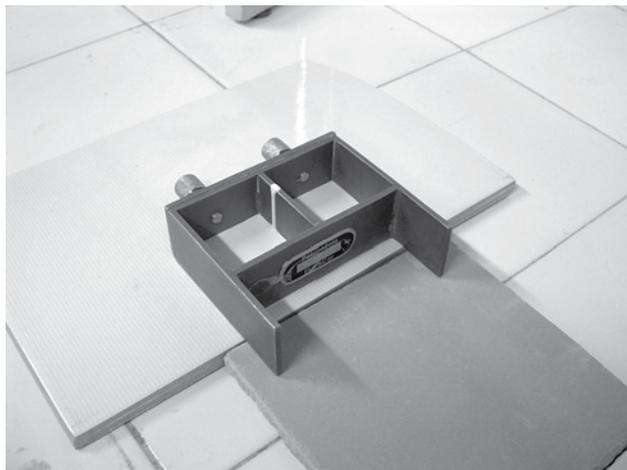


Figura 5. Aplicação de engobe em suporte cru através de binil.

4. Análise Comparativa das Metodologias

Para avaliar comparativamente os dois métodos propostos, foram formulados quatro engobes com fusibilidades bastante distintas (Tabela 1). Os engobes F1 e F2 são engobes formulados de forma a apresentar fusibilidade pronunciada, sendo que no engobe F2 a fusibilidade é dada especialmente pelo elevado conteúdo de fritas (fundentes primários), ao passo que no engobe F1 a fusibilidade é dada especialmente pelos fundentes secundários (feldspato e talco).

As formulações R e P são composições típicas de engobes refratários, cabendo destacar que o engobe P é uma composição isenta de fritas, desenvolvida especialmente para porcelanatos esmaltados, onde a temperatura de queima é consideravelmente mais elevada do que as temperaturas utilizadas para a fabricação de revestimentos semi-porosos.

O “amadurecimento” das composições de engobes descritas na Tabela 1 foram avaliadas pelos dois métodos (Método 1 e Método 2) apresentados anteriormente.

A partir das formulações propostas, as moagens foram feitas em moinho “periquito” com adição de água de 33 e 0,3% de TPF (defloculante Tripolifosfato de Sódio), de modo a obter resíduo entre 2 e 5% na peneira ABNT #325 (abertura de 45 µm). Em seguida, foram padronizadas as densidades das suspensões para 1,80 g/mL e realizadas as aplicações por binil sobre suportes crus industriais, de modo a avaliar o Método 2. O restante das suspensões foi seco em estufa elétrica a 110 °C para confecção dos corpos de prova para a avaliação do Método 1.

Os suportes industriais engobados foram submetidos à queima rápida em forno MAITEC, com ciclos de queima da ordem de 30 minutos, com temperaturas máximas variando de 1020 a 1160 °C. Após a queima a coordenada cromática L* foi avaliada por colorimetria, nas diversas temperaturas, utilizando o espectrofotômetro Konica Minolta.

As suspensões secas em estufa foram desagregadas até passagem completa em peneira ABNT #45 (abertura de 350 µm) e granuladas com 8,0% de umidade. Foram prensados 25 corpos de prova (com as dimensões descritas na Figura 1) de cada composição, com compacidades similares, avaliando previamente a densidade real das composições para determinar a pressão de prensagem mais indicada.

Em seguida, os corpos de prova foram queimados, em ciclos de queima rápida em forno MAITEC (ciclos de queima da ordem de 30 minutos) com temperaturas finais variando de 1080 a 1160 °C, em quatro diferentes temperaturas para a obtenção das curvas de gresificação. Além disso, foram obtidos os valores para perda de massa ao fogo, porosidade aparente e densidade aparente após a queima.

4.1. Fusibilidade dos engobes: Método 1

Os resultados obtidos para os corpos de prova prensados antes e após a queima estão expostos nas Tabelas 2 e 3. As curvas de absor-

Tabela 1. Formulações propostas de engobes.

Matérias-primas	F1 (%)	F2 (%)	R (%)	P (%)
Argila	11,0	11,0	20,0	15,0
Bentonita	0,5	0,5	0,5	0,5
Quartzo	25,0	25,0	25,0	25,0
Feldspato	31,0	24,5	20,0	35,0
Silicato de zircônio	6,0	6,0	10,0	6,0
Frita A	18,5	15,0	15,0	-
Frita B	-	15,0	-	-
Talco	8,0	3,0	-	5,0
Agalmatolito	-	-	9,5	-
Dióxido	-	-	-	13,5

ção de água e retração linear de queima em função da temperatura para as diversas formulações de engobes estão apresentadas nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

Através dos resultados obtidos nas curvas de absorção de água (AA) e retração linear de queima (RLq) em função da temperatura, nota-se que a formulação F2 (formulação com maior teor de fritas) se mostrou mais fundente em relação às demais, conforme era esperado. As fritas são fundentes primários, que apresentam baixo ponto de amolecimento e conferem alta fusibilidade às composições de engobes. O mesmo acontece com a formulação F1, que apresenta fusibilidade ligeiramente inferior à composição F2, porém “amadurece” em temperaturas notavelmente inferiores que as composições R e P. A presença de uma maior proporção de fundentes secundários em detrimento de fundentes primários na composição F1 em relação à composição F2 justifica sua fusibilidade ligeiramente inferior.

Já os resultados das formulações R e P foram bastante semelhantes entre si. A formulação P se mostrou a mais refratária dentre as demais por possuir em sua composição somente fundentes secundários.

4.2. Fusibilidade dos engobes: Método 2

Os resultados obtidos do parâmetro L*, medidos por colorimetria, para os suportes industriais submetidos a várias temperaturas de queima conforme procedimentos descritos anteriormente, estão expostos na Tabela 4 e apresentados graficamente na Figura 8.

Pela Tabela 3 e Figura 8, nota-se que as formulações F2 e P são a mais fundente e refratária, respectivamente, pois a variação da “brancura” foi maior para F2 por possuir maiores teores de fundentes primários e assim, maior formação fases vítreas, conferindo menor porosidade em temperaturas mais baixas. A formulação P, por sua vez, somente apresentou as mesmas variações no parâmetro L* em

Tabela 2. Caracterização dos corpos de prova antes da queima.

Engobe	Pressão de compactação (kgf/cm ²)	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade real (g/cm ³)	Compacidade
F1	300,75	1,90 ± 0,01	2,7363	0,69
F2	300,75	1,87 ± 0,01	2,7285	0,69
R	300,75	1,92 ± 0,01	2,7605	0,70
P	300,75	1,93 ± 0,02	2,8049	0,69

Tabela 3. Valores obtidos de propriedades físicas para as formulações de engobe após a queima.

Engobe	Temperatura (°C)	PF (%)	RLq (%)	AA (%)	PA (%)	Densidade (g/cm ³)
F1	1140	2,35 ± 0,08	5,3 ± 0,2	1,9 ± 0,3	4,3 ± 0,6	1,89 ± 0,04
	1120	2,1 ± 0,1	1,0 ± 0,3	13,5 ± 0,7	26,5 ± 1,2	1,96 ± 0,02
	1100	2,14 ± 0,06	0,67 ± 0,07	14,8 ± 0,4	28,6 ± 0,6	1,926 ± 0,009
	1080	2,16 ± 0,04	0,49 ± 0,09	15,36 ± 0,07	29,3 ± 0,1	1,911 ± 0,004
F2	1140	2,2 ± 0,1	3,9 ± 0,4	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,2	1,74 ± 0,02
	1120	2,14 ± 0,06	2,5 ± 0,3	9,4 ± 0,9	19 ± 2	2,07 ± 0,03
	1100	2,15 ± 0,09	1,3 ± 0,2	13,2 ± 0,7	26 ± 1	1,95 ± 0,02
	1080	2,2 ± 0,1	0,91 ± 0,05	14,8 ± 0,2	28,3 ± 0,3	1,914 ± 0,008
R	1160	3,11 ± 0,07	5,7 ± 0,2	3,4 ± 0,5	8 ± 1	2,29 ± 0,01
	1140	3,1 ± 0,1	3,3 ± 0,2	8,9 ± 0,4	18,7 ± 0,7	2,10 ± 0,01
	1120	3,08 ± 0,05	0,67 ± 0,07	15,7 ± 0,2	29,9 ± 0,2	1,912 ± 0,007
	1080	3,09 ± 0,05	0,41 ± 0,04	16,2 ± 0,2	30,7 ± 0,4	1,90 ± 0,01
P	1160	2,96 ± 0,08	5,6 ± 0,2	5,2 ± 0,6	12 ± 1	2,26 ± 0,02
	1140	2,90 ± 0,05	3,9 ± 0,2	9,2 ± 0,3	19,6 ± 0,6	2,132 ± 0,009
	1120	2,9 ± 0,1	0,3 ± 0,1	16,0 ± 0,2	30,6 ± 0,4	1,91 ± 0,02
	1080	2,87 ± 0,04	0,04 ± 0,01	16,6 ± 0,3	31,4 ± 0,5	1,89 ± 0,01

temperaturas consideravelmente mais altas. Sua composição isenta de fritas justifica os resultados obtidos.

De acordo com os resultados obtidos observa-se que as curvas colorimétricas das formulações se comportam de maneira muito

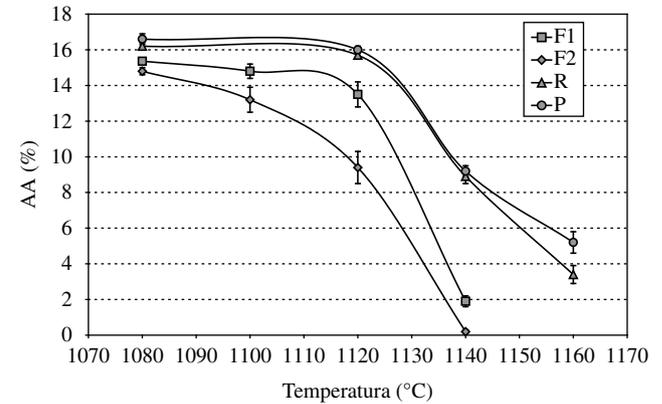


Figura 6. Curva de absorção de água em função da temperatura para as formulações de engobes avaliadas.

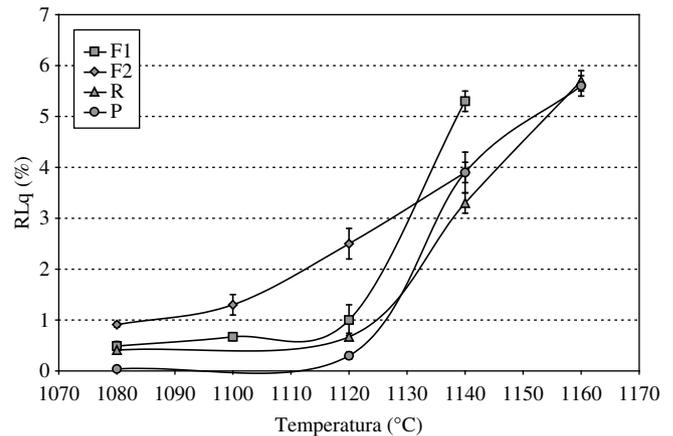


Figura 7. Curva de retração linear de queima em função da temperatura para as formulações de engobes avaliadas.

semelhante aos resultados obtidos através das curvas de absorção de água em função da temperatura de queima, o que mostra a aplicabilidade de ambos os métodos (curva de gresificação e avaliação colorimétrica) para caracterização da fusibilidade dos engobes e acompanhamento do “amadurecimento” dos mesmos durante a queima. A Figura 9 contribui para essa avaliação, indicando a correlação existente entre as medidas realizada pelos dois métodos para os quatro engobes avaliados.

5. Comentários Finais

Os dois métodos apresentados são eficazes para a avaliação da fusibilidade de engobes, pois em ambos as curvas apresentaram os mesmos comportamentos. Porém vale ressaltar que por menor que seja o corpo de prova a ser utilizado no Método 1, a espessura do corpo de prova é muito maior (da ordem de 3500 μm) quanto comparada com a camada de engobe aplicada em um revestimento cerâmico (da ordem de 150 μm).

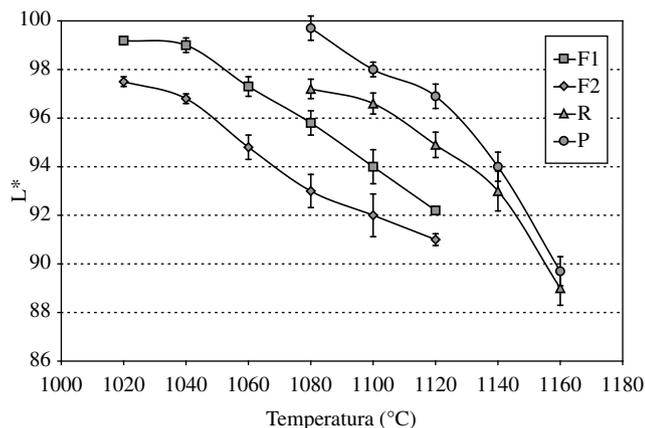


Figura 8. Variação da coordenada cromática L* em função da temperatura de queima.

Tabela 4. Valores obtidos para o parâmetro L*.

Temperatura (°C)	F1	F2	R	P
1160	-	-	89,0 ± 0,4	89,7 ± 0,6
1140	-	-	93,0 ± 0,8	94,0 ± 0,6
1120	92,2 ± 0,1	91,0 ± 0,2	94,9 ± 0,2	96,9 ± 0,5
1100	94 ± 0,7	92,0 ± 0,9	96,6 ± 0,5	98 ± 0,3
1080	95,8 ± 0,5	93,9 ± 0,7	97,2 ± 0,4	99,7 ± 0,5
1060	97,3 ± 0,4	94,8 ± 0,5	-	-
1040	99,0 ± 0,3	96,8 ± 0,2	-	-
1020	99,19 ± 0,07	97,5 ± 0,2	-	-

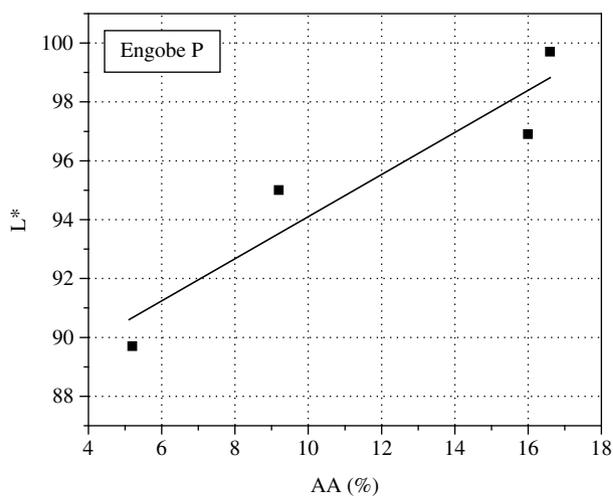
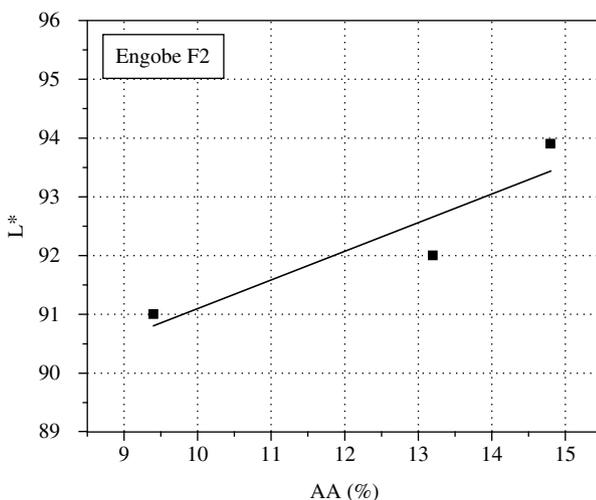
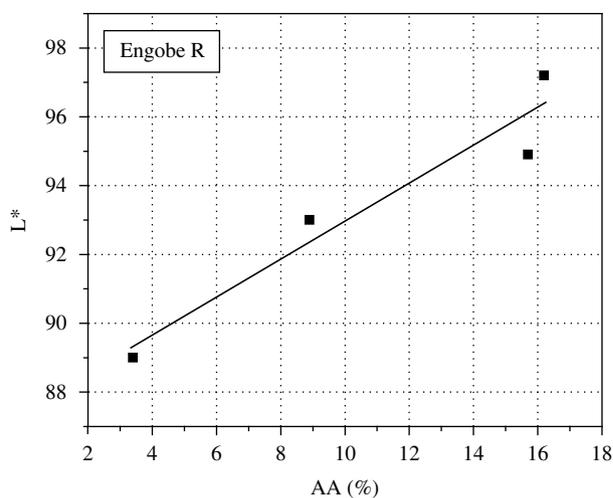
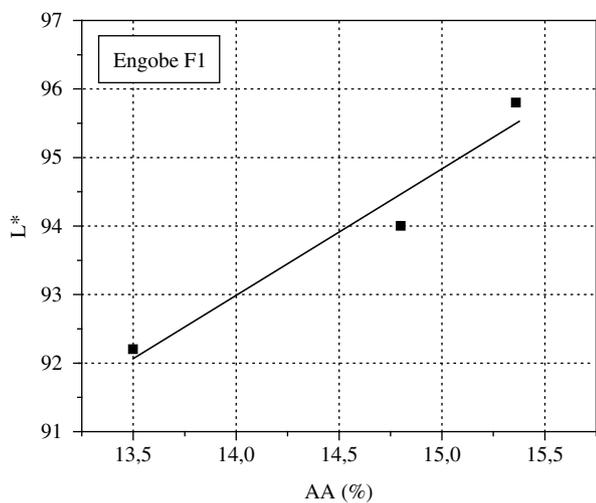


Figura 9. Correlação entre os resultados obtidos pelos dois métodos de avaliação do “amadurecimento” dos engobes.

Portanto, o método através da análise colorimétrica (Método 2) se mostra mais indicado, por apresentar maior praticidade de preparação dos corpos de prova para os testes e por se aproximar mais das condições industriais de utilização do engobe. Deve-se ter em conta, todavia, a necessidade de utilização um espectrofotômetro para a avaliação precisa dos resultados obtidos por este método.

As metodologias propostas para o acompanhamento do “amadurecimento” dos engobes durante a queima permitem a realização de medidas quantitativas precisas que podem contribuir significativamente para a avaliação de características até o momento estimadas apenas empiricamente na prática industrial. Tais ferramentas, quando bem utilizadas, podem ser particularmente úteis no desenvolvimento de engobes e/ou na realização de ajustes que se fazem necessários em determinadas composições de engobes já existentes.

Referências

1. Parmelee, C. W. **Ceramic Glazes** - CBI Publishing Company Inc, Third Edition, 386-418, Boston, USA, 1973.
2. Pérez, E. A. **Apuntes de esmaltes y colores cerámicos** - Instituto de Formación Profesional n. 2 de Castellón, Cerámica Industrial, Castellón, 1991.
3. Tozi, N. **Smalti Ceramici** - Faenza Editrice Spa, Capitolo 8, Faenza, 1992.
4. Boraschi, E.; Cunha, L. J. V.; Vivona, D. “**Engobes: características e aplicações**” - Cerâmica Industrial, v. 1, n. 1 (1996).
5. Eppler, R. A.; Eppler, D. R. “**Glazes and glass coatings**” – The American Ceramic Society, Ohio, 2000.
6. Moreno, A.; Bou, E.; Cabrera, M. J.; Quereda, P. – Mecanismo de opacificación del silicato de circonio en los engobes cerámicos. **Anais...** do Qualicer 98, Castellón, Espanha, 1998.
7. Melchiades, F. G.; Barbosa, A. R. D.; Boschi, A. O. **Relação entre a curvatura de revestimentos cerâmicos e as características da camada de engobe**. Cerâmica Industrial, v. 2, n. 5, p. 29-33, 2000.
8. Melchiades, F. G. et al. **Sobre engobes e a mancha d’água** - Cerâmica Industrial, v. 4, n. 7, p. 31-39. 2002.
9. Galesi, D. F. et al. **Caracterização das principais argilas utilizadas em engobes para revestimentos cerâmicos** - Cerâmica Industrial, v. 10, n. 3, p. 7-12. 2005.
10. Melchiades, F. G.; Quinteiro, E.; Boschi, A. O. A curva de Gresificação: Parte I” – Cerâmica Industrial, v. 1, n. 4/5, p. 30-31. 1996.