

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**AVALIAÇÃO DE ENGOBES NO APARECIMENTO
DA MANCHA D' ÁGUA EM REVESTIMENTOS
CERÂMICOS**

MÁRCIA VALÉRIA ROCHA DA CRUZ MONTE

**Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção
do Grau de Mestre em Ciências na
Área de Tecnologia Nuclear -
Materiais.**

**Orientador:
Dr. Nelson Batista de Lima**

**SÃO PAULO
2008**

AGRADECIMENTOS

Ao IPEN pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Dr. Nelson Batista de Lima pela orientação, apoio, crescimento e dedicação, sempre com bom humor e paciência.

A Dra. Ana Paula Margarido Menegazzo pelo crescimento, apoio, ajuda e contribuições.

A Dra Emilia Satoshi Miyamaro Seo pela ajuda, contribuições, apoio e crescimento .

Ao amigo René Ramos de Oliveira pela inestimável ajuda, dedicação e apoio.

Ao Sandro Rodrigo de Oliveira (Incopisos Ind. e Com. de pisos Ltda) pela enorme contribuição para a realização deste trabalho.

A empresa Incopisos Ind. e Com. de pisos Ltda por ter contribuído de forma decisiva para a realização deste trabalho.

A todos os amigos do CCB – Centro Cerâmico do Brasil, pela ajuda, dedicação e amizade.

Ao Leandro Mazzotti da Silva pela ajuda na preparação das amostras.

A Colorminas pela preparação dos engobes para a realização deste trabalho.

Aos amigos do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais CCTM; Celso, Edson, Valter Ussui, pelo auxílio, contribuições nas análises das amostras.

Ao pessoal da CPG, Ilze, Vera, Ana e a todos que me auxiliaram nas informações administrativas necessárias para conclusão deste trabalho.

Ao Ranieri Andrade Rodrigues pela paciência, carinho, compreensão e força durante todo o trabalho.

Aos meus pais, a minha irmã, e em especial a minha mãe pela confiança, carinho, pelas longas noites perdidas de sono sempre ao meu lado e pela dedicação durante todos os momentos da minha vida.

E a todos os amigos que contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho se tornasse real e verdadeiro.

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

AVALIAÇÃO DE ENGOBES NO APARECIMENTO DA MANCHA D'ÁGUA EM REVESTIMENTOS CERÂMICOS

MÁRCIA VALÉRIA ROCHA DA CRUZ MONTE

RESUMO

O fenômeno mancha d'água é um problema típico da indústria brasileira de revestimentos cerâmicos, caracterizado por apresentar variação na tonalidade da superfície esmaltada da peça cerâmica quando em contato com a água. O engobe é utilizado entre outros motivos para suavizar o fenômeno mancha d'água. O trabalho teve como objetivo estudar a influência de diferentes espessuras camada de engobe, bem como suas características, composições e estudo da interface (suporte/engobe/ esmalte), a microestrutura, as fases cristalinas que ocorrem após a queima em dois engobes com diferentes composições de partida. Para isso foram realizados ensaios de caracterização física, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), análise química, densidade e porosidade aparente, absorção de água, ensaio de mancha d' água por imersão e colorimetria, mantendo as mesmas condições de temperatura e queima. Para a realização do trabalho foram utilizados os suportes cerâmicos produzidos por uma empresa situada na região de Santa Gertrudes, retirados aleatoriamente do processo de produção, antes de receber a aplicação da camada de engobe e esmalte. A segunda etapa do trabalho foi delineada com o intuito de variar a composição dos engobes da fase 1, visando à adição de materiais com melhores índices de refração e que mantivessem a fase vítrea e o grau de porosidade adequado. Na terceira etapa do trabalho comparou-se os resultados obtidos com a microestrutura da camada de engobe em revestimentos de peças cerâmicas industrializadas com o mesmo processo de fabricação, via seca e que não apresentam o fenômeno mancha d'água, quando submetidas ao ensaio de manchamento.

Engobes Evaluation in the Water Stains Occurrence in Ceramic Coatings

MÁRCIA VALÉRIA ROCHA DA CRUZ MONTE

ABSTRACT

The water stain phenomenon is a typical problem in the Brazilian industry of ceramic coatings, characterized by presenting a tonality variation of the ceramic piece enamel surface, when in contact with water. The engobe is used, among other reasons, to milden the water stain phenomenon. This work aimed to study the influence of the different thicknesses of the engobe layer, as well as their characteristics, compositions and interface study (support/engobe/enamel), microstructure and crystalline phases occurring after the burning in two engobes with different starting compositions. For this purpose, the followings assays were carried out: physical characterization, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), chemical analysis, apparent density and porosity, water absorption, water stain by immersion and colorimetry, maintaining the same temperature and burning conditions. To perform this work, ceramic supports produced by a company located in Santa Gertrudes region were used, taken from the manufacture process at random, before receiving the engobe and enamel layer application. The second phase of the work was outlined with the intention of varying the phase 1 engobes composition, aiming to add better refraction materials, which could maintain the adequate glassy phase and porosity grade. In the third phase of the work, the results obtained were compared with the engobe layers microstructure, in ceramic pieces coatings industrialized with the same manufacture process, dry via and without presenting the water stain phenomenon, when submitted to the staining assay.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVO.....	26
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	27
3.1. HISTÓRIA DA CERÂMICA.....	27
3.1.1. Origem da cerâmica	27
3.1.2. Origem da cerâmica no Brasil.....	28
3.1.3. A evolução da cerâmica	28
3.1.4. Processo evolutivo para revestimento cerâmico.....	29
3.1.5. A cerâmica na atualidade	30
3.2. REVESTIMENTOS CERÂMICOS.....	32
3.2.1. Produtos e processos de fabricação de revestimentos cerâmicos	32
3.2.1. 1. Classificação dos produtos/processos.....	32
3.2.2. Etapas do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos....	36
3.2.3. Definição das camadas do Revestimento Cerâmico.....	43
3.2.4. Definição de Engobes.....	44
3.2.5. Propriedades dos Engobes.....	44
3.2.6. Composição química dos engobes.....	45
3.3. FENÔMENO MANCHA D'ÁGUA.....	47
3.3.1. Definição do fenômeno mancha d' água.....	47
3.3.2. Possíveis causas do aparecimento.....	47
3.3.3. Maneiras de evitar o aparecimento.....	47

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	48
4.1. MATERIAIS UTILIZADOS.....	48
4.1.1. 1ª Etapa : Preparação das amostras do engobe A e B.....	48
4.1.2. 2ª Etapa : Alteração da composição química dos engobes.....	54
4.1.3. 3ª Etapa: Comparação dos engobes analisados com peças cerâmicas que não geram reclamações quanto a mancha d'água.....	55
4.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	56
4.2.1. Método Hidrostático.....	56
4.2.2. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva	57
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	59
4.2.4. Difratometria de Raios X (DRX).....	60
4.2.4.1. Análise quantitativa de fases – Método de Rietveld.....	60
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
5.1.1. 1ª Etapa: Caracterização das amostras dos engobes A e B.....	65
5.1.2. 2ª Etapa: Caracterização das amostras dos engobes C e D.....	78
5.1. 3. 3ª Etapa: Caracterização das amostras que não apresentam mancha d'água.....	87
6. CONCLUSÕES.....	89
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Evolução da produção dos principais países produtores mundiais de revestimentos cerâmicos nos anos de 2004 a 2007	13
Figura 1.2.	Principais países exportadores de revestimentos cerâmicos....	14
Figura 1.3.	Principais países importadores de placas cerâmicas.....	15
Figura 1.4.	Evolução da produção brasileira de revestimentos cerâmicos nos últimos anos.....	16
Figura 1.5.	Evolução das vendas de revestimentos cerâmicos no mercado interno nos últimos anos.....	16
Figura 1.6.	Exportação brasileira de revestimentos cerâmicos.....	17
Figura 1.7.	Destino das exportações brasileiras de revestimentos cerâmicos	18
Figura 1.8.	Participação do produto brasileiro no mercado norte-americano	19
Figura 1.9.	Distribuição da produção brasileira em função da tipologia de produto nos anos de 2005 e 2007.....	19
Figura 1.10.	Percentual de produção brasileira que utiliza o processo de moagem via seca e via úmida.....	20
Figura 1.11.	Resultado do teste realizado pelo CCB em 26 produtos brasileiros para avaliação da mancha d'água amostrados em 2003.....	21
Figura 1.12.	Resultados de resistência a marca d'água dos 154 produtos amostrados em 2004/2005	23
Figura 3.1.	Adaptação do fluxograma do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos Via Seca. (ABC,2002).....	36
Figura 3.2.	Fotografias da Estocagem (a); Preparação (b) e transporte (c) e da matéria-prima para a fabricação dos suportes cerâmicos (d)	37
Figura 3.3.	Fotografias das etapas de conformação do pó cerâmico em formatos pré-definidos (a), (b), (c) e (d).....	38
Figura 3.4.	Fotografias da aplicação da camada de engobe nos suportes cerâmicos.....	39

Figura 3.5.	Fotografias da aplicação da camada de esmalte (a) e aplicação de decoração nas peças (b)	39
Figura 3.6.	Fotografias das peças no momento da entrada do forno (a) e Forno contínuo a rolo (b).....	40
Figura 3.7.	Fotografias da análise visual das peças após a queima (c); Expedição e embalagem (d).....	41
Figura 3.8.	Fluxograma do processo de fabricação de revestimento cerâmico via úmida	42
Figura 3.9.	Imagem ilustrativa das camadas que constituem os revestimentos cerâmicos esmaltados, obtidas por MEV.....	43
Figura 4.1.	Suporte cerâmico antes da queima em forno industrial.....	48
Figura 4.2.	Câmara de aplicação do engobe com aerógrafo.....	49
Figura 4.3.	Aplicação com aerógrafo nos suportes cerâmicos.....	49
Figura 4.4.	Momento em que as peças são colocadas no forno industrial..	50
Figura 4.5.	Fotos do forno industrial da empresa participante.....	50
Figura 4.6.	Saída das peças após a queima em forno industrial.....	51
Figura 4.7.	Esquema para avaliação e classificação da mancha d'água.....	51
Figura 4.8.	Peça cerâmica indicando a região a ser medida coordenadas as tricromáticas (L^* , a^* , b^*).....	52
Figura 4.9.	Seqüência de imagens mostrando o ensaio da mancha d'água...	53
Figura 4.10.	Pastilhas de engobe antes da queima no forno industrial.....	54
Figura 4.11.	As pastilhas no momento em que foram colocadas no forno.....	54
Figura 5.1.	Difratogramas de raios X dos engobes empregados no estudo dos pós dos engobes A e B.....	69
Figura 5.2.	Difratogramas de raios X dos engobes empregados no estudo das pastilhas dos engobes A e B.....	70
Figura 5.3.	Micrografias obtidas por MEV das amostras de engobe A com as quantidades depositadas sobre o suporte cerâmico de 25g (a) e 35g (b).....	71
Figura 5.4.	Micrografias obtidas por MEV das amostras de engobe A com as quantidades depositadas sobre o suporte cerâmico de 40g (c) e 50g (d) e 60g (e).....	72

Figura 5.5.	Micrografias obtidas por MEV das amostras de engobe B com as quantidades depositadas sobre o suporte cerâmico de 25g (a) e 35g (b).....	73
Figura 5.6.	Micrografias obtidas por MEV das amostras de engobe B com as quantidades depositadas sobre o suporte cerâmico de 40g (c) e 50g (d) e 60g (e).....	74
Figura 5.7.	Micrografias obtidas por MEV das amostras de engobe A com as quantidades depositadas sobre o suporte cerâmico de 25g	75
Figura 5.8.	Micrografias obtidas por MEV das amostras de engobe A com as quantidades depositadas sobre o suporte cerâmico de 60g	75
Figura 5.9.	Micrografias obtidas por MEV das amostras de engobe B com as quantidades depositadas sobre o suporte cerâmico de 25g	76
Figura 5.10.	Micrografias obtidas por MEV das amostras de engobe B com as quantidades depositadas sobre o suporte cerâmico de 60g	76
Figura 5.11.	Micrografia eletrônica de varredura da amostra de pó do engobe C	80
Figura 5.12.	Micrografia eletrônica de varredura da amostra da pastilha do engobe D	80
Figura 5.13.	Microscopia eletrônica de varredura da pastilha do engobe C após a queima em forno industrial, numa temperatura de 1125°C, num ciclo de queima de 25 minutos.....	81
Figura 5.14.	Microscopia eletrônica de varredura da pastilha do engobe D após a queima em forno industrial, numa temperatura de 1125°C, num ciclo de queima de 25 minutos.....	81
Figura 5.15.	Difratogramas de raios X dos engobes empregados no estudo na forma de pó, para engobes do tipo C e D.....	82
Figura 5.16.	Difratogramas de raios X dos engobes empregados no estudo na forma de pastilha, para engobes do tipo C e D.....	83
Figura 5.17.	Difratograma de raios X do pó do engobe C por refinamento pelo método de Rietveld.....	84
Figura 5.18.	Difratograma de raios X do pó do engobe D por refinamento pelo método de Rietveld.....	84

Figura 5.19.	Difratograma de raios X da pastilha do engobe C por refinamento pelo método de Rietveld.....	85
Figura 5.20.	Difratograma de raios X da pastilha do engobe D por refinamento pelo método de Rietveld.....	85
Figura 5.21.	Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da peça cerâmica que apresenta a patologia fabricada por via úmida.....	87
Figura 5.22.	Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da peça cerâmica que não apresenta a patologia fabricada por via úmida	88
Figura 5.23.	Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da peça cerâmica que não apresenta a patologia fabricada por via seca	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.	Classificação do revestimento cerâmico segundo absorção de água.....	33
Tabela 3.2.	Classificação do revestimento cerâmico quanto a classes de resistência.....	33
Tabela 3.3.	Classificação do revestimento cerâmico quanto a resistência ao ataque de agentes químicos.....	34
Tabela 5.1.	Composição química dos pós dos engobes A e B.....	68
Tabela 5.2.	Fases formadas dos pós dos engobes A e B.....	69
Tabela 5.3.	Fases formadas das pastilhas dos engobes A e B.....	69
Tabela 5.4.	Volume de poros em função da quantidade de engobe aplicado	77
Tabela 5.5.	Resultados obtidos de densidade a verde do engobe C, fornecido pela Colorminas, para a amostra de engobe C.....	79
Tabela 5.6.	Resultados obtidos de densidade a verde do engobe D, fornecido pela Colorminas, para a amostra de engobe D.....	79
Tabela 5.7.	Resultados obtidos dos pós dos engobes C e D.....	79
Tabela 5.8.	Resultados obtidos das pastilhas dos engobes C e D.....	79
	nas amostras D1, D2, D3, D4 e D5.....	79
Tabela 5.9.	Fases formadas dos pós dos engobes C e D obtidas por refinamento pelo método Rietveld	86
Tabela 5.10.	Fases formadas das pastilhas dos engobes C e D obtidas por refinamento pelo método Rietveld.....	86

1. INTRODUÇÃO

O setor de revestimento cerâmico é um ramo importante da economia brasileira representado por 117 unidades industriais, produzindo pisos, azulejos, pastilhas, entre outros produtos. Seguindo a tendência de crescimento, hoje o Brasil é o terceiro produtor mundial de revestimentos cerâmicos após a China e Espanha. (ANFACER, 2007).

A produção mundial de revestimentos cerâmicos apresenta uma concentração acentuada em cinco países: China, Espanha, Brasil, Itália, e Índia os quais respondem por cerca de 60% desta produção. A figura 1.1 apresenta a evolução da produção destes cinco países.

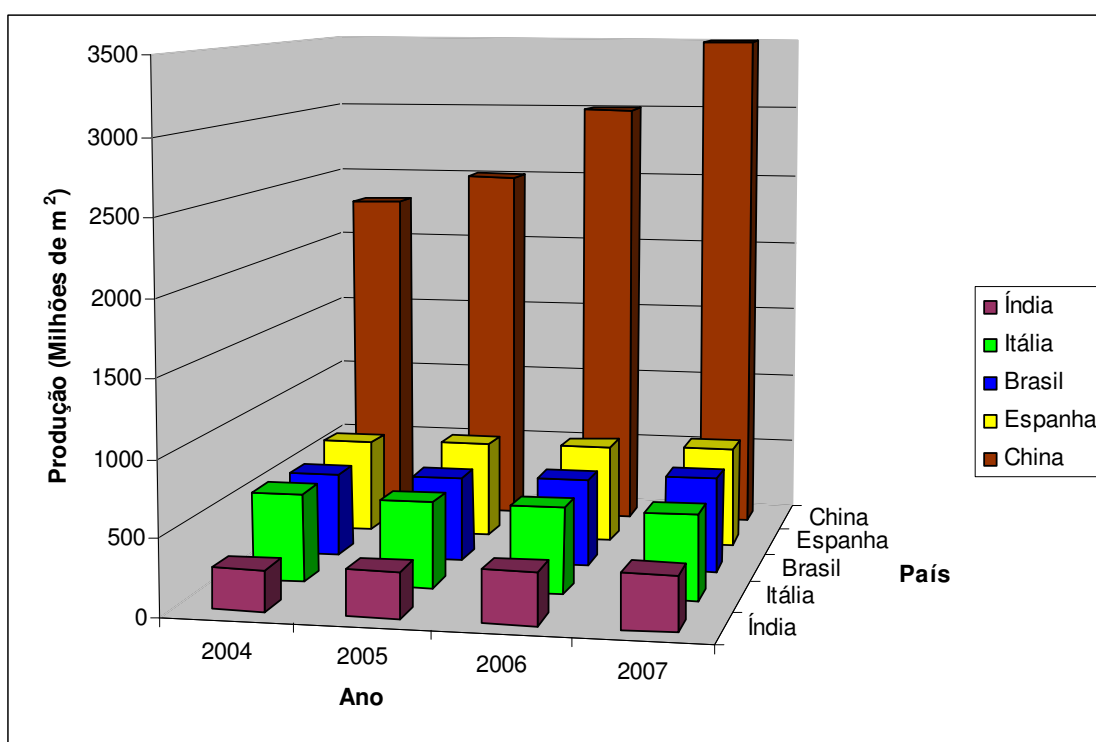


Figura 1.1: Evolução da produção dos principais países produtores mundiais de revestimentos cerâmicos nos anos de 2004 a 2007. (ANFACER, 2008)

O mercado mundial de revestimento cerâmico segue sua tendência de crescimento, onde a China é líder em produção e consumo. O Brasil, com sua produção crescente, tende nos próximos anos, a superar Espanha, tornando-se o segundo produtor mundial.

A China tem uma produção anual em torno de 3500 milhões de m² de placas cerâmicas para revestimento. Esta produção é direcionada para atender o mercado interno, porém exporta cerca de 640 milhões de m². É importante ressaltar também o crescimento que a Índia vem apresentando nos últimos anos, acima da tendência mundial. (ANFACER, 2008)

As figuras 1.2 e 1.3 apresentam os principais países exportadores e importadores mundiais de revestimento cerâmico (piso e azulejo). No comércio internacional, observa-se um rápido e acentuado crescimento das exportações chinesas.

No ano de 2007, a Itália apresentou uma ligeira queda, 1%, tanto na produção como na exportação em relação ao ano anterior. Espanha, Brasil e Índia tiveram aumento na produção, em contrapartida ocorreu uma diminuição no volume de exportação (1,5%, 1,7% e 10,5% respectivamente), a China por sua vez obteve crescimentos expressivos tanto na produção, 16%, como no volume exportado, 42%, no mesmo período.

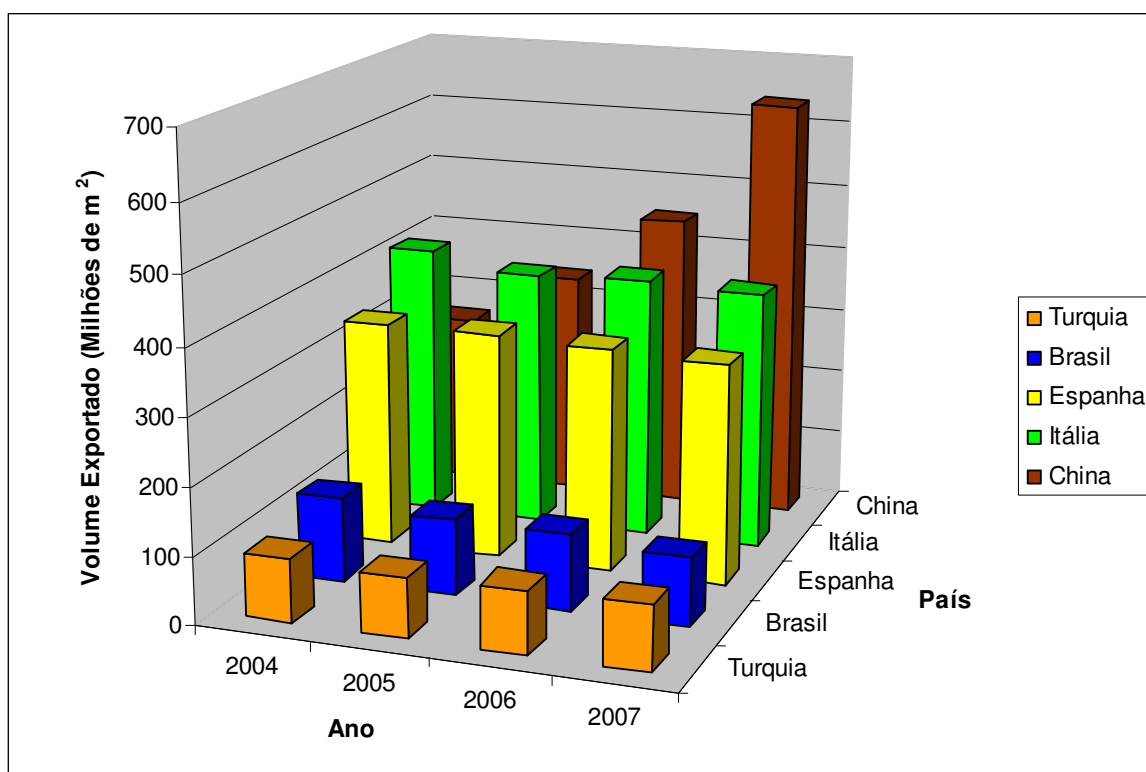


Figura 1.2: Principais países exportadores de revestimentos cerâmicos.
(ANFACER, 2008)

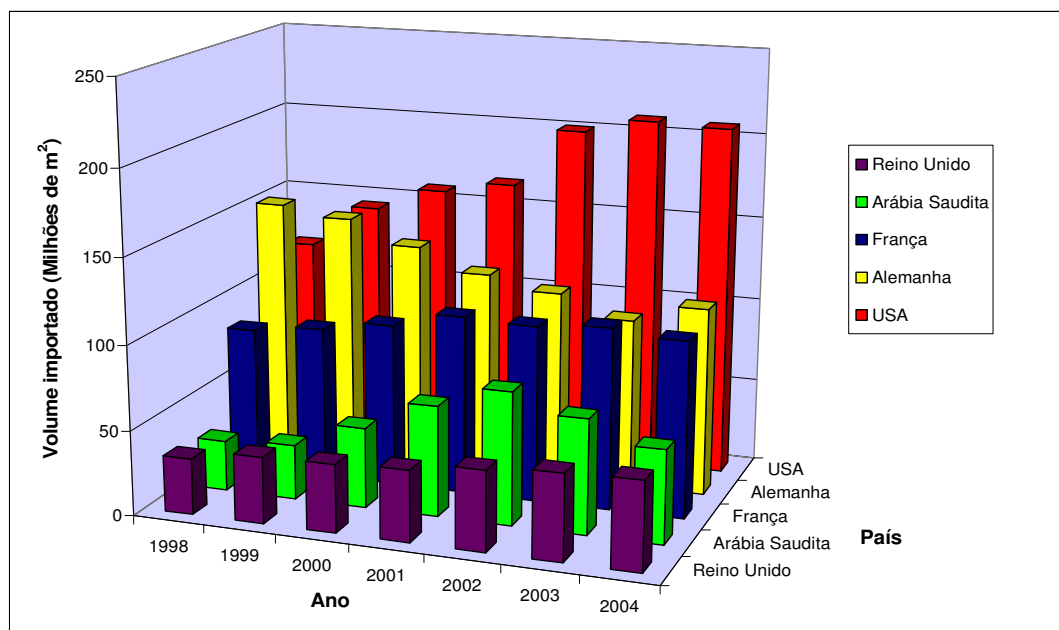


Figura 1.3: Principais países importadores de placas cerâmicas. (BNDES, 2005)

A indústria brasileira de revestimento cerâmico, em 2007, apresentou crescimento no volume de fabricação. No total foram produzidos 637 milhões de m^2 , cerca de 7,2% a mais que o ano de 2006 (figura 1.4). Para, 2008 a expectativa é de que esse número aumente ainda mais alcançando 682 milhões de m^2 . As vendas no mercado interno também aumentaram 4,6%, alcançando um valor de 577,5 milhões de m^2 . As figuras 1.5 e 1.6 apresentam as vendas no mercado interno e externo, respectivamente.

O mercado interno absorveu cerca de 84% dessa produção, neste período, fazendo do Brasil o segundo consumidor mundial, posição essa que ocupa até o momento. Mesmo com o crescimento da produção brasileira no total das vendas nacionais, o mercado doméstico vem perdendo participação relativa para as exportações.

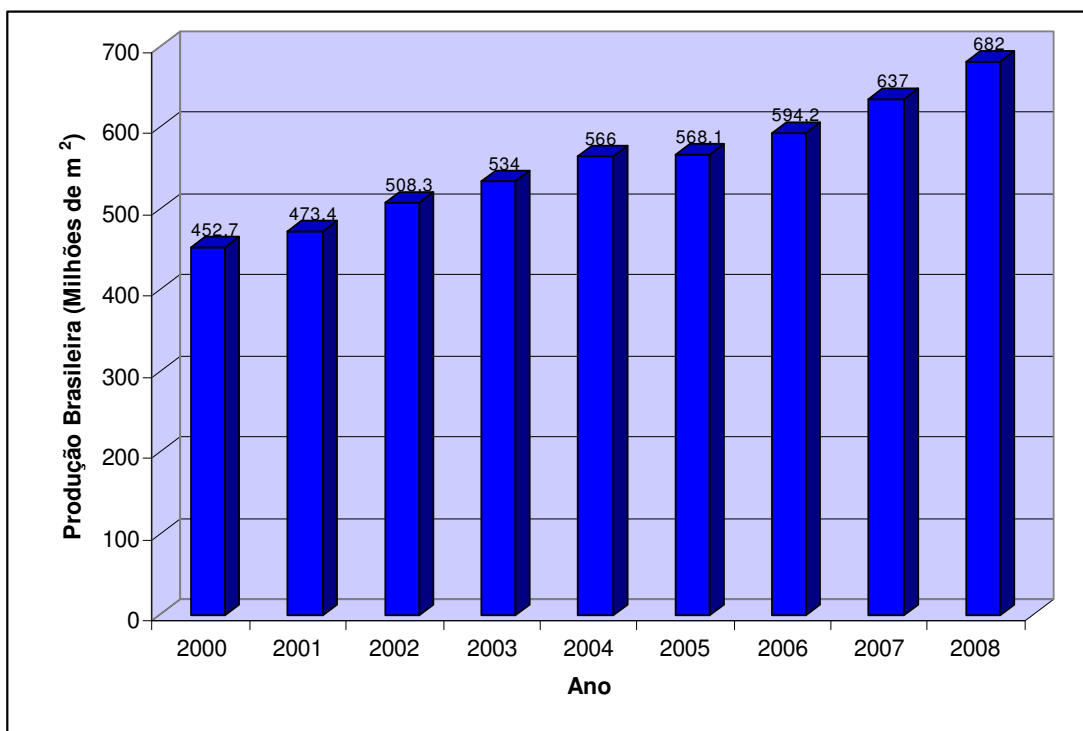


Figura 1.4: Evolução da produção brasileira de revestimentos cerâmicos nos últimos anos. (ANFACER, 2008)

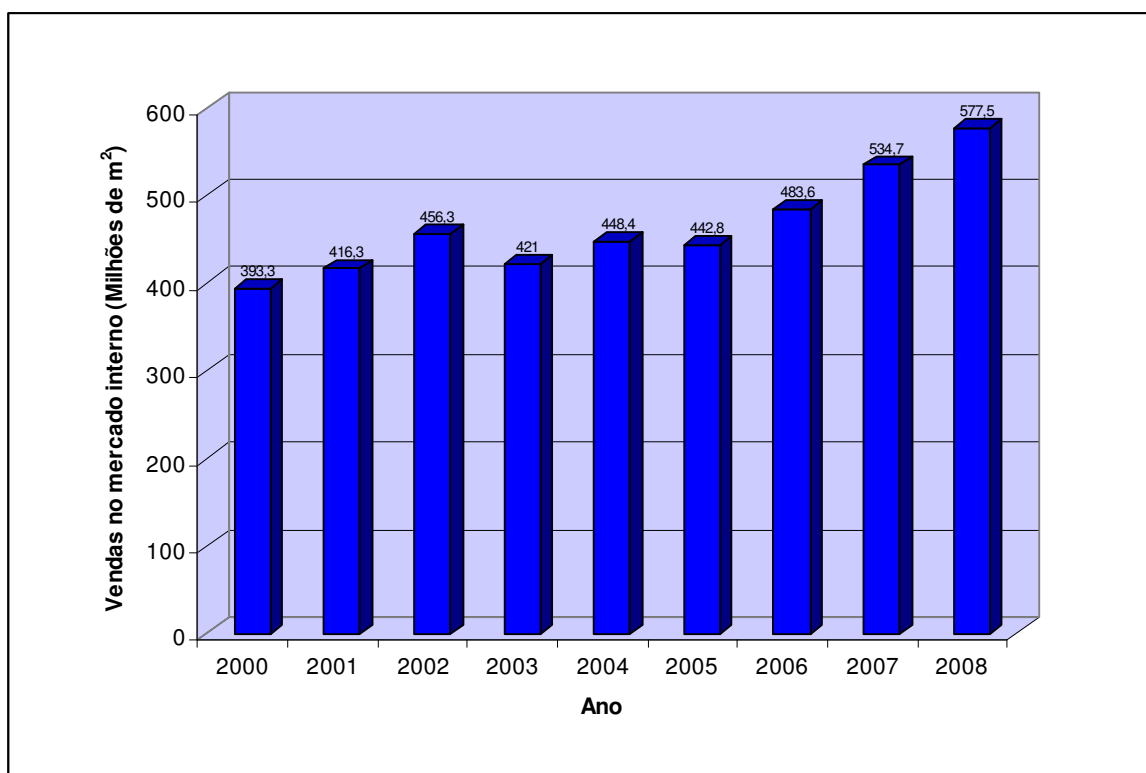


Figura 1.5: Evolução das vendas de revestimentos cerâmicos no mercado interno nos últimos anos. (ANFACER, 2008)

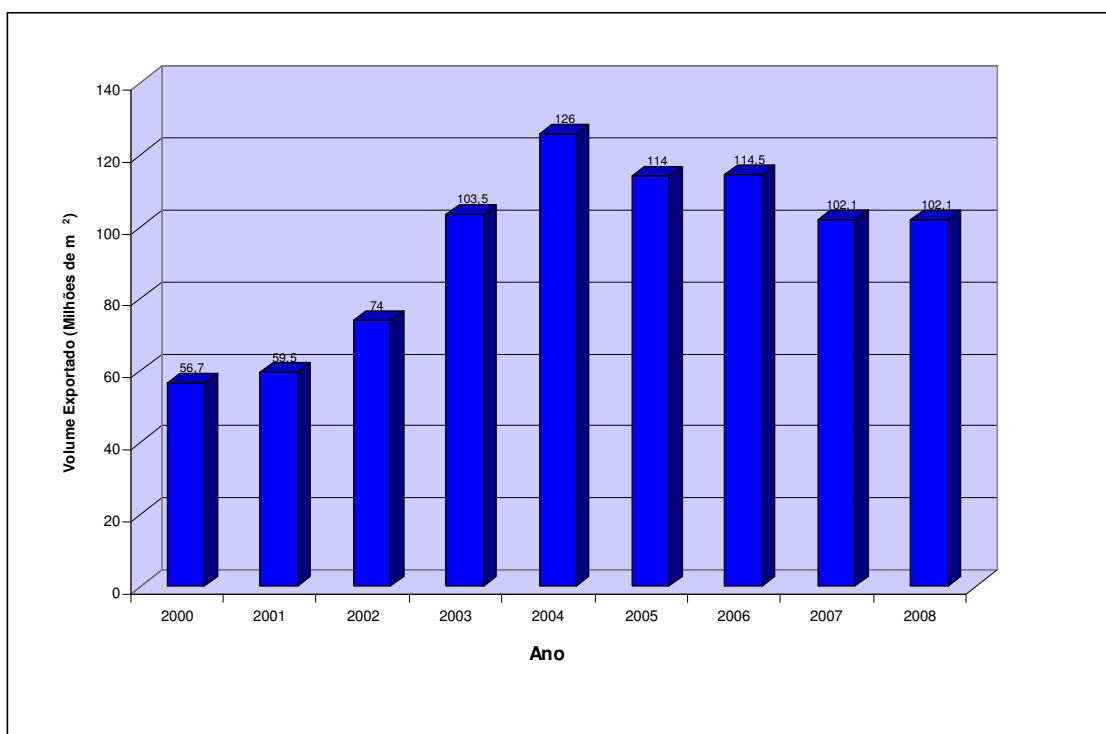


Figura 1.6: Exportação brasileira de revestimentos cerâmicos. (ANFACER, 2008)

Em 2004 as exportações brasileiras bateram todos os recordes, tendo sido comercializados US\$ 394 milhões FOB; em volume, as exportações atingiram 126 milhões de m², representando um crescimento da ordem 122%, nas vendas externas em relação ao ano de 2000. Para 2008, as projeções indicam uma expansão da ordem de 4% em milhões US\$ FOB. Importante destacar que os valores exportados pelo setor representam saldos líquidos na balança comercial do país, pois, praticamente, não é incorporado ao processo produtivo qualquer insumo importado.

A indústria cerâmica brasileira continua seu esforço exportador de ampliar mercados, sendo que os produtos nacionais já atingem 139 países. Os dez maiores importadores são, pela ordem: EUA, Argentina, Paraguai, Chile, República Dominicana, África do Sul, Canadá, Costa Rica, Trinidad e Tobago e Jamaica.

A figura 1.7 mostra o destino destas exportações brasileiras. A América do Sul importou 33% do volume total de exportação brasileira e, cerca de 4% dos produtos nacionais foram destinados à Europa. A exportação para a América do Norte foi de 30% e para a América Central foram destinados 22,5% de produção nacional.

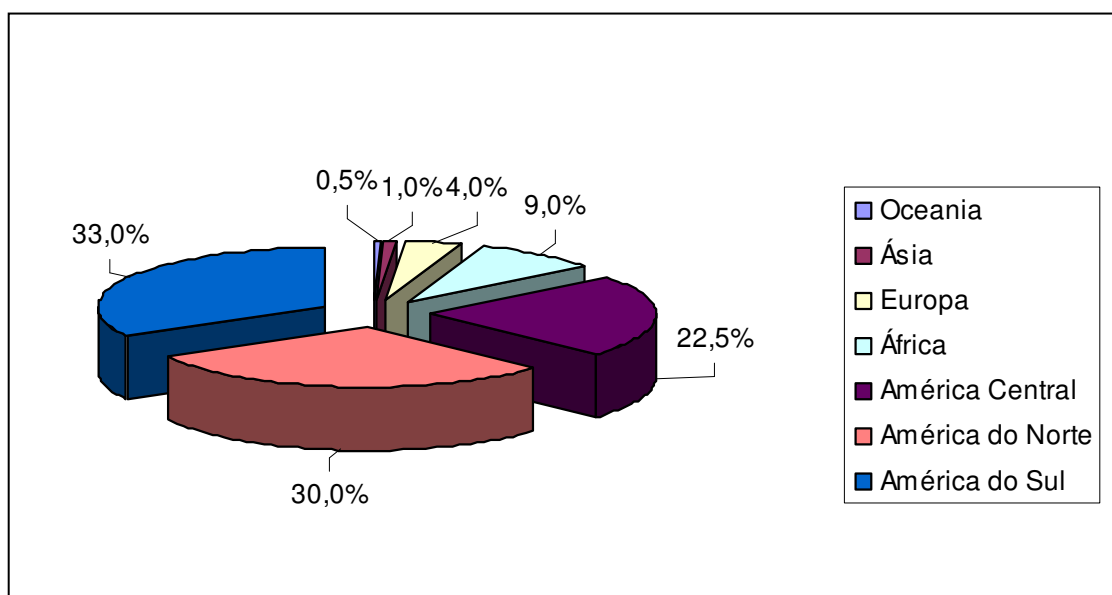


Figura 1.7: Destino das exportações brasileiras de revestimentos cerâmicos.
(ANFACER, 2008)

Apesar do Brasil ser um dos maiores produtores e consumidores mundiais de revestimentos cerâmicos, o nosso consumo per capita é relativamente baixo quando comparado, por exemplo, à Espanha. Isto demonstra que existe no Brasil um potencial ainda maior para produção e consumo destes revestimentos cerâmicos.

A figura 1.8 apresenta a participação do produto brasileiro no mercado norte-americano.

A figura 1.9 apresenta a distribuição da produção brasileira em função da tipologia de produto. Observa-se crescimento na produção dos produtos destinados para pisos, paredes e tipologia grês porcelanato.

A figura 1.10 apresenta o percentual de produção brasileira de placas cerâmicas para revestimento produzido através dos processos: via seca e via úmida.

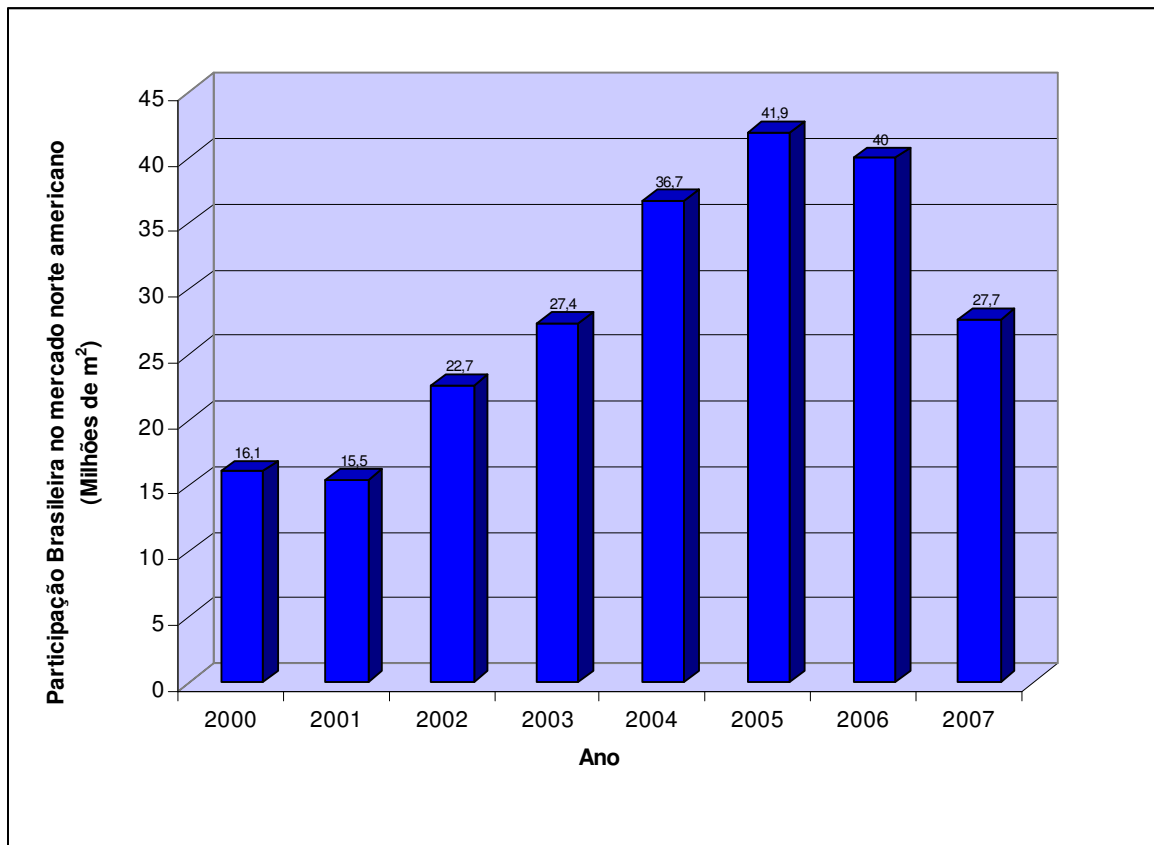


Figura 1.8: Participação do produto brasileiro no mercado norte-americano.
(ANFACER, 2008)

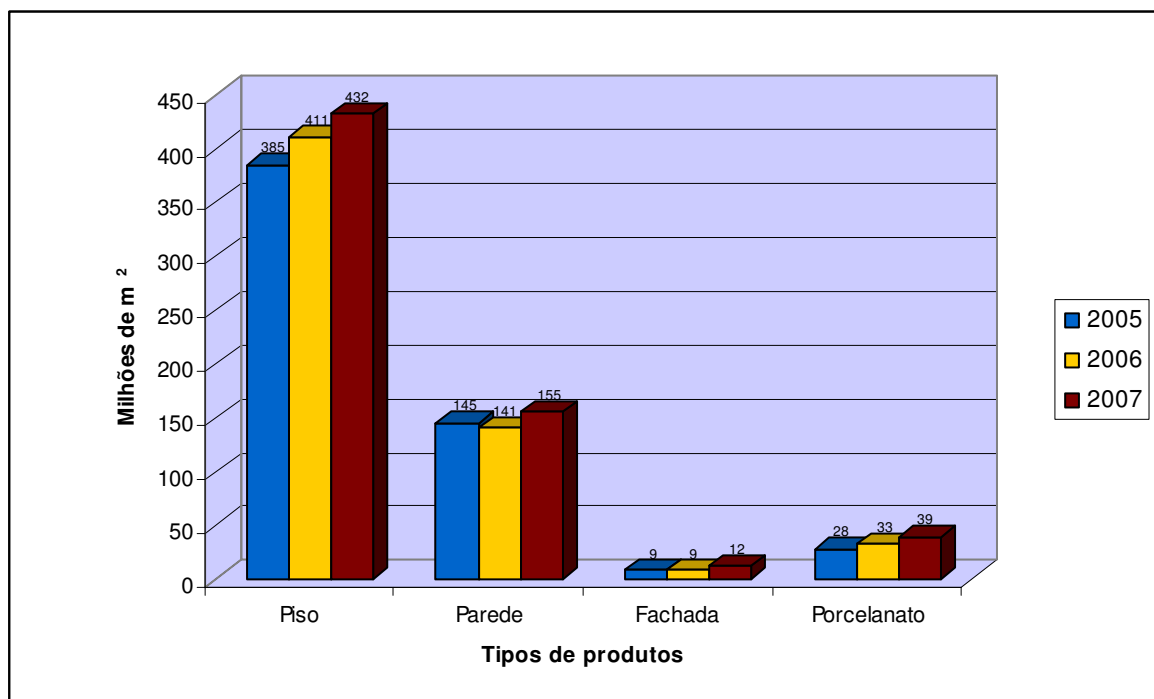


Figura 1.9: Distribuição da produção brasileira em função da tipologia de produto nos anos de 2005 a 2007. (ANFACER, 2008)

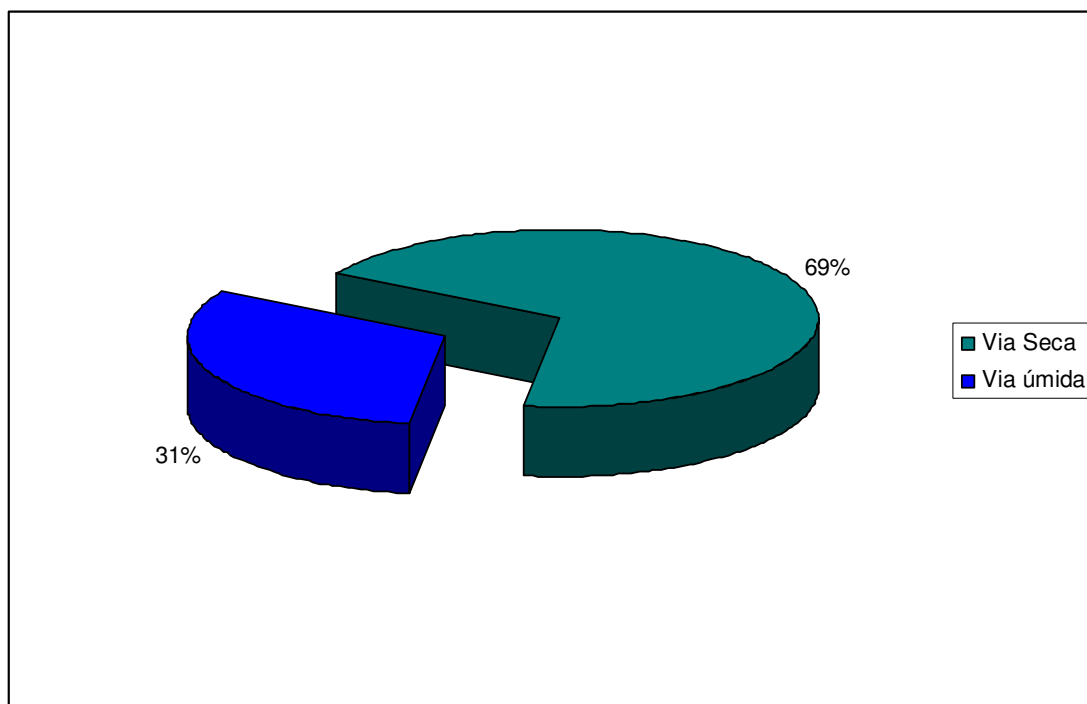


Figura 1.10: Percentual de produção brasileira que utiliza o processo de moagem via seca e via úmida. (ANFACER, 2008)

Os principais pólos produtores de revestimento cerâmico estão concentrados em regiões próximas às jazidas de argila, matéria prima básica utilizada na sua produção: (BNDES,2006)

- Região de Criciúma – Santa Catarina;
- Região de Santa Gertrudes/Cordeirópolis – São Paulo.

O Estado de São Paulo possui o maior parque industrial de placas cerâmicas para revestimento, representando cerca de 60% da produção nacional, onde se destaca o pólo cerâmico de Santa Gertrudes/Cordeirópolis que, sozinho, contribui atualmente com aproximadamente 45% do total da produção, ou seja, algo em torno de 21,3 milhões de m²/mês utilizando quase que exclusivamente o processo via seca. A indústria nacional de revestimentos cerâmicos gera cerca de 25 mil empregos diretos e 200 mil empregos indiretos. (ANFACER, 2008)

Estudos realizados pelo Centro Cerâmico do Brasil – CCB, mostraram a incidência da mancha d'água em revestimentos cerâmicos. Os resultados são relativos a 26 produtos coletados em pontos de vendas aleatoriamente escolhidos, sendo que 14 eram de empresas localizadas na região sul e 12 do sudeste, os ensaios foram baseados no aparecimento ou não da mancha d'água quando as peças eram parcialmente imersas em água, procedimento similar ao utilizado na maioria das empresas. A avaliação do fenômeno foi visual. (Melchiades, Romachelli, Boschi, 2003)

A figura 1.11 apresenta os resultados obtidos no estudo do CCB, observa-se que 69% dos produtos apresentaram mancha d'água, sendo que 44% referem-se a produtos fabricados na região sul do país e 56 % a produtos fabricados no Estado de São Paulo, majoritariamente no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes/Cordeirópolis. Já 31% dos produtos apresentaram alta resistência à mancha d'água, onde cerca de 75% refere-se a produtos fabricados na região sul do país e 25% a produtos fabricados no Estado de São Paulo. (Melchiades, Romachelli, Boschi, 2003)

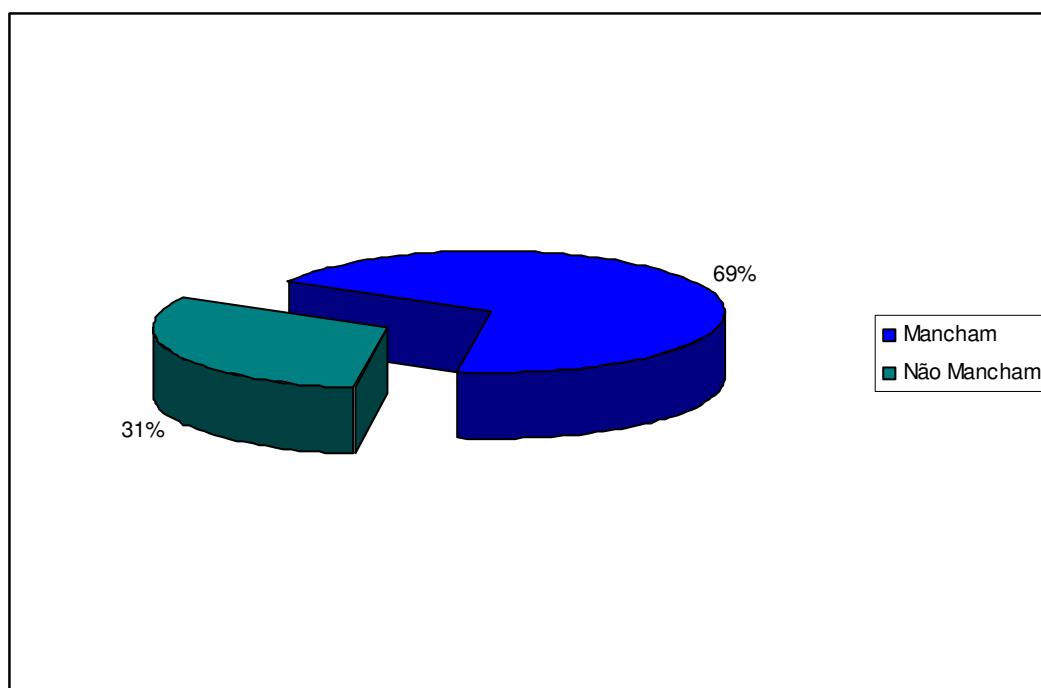


Figura 1.11: Resultado do teste realizado pelo CCB em 26 produtos brasileiros para avaliação da mancha d'água amostrados em 2003. (CCB, 2003).

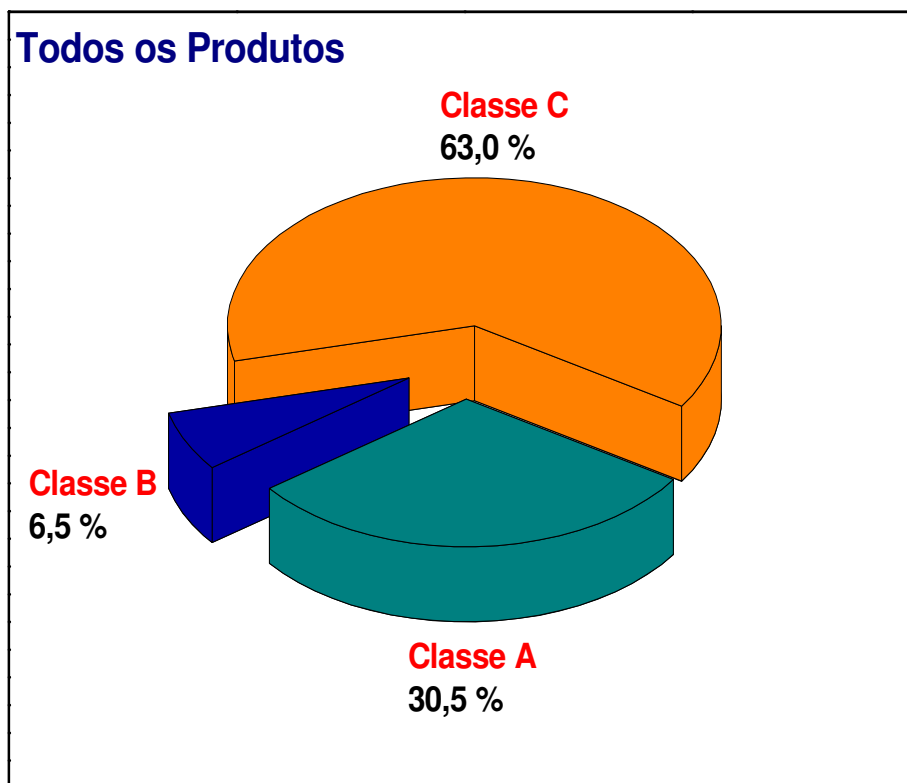
Este mesmo estudo (Melchiades, Romachelli, Boschi, 2003) demonstrou que, embora os produtos apresentaram uma melhora significativa da qualidade, a patologia da mancha d'água, pode colocar em risco toda a evolução tecnológica até então alcançada. Esta patologia vem gerando muitas reclamações por parte dos consumidores finais e como a Norma Brasileira de placas cerâmicas não contempla esta característica, a decisão se é um defeito ou não fica a cargo do bom senso das empresas, juízes, advogados, etc.

A mancha d'água é a variação da tonalidade do produto quando o suporte da peça entra em contato com a umidade, desaparecendo quando a peça seca.

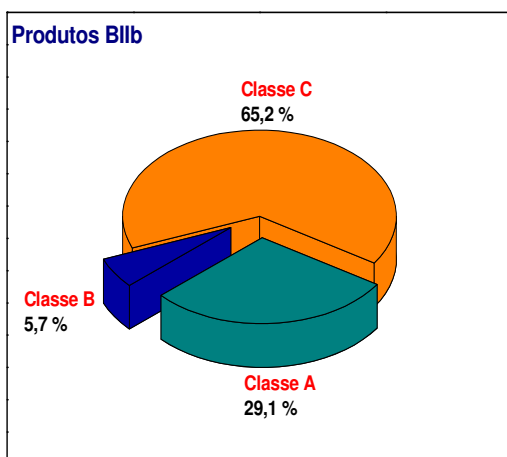
A figura 1.12 (a) apresenta os resultados de avaliação da resistência à mancha d'água de 154 produtos amostrados nos anos de 2004/janeiro 2005. É importante salientar que todos os produtos amostrados foram fabricados no Estado de São Paulo, majoritariamente no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes/Cordeirópolis. Observou-se na figura 1.12(a) que 63% dos produtos apresentaram classe C de mancha d'água, ou seja, com alteração de tonalidade em contato com umidade num intervalo de tempo de 5 a 30 minutos. Cerca de 6,5% dos produtos apresentaram classe B de mancha d'água, ou seja, com mudança de tonalidade visível a 60 minutos. Já 30,5% dos produtos apresentaram classe A de mancha d'água, ou seja, não houve mudança de tonalidade após 60 minutos de imersão parcial da peça. Estes resultados demonstram que a patologia persiste como uma característica crítica que pode comprometer a qualidade final dos produtos.

Quando se avaliam os resultados de mancha d'água em função do grupo de absorção de água (figura 1.12 (b) e (c)), observa-se que, embora a tipologia de produto BIII tenha maior absorção de água, a mancha d'água se apresentou mais latente em produtos BIIb (70,9% de produtos classe B e C da tipologia BIIb frente a 50% de produtos classe B e C da tipologia BIII).

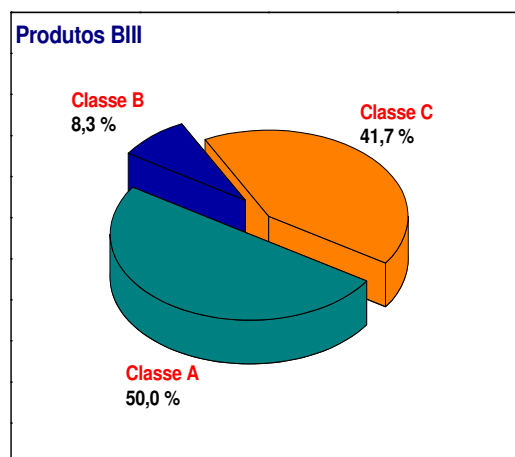
A maioria dos produtos obtidos por via seca apresentam classe de absorção de água BIIb, ou seja, classe que apresentou maior suscetibilidade ao aparecimento da mancha d'água.



(a) Para todos os produtos



(b) Para produtos BIIb



(c) Para produtos BIII

Figura 1.12: Resultados de resistência a mancha d'água dos 154 produtos amostrados em 2004/2005: (a) Para todos os produtos, (b) Para produtos BIIb e (c) Para produtos BIII.

Como já mencionado anteriormente, a mancha d'água é a expressão usada para descrever a alteração de tonalidade (escurecimento) da superfície esmaltada dos revestimentos cerâmicos quando o suporte da peça entra em contato com umidade.

Esta umidade pode ser proveniente principalmente:

- (a) da argamassa de assentamento;
- (b) da argamassa de rejuntamento;
- (c) do umedecimento das peças antes do assentamento;
- (d) da quebra de alguma tubulação; entre outros.

(Melchiades, Romachelli, Boschi, 2003)

O contato do revestimento cerâmico com a água, seja durante o assentamento, seja durante o uso, é praticamente impossível de ser evitado. Sendo assim, a eliminação desta patologia só poderá ocorrer através da produção de placas cerâmicas que não mudem de tonalidade quando o suporte entra em contato com água. (Melchiades, Romachelli, Boschi, 2003)

As principais causas de aparecimento da mancha d'água estão relacionadas às características do esmalte, engobe, suporte e condições de processamento.

Literaturas (Melchiades, Romachelli, Boschi, 2003) sugerem que a principal maneira de controlar a mancha d'água é através do conhecimento das características do engobe.

Ainda segundo a literatura, os engobes impermeáveis não apresentam alteração de sua tonalidade quando ocorre a absorção de água pelo suporte cerâmico e, por serem, opacos, não permitem que a variação de cor sofrida pelo suporte seja visualizada a partir da superfície esmaltada da placa cerâmica. Porém, a obtenção destes engobes, está intimamente relacionada com a composição e as características físicas e químicas de cada componente; condições de fabricação do engobe; condições de aplicação, condições de queima, além da importância da compatibilidade das propriedades do engobe com os outros componentes do revestimento cerâmico. (Melchiades, Romachelli, Boschi, 2003).

Dessa forma, uma das maneiras de minimizar o problema da mancha d'água seria através do controle da transparência do engobe (Melchiades, Romachelli, Boschi, 2003), que depende de três fatores: espessura da camada aplicada, transparência da fase vítrea e presença de poros abertos.

O controle da espessura da camada de engobe é feito ajustando-se as condições de aplicação de maneira que não comprometa outras características.

Constituído por uma matriz vítrea amorfa e fases cristalinas, a fase sólida do engobe depende das diferenças entre os índices de refração da matriz vítrea e os cristais, portanto quanto maior for esta diferença maior será a opacidade do conjunto. Em virtude do seu elevado índice de refração o silicato de zircônio é o opacificante mais utilizado, para que os cristais não sejam dissolvidos pela matriz vítrea durante a queima.

A patologia mancha d'água é um problema típico da indústria brasileira, que para baratear custo do produto e aumentar a produtividade, utiliza espessuras cada vez menores de engobe e ciclos de queima muito rápidos. Literatura sobre este assunto é escassa e há uma necessidade urgente do estudo de engobes que evitem o aparecimento desta patologia.

2. OBJETIVO

Sendo assim, este trabalho avalia os engobes e sua influência sobre o aparecimento da mancha d'água, tais como: diferentes formulações e fases cristalinas, porosidade, interface com o suporte cerâmico e o esmalte (microscopia ótica e eletrônica) e as variações das fases e da interface em função de oscilações no ciclo de queima, caracterizando diferentes tipos de engobe.

Em face das considerações anteriores, o objetivo deste trabalho é caracterizar as microestruturas, distribuição de poros, inclusões, fases cristalinas, espessuras de diferentes engobes, mantendo-se as mesmas condições de queima e temperatura, realizadas em forno industrial a rolo, associados ao fenômeno mancha d' água.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. HISTÓRIA DA CERÂMICA

3.1.1. Origem da Cerâmica

Há cerca de dez a quinze mil anos atrás, o homem produziria um material resistente, impermeável e de fácil manuseio e trabalhabilidade, nascia então a cerâmica. Originária do grego “*kéramos*” que significa argila, cerâmica é uma atividade de produção de artefatos a partir da argila, que se torna muito plástica e fácil de moldar quando umedecida e que se torna rígida e resistente após a queima.

A origem da cerâmica é bastante antiga, sendo encontradas na Tchecoslováquia peças datadas de 24.500 a.C. e sendo encontradas no Japão as peças de cerâmicas na área ocupada pela cultura Jomon, há cerca de 8.000 anos. É da província chinesa um dos grandes exemplos da arte cerâmica, trata-se de uma das maiores descobertas arqueológicas, a réplica em terracota de um exército de soldados em tamanho natural junto ao túmulo do imperador modelada e sinterizada.

O nascimento da cerâmica acontece no momento em que o homem começa a utilizar-se do barro endurecido pelo fogo, substituindo num primeiro momento utensílios domésticos feitos de frutos e cascas de árvores. Vasos de barro em cor de argila natural são as primeiras peças cerâmicas noticiadas da Pré-História.

A utilização da cerâmica em variados utensílios domésticos, insumos da construção civil, matéria prima para artistas plásticos, além de ser empregada na tecnologia de ponta, justamente devido a sua durabilidade.

A cerâmica para a construção e a cerâmica artística com características industriais só ocorreu na antiguidade em grandes centros comerciais. Mais recentemente iniciou uma vigorosa etapa de evolução, após a Revolução Industrial. (ANFACER, 2008)

3.1.2 Origem da Cerâmica no Brasil

A cerâmica no Brasil tem seus primórdios nas regiões banhadas pelos rios Amazonas e Paraná com a cultura indígena na Ilha de Marajó. Os artefatos típicos da cerâmica marajoara eram altamente elaborados, de modelagem basicamente antropomorfa, com técnicas artesanais que compreendia: raspagem, incisão, excisão e pintura. As cores utilizadas eram com frequência, o vermelho e o marrom. São destacados outros objetos cerâmicos como estátuas, adornos auriculares e labiais, colheres, vasos entre outros.

Ainda que sem as ferramentas adequadas e se utilizando de instrumentos rudimentares a cultura indígena conseguiu criar uma cerâmica de valor, que dá a impressão de superação dos estágios primitivos da Idade da Pedra e do Bronze.

Em consequência disso, quando os colonizadores portugueses aqui aportaram, instalando as primeiras olarias, apenas estruturaram e concentraram a mão-de-obra, uma vez que a cultura indígena já havia consolidado o trabalho em barro.

No entanto, o processo de fabricação da cerâmica sofre algumas mudanças com as instalações de olarias nos colégios, engenhos e fazendas jesuítas, onde se produzia além de tijolos e telhas, também louça de barro para consumo diário.

Das influências trazidas a mais destacável foi a introdução do uso de torno e das “rodadeiras”. A partir do contato com essa técnica houveram maior simetria na forma, acabamento mais perfeito e menor tempo de trabalho.

3.1.3. A evolução da cerâmica.

A história da cerâmica mistura-se, muitas vezes, com a própria história da civilização: utensílios como: vasos, taças ou as ânforas são, em muitos casos, os únicos objetos sobre os quais pode-se reconstruir o grau de evolução, os costumes, a religião e até as mudanças de povos antigos. A arte da cerâmica floresceu entre os povos quase simultaneamente, refletindo nas formas e nas cores, o cotidiano e a cultura dos mesmos.

Os primeiros objetos cerâmicos retratavam a rotina dos povos: a caça, os animais, as lutas, entre outros.

Da descoberta aos dias de hoje, a cerâmica, tanto de uso comum como artístico, é produzida por toda parte, seja em grandes estabelecimentos, ou por pequenos artesãos, os princípios para a elaboração são basicamente idênticos, porém é indiscutível, que as técnicas se aprimoraram e aperfeiçoaram permitindo resultados excepcionais.

Com os produtos destinados ao comércio, quase exclusivamente, a produção cerâmica importava-se fundamentalmente à beleza. A invenção de um aparelho, roda de madeira movida por um pedal, criada aproximadamente em 2000 a.C., possibilitava a fabricação de vasos perfeitos, de superfície lisa e espessura uniforme, em curto espaço de tempo, produzindo assim, melhores peças de cerâmica do Mundo Mediterrâneo. Destacam-se os vaseiros de Atenas e Samos, com seus inúmeros pratos e taças de delicado acabamento.

Devido ao crescimento e prosperidade da cerâmica, novas técnicas surgiram, permitindo a criação da porcelana chinesa, cerâmicas etruscas, cerâmicas de Faenza e a Maiólica entre outras.

A cerâmica, hoje, ultrapassa o cotidiano para proporcionar auxílio em áreas científicas: como medicina, (próteses de ossos e dentária, nas obturações); na pecuária, (reveste os chips que são introduzidos no animal, possibilitando aferição mais precisa e segura), além de inúmeras outras.

Com o constante desenvolvimento industrial, os revestimentos cerâmicos utilizados em paredes e pisos tornaram-se acessíveis a todas as classes sociais, trazendo para todos os ambientes versatilidade, durabilidade e beleza.

3.1.4. Processo Evolutivo Para Revestimento Cerâmico

De acordo com a maioria das definições encontradas na literatura a palavra azulejo, originaria do árabe, significa “pedra polida”. Denomina-se azulejo uma placa cerâmica, pintada e vidrada em uma das faces e ranhuras na outra, que facilitam o assentamento.

A arte do azulejo foi amplamente difundida pelos islâmicos. A influência dos árabes a princípio na cerâmica peninsular e posteriormente na européia foi enorme, trazendo novas técnicas e estilos de decoração. (Ingrid Moura Wanderley*, Eduvaldo Paulo Sichieri)

A chegada em Portugal do termo azulejo se deu juntamente com os primeiros exemplares importados da Andaluzia e do Levante. Difundiu-se em outros países como a Itália e a Inglaterra, porém assumiu posição de destaque em Portugal.

Ainda que Portugal, não tenha sido grande produtor de revestimentos cerâmicos, foi o país europeu que, a partir do século XVI, mais utilizou o revestimento cerâmico em seus prédios.

Seu uso tornou-se freqüente em locais como igrejas, conventos e em Palácios Nobres da alta burguesia. No século XVIII, a implantação de um projeto de industrialização manufatureira no país simplificou os padrões dos azulejos existentes com o intuito de aumentar a produção. Com isso, o custo do produto diminuiu significativamente, sendo acessível a um público maior.

No Brasil, já independente, o uso do azulejo tornou-se, no século passado, bem mais freqüente, revelando-se um excelente revestimento para nosso clima.

3.1.5. A Cerâmica na atualidade

Nos últimos anos, com o aperfeiçoamento dos equipamentos, adoção de novas técnicas, controle de matérias-primas, dos processos e dos produtos fabricados, a produção de revestimentos cerâmicos evoluiu muito.

Hoje a Indústria Cerâmica pode ser subdivida em setores que possuem características particulares e com níveis de avanço tecnológico distintos.

➤ Cerâmica Vermelha

Abrange materiais com coloração avermelhada utilizados na construção civil (blocos, elementos vazados, tijolos lajes, tubos cerâmicos, telhas, e argilas expandidas) e ainda utensílios de uso doméstico e de adorno.

➤ Fritas e Corantes

Fabricadas a partir da fusão da mistura de diferentes matérias-primas, as fritas, ou vidrado fritado são aplicadas na superfície do corpo cerâmico que, após a queima, adquire aspecto vítreo, tornando a peça impermeável, aumentando a resistência à abrasão, além de efeito estético.

Já os corantes constituem-se de óxidos puros ou pigmentos inorgânicos sintéticos, obtidos da mistura de óxidos ou de seus compostos. Quando adicionados aos esmaltes ou aos corpos cerâmicos conferem colorações variadas.

➤ **Abrasivos**

Utilizam matérias-primas e processos similares aos da cerâmica, dentre os produtos destacam-se o óxido de alumínio eletrofundido e o carbeto de silício.

➤ **Cerâmica Avançada**

Desenvolvidos a partir de matérias-primas sintéticas de altíssima pureza e por meio de processos rigorosamente controlados, os produtos obtidos do chamado segmento cerâmico de alta tecnologia ou cerâmica avançada, classifica-se de acordo com suas funções em: eletroeletrônicos, magnéticos, ópticos, químicos, térmicos, mecânicos, biológicos e nucleares. Destacam-se: naves espaciais, satélites, usinas nucleares, materiais para implantes em seres humanos, aparelhos de som e de vídeo, suporte de catalisadores para automóveis, sensores (umidade, gases e outros), ferramentas de corte, brinquedos, acendedor de fogão, etc.

➤ **Revestimentos Cerâmicos**

Os revestimentos cerâmicos são constituídos geralmente de três camadas o suporte ou biscoito, o engobe, e o esmalte. São usados na construção civil para revestir paredes, pisos, bancadas e piscinas de ambientes internos e externos.

São compostos de matérias-primas naturais, argilosas e não argilosas. Os materiais argilosos, formados por uma mistura de variados tipos de argilas, conferem a composição desejada e são à base do suporte cerâmico. Os materiais não argilosos, (quartzo, feldspato e caulim), promovem a fusão da massa e os materiais sintéticos, por sua vez, são utilizados na decoração dos revestimentos, para a produção de engobes e esmaltes.

3.2. REVESTIMENTOS CERÂMICOS

3.2.1. Produtos e processos de fabricação de revestimentos cerâmicos

3.2.1.1. Classificação dos produtos/processos de acordo com as Normas Brasileiras

Os revestimentos cerâmicos podem ser classificados em função do processo de fabricação utilizado, de acordo com sua superfície, assim como suas características técnicas.

Alguns produtos cerâmicos são recobertos de uma camada vítrea impermeável, seja por exigências práticas, estéticas ou decorativas. Portanto, a qualidade dos revestimentos cerâmicos está intimamente ligada a composição das matérias-primas e ao processo de fabricação utilizado. (BARBA, 1997)

As normas para revestimentos cerâmicos são descritas a seguir:

NBR 13816 – Placas cerâmicas para revestimento – Terminologia. Rio de Janeiro: ABNT, 1997. (Define termos relativos às placas cerâmicas para revestimento, esmaltadas e não esmaltadas).

NBR 13817 – Placas cerâmicas para revestimento – Classificação (Classifica placas cerâmicas para revestimentos, visando promover a especificação correta para o uso).

NBR 13818 – Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e Métodos de ensaios. (Fixa características exigíveis para fabricação, marcação, declarações em catálogos, recebimento, inspeção, amostragem, ensaios opcionais complementares, métodos de ensaios e aceitação de placas cerâmicas para revestimento).

De acordo com a NBR 13817 os revestimentos cerâmicos são classificados pelos seguintes critérios:

- a) Esmaltados e não esmaltados;
- b) Método de fabricação
- c) Grupos de absorção de água
- d) Classe de resistência à abrasão superficial
- e) Classe de resistência ao manchamento
- f) Classe de resistência ao ataque de agentes químicos
- g) Aspecto superficial ou análise visual.

1) Quanto ao tipo de superfície:

- a) Esmaltados (glazed) ou codificadas com a sigla GL
- b) Não esmaltada (unglazed) ou codificadas com a sigla UGL

2) Quanto ao método de fabricação:

- c) Extrudada (A)
- d) Prensadas (B)
- e) Outros (C)

3) Quanto aos grupos de absorção de água

Classificação quanto aos grupos de absorção de água conforme apresentado na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Classificação do revestimento cerâmico segundo absorção de água.

Absorção de água	Classe	Resistência Mecânica	Denominação
$\leq 0,5 \%$	BI a	Altíssima	Porcelanato
$> 0,5 \text{ a } \leq 3,0 \%$	BI b	Muito alta	Grês
$> 3,0 \text{ a } \leq 6,0 \%$	BII a	Alta	Semi-grês
$> 6,0 \text{ a } \leq 10,0 \%$	BII b	Média	Semi-poroso
$> 10,0 \%$	BIII	Baixa	Poroso

Fonte – ANFACER, 2002.

4) Quanto a resistência à abrasão superficial

São classificados em 5 classes de resistência conhecidas como PEI, conforme apresentado na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Classificação do revestimento cerâmico quanto a classes de resistência.

Estágio de abrasão	Classe de Abrasão
Nº de ciclos para visualização	
100	PEI 0
150	PEI 1
600	PEI 2
750, 1500	PEI 3
2100, 6000, 12000	PEI 4
acima de 12000	PEI 5

5) Quanto a resistência ao manchamento, ou a classes de limpabilidade:

Esta classificação indica a facilidade de remoção de manchas.

Classe 5 – máxima facilidade de remoção de manchas

Classe 4 – mancha removível com produto de limpeza fraco

Classe 3 – mancha removível com produto de limpeza forte

Classe 2 – mancha removível com ácido clorídrico, hidróxido de potássio e tricloroetileno

Classe 1 – impossibilidade de remoção de manchas

6) Quanto a resistência ao ataque de agentes químicos:

São classificados quanto a resistência ao ataque de agentes químicos, conforme apresentado na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Classificação do revestimento cerâmico quanto a resistência ao ataque de agentes químicos.

Agentes Químicos		Alta (A)	Média (B)	Baixa (C)
Ácidos	Alta Concentração (H)	HAA	HB	HC
Álcalis	Baixa Concentração (L)	LA	LB	LC
Produtos domésticos e de piscinas		A	B	

7) Quanto a resistência ao aspecto superficial ou análise visual.

A NBR 13817 classifica os revestimentos cerâmicos como produto de primeira qualidade quando 95% das peças examinadas, ou mais, não apresentarem defeitos visíveis na distância padrão de observação ($1,00 \pm 0,05$ m de distância de um painel de 1m^2 preparado por outra pessoa).

Entre os tipos de revestimentos cerâmicos o porcelanato, segundo a classificação acima é o que apresenta menor absorção de água.

De acordo com a norma brasileira (ABNT NBR15463: 2007): “Porcelanatos são placas cerâmicas para revestimento constituídas por argilas, feldspatos e outras matérias-primas inorgânicas. Destinam-se a revestir pisos e paredes, podendo ser conformados por prensagem, extrusão ou por outros processos.

O processo de fabricação envolve elevado grau de moagem, alto teor de matérias-primas fundentes e alta densificação após a queima, resultando em produtos com baixa porosidade e elevado desempenho técnico. Podem ser esmaltados ou não, polidos ou naturais, retificados ou não retificados”.

3.2.2. Etapas do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos

Os processos de fabricação se classificam como: via seca e via úmida:

➤ VIA SECA

Neste processo de fabricação, as matérias-primas são preparadas para a conformação por prensagem com sua umidade natural, o beneficiamento dos materiais envolve somente misturas e desagregações para, em seguida, serem prensados. O processo é simples permitindo uma diminuição enorme de energia, manutenção, mão-de-obra e, conseqüentemente, custo.

A seguir é apresentado, na figura 3.1, cada etapa do processo de fabricação de revestimento cerâmico em uma empresa da região de Santa Gertrudes.

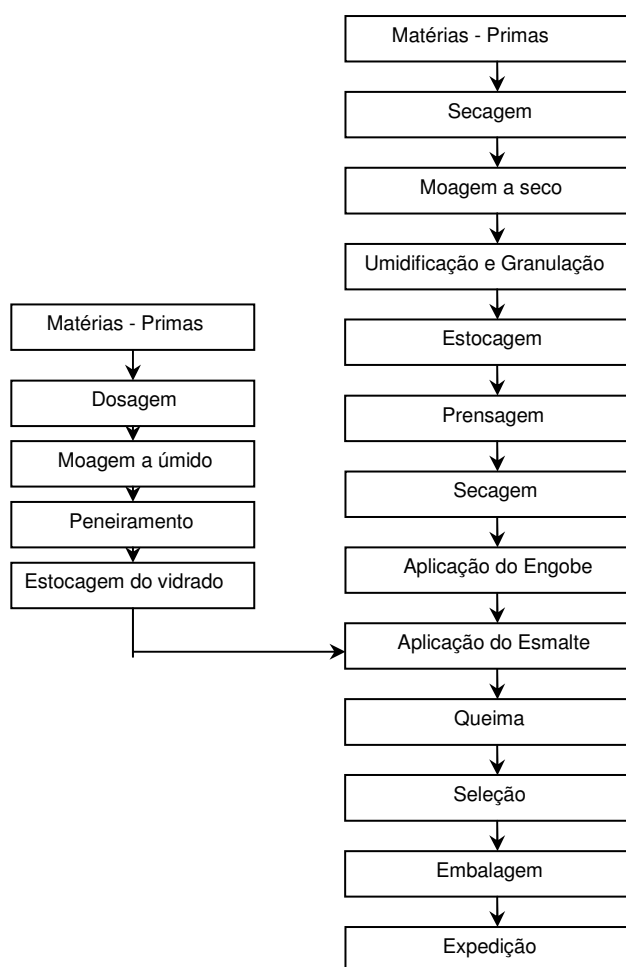


Figura 3.1. Adaptação do fluxograma do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos Via Seca. (ABC,2002)

Preparação da matéria-prima

O processo de preparação do pó cerâmico se dá através de via seca. A argila é explorada em jazidas através de maquinários, onde os torrões maiores são moídos ao ar livre e amontoados para descanso, este processo elimina os gases naturalmente, e dá início a qualificação dos produtos. Os torrões secos são transferidos para barracões de estocagem, começando a etapa de moagem. Uma das variáveis que qualifica a excelência do pó é o peneiramento. O pó é umidificado de 8 a 9,5% sendo transferido através de correias transportadoras para silos de armazenagem. As figuras a seguir 3.2 (a), 3.2 (b), 3.2 (c) e 3.2 (d) apresentam o processo de preparação da matéria-prima, estocagem e transporte para a fabricação de revestimentos cerâmicos.



Figura 3.2. Fotografias da Estocagem (a); Preparação (b) e transporte (c) e (d) da matéria-prima para a fabricação dos suportes cerâmicos.

Prensagem

O pó cerâmico é prensado, eliminando o ar da peça cerâmica, conferindo assim uma melhor compactação e qualidade na conformação da peça. As figuras a seguir 3.3(a), 3.3(b), 3.3(c) e 3.3(d) apresentam o processo de preparação da matéria-prima do suporte cerâmico.



Figura 3.3. Fotografias das etapas de conformação do pó cerâmico em formatos pré-definidos (a), (b), (c) e (d).

Secagem

Logo após a etapa de prensagem as peças cerâmicas passam por secadores horizontais para a retirada do excesso de umidade, isto é, a umidade que gira em torno de 9,5% cai para 0,6%, permitindo assim uma melhor aplicação dos esmaltes.

Aplicação do engobe

Nesta etapa do processo, as peças cerâmicas recebem a aplicação do engobe, que tem as seguintes funções: eliminar as imperfeições da peça, aumentando a homogeneidade da mesma para receber o esmalte, impermeabilizar, aumentar a resistência ao desgaste, ao ataque químico e à resistência mecânica. As figuras 3.4 apresentam a aplicação da camada de engobe nos suportes cerâmicos.



Figura 3.4. Fotografias da aplicação da camada de engobe nos suportes cerâmicos.

Esmaltação

Nesta etapa que as placas cerâmicas recebem seu acabamento estético. O processo de aplicação dos esmaltes pode ser feito através de máquinas impressoras de ultima geração. As figuras 3.5(a) e (b) ilustram a aplicação da camada de esmalte e serigrafia.

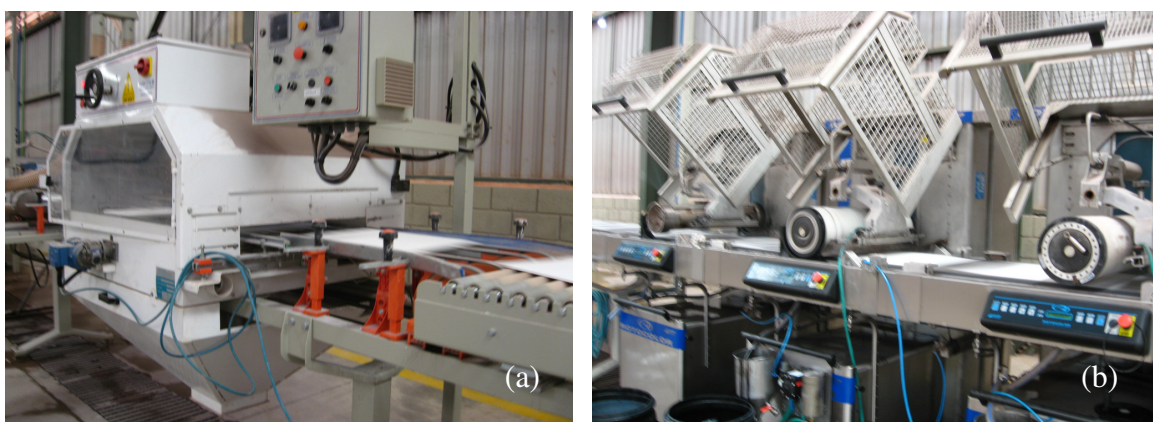


Figura 3.5. Fotografias da aplicação da camada de esmalte (a) e aplicação de decoração nas peças (b)

Queima

Uma vez aplicado os esmaltes, a etapa seguinte é a queima. As peças são queimadas a uma temperatura de aproximadamente 1.200°C , fazendo com que haja uma sinterização perfeita entre a base e os esmaltes aplicados, é nesta etapa que os produtos adquirem suas características finais, tais como: alta resistência mecânica, alta resistência à abrasão e baixa absorção de água. Além disso, é após a queima que algumas cores são realçadas. As figuras 3.6(a) ilustram o momento da entrada do forno e 3.6(b) o forno contínuo a rolo.



Figura 3.6. Fotografias das peças no momento da entrada do forno (a) e Forno contínuo a rolo (b).

Escolha

Após a queima, há uma avaliação para identificação de defeitos superficiais, através de colaboradores altamente treinados e, com ajuda de processo eletrônico, ocorre a identificação dos dimensionamentos dos pisos e revestimentos. Após esta etapa, os produtos são classificados, embalados automaticamente, paletizados por robôs, inspecionados e transferidos para estoque de produtos acabados, através de sistema de código de barras. Nas figuras 3.7 (c) e 3.7 (d) são ilustrados o momento em que as peças cerâmicas saíram do forno e a etapa de embalagem, respectivamente.



Figura 3.7. Fotografias da análise visual das peças após a queima (c); Expedição e embalagem (d).

Controle de qualidade

O Controle de Qualidade tem a função de monitorar todo o processo produtivo, desde o controle da matéria-prima (argila), passando pela qualidade dos esmaltes e sua aplicações até o produto final, quando são realizadas inspeções de amostras da produção para que se obtenha um controle estatístico da qualidade.

Expedição

A expedição é encarregada de realizar o controle do estoque físico de produtos acabados (entrada e saída), através de sistema automatizado de código de barras.

➤ VIA ÚMIDA

Na fabricação por via úmida, apresentado no fluxograma da figura 3.8, as matérias-primas moídas e homogeneizadas garantem melhor interação entre os materiais e um melhor controle do processo. As matérias-primas são dosadas, e com adição de água são moídas. Essa mistura denomina-se barbotina, que é homogeneizada em grandes tanques e seguindo para um equipamento chamado atomizador ou spray-dryer, que a rigor é um grande e sofisticado secador. Neste equipamento a barbotina é pulverizada em forma de spray dentro de um grande ciclone (câmara) junto com ar quente. A medida que a umidade é extraída, a barbotina agrega-se em pequenos grãos, com forma e umidade muito adequada para uma boa prensagem. Os grãos são prensados no formato desejado, adquirindo a compactação desejada, resultando no “biscoito” cru.

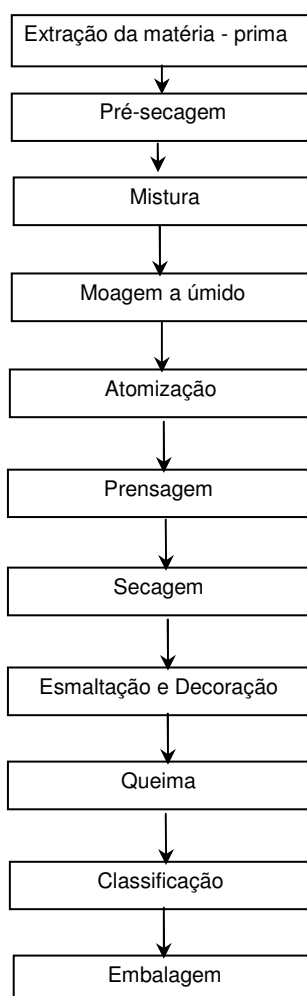


Figura 3.8. Fluxograma do processo de fabricação de revestimento cerâmico – via úmida – (Guia técnico ambiental da indústria de cerâmica branca e de revestimento 2006)

3.2.3. Definição das camadas do Revestimento Cerâmico

Os revestimentos cerâmicos esmaltados são constituídos de três camadas, como ilustrado na Figura 3.9, através da imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As principais características são: absorção de água, abrasão superficial, resistência às manchas, resistência à ácidos, dureza e choque térmico.

O suporte cerâmico tem por finalidade conferir resistência mecânica ao conjunto, para tanto é relativamente mais espesso que as outras camadas. Uma de suas características mais importantes é sua porosidade expressa através da absorção de água (AA) que é a razão entre o peso de água absorvida pelos poros abertos da peça e seu peso seco. Outra característica importante do suporte é a cor. Especialmente, nos casos em que o esmalte é transparente, a cor do suporte pode influenciar na decoração final da peça. (Melchiades,2003)

A camada de engobe tem como principais funções ocultar a cor do suporte cerâmico, impedir reações não desejáveis entre o suporte e o esmalte cerâmico, eliminar defeitos superficiais do suporte, contribuir para o ajuste do acordo esmalte-suporte, suavizar o fenômeno mancha d'água e impermeabilizar o produto, além de realçar as cores e as características da cobertura final. (Melchiades,2003)

A camada de esmalte tem como principal função impermeabilizar a superfície do revestimento.

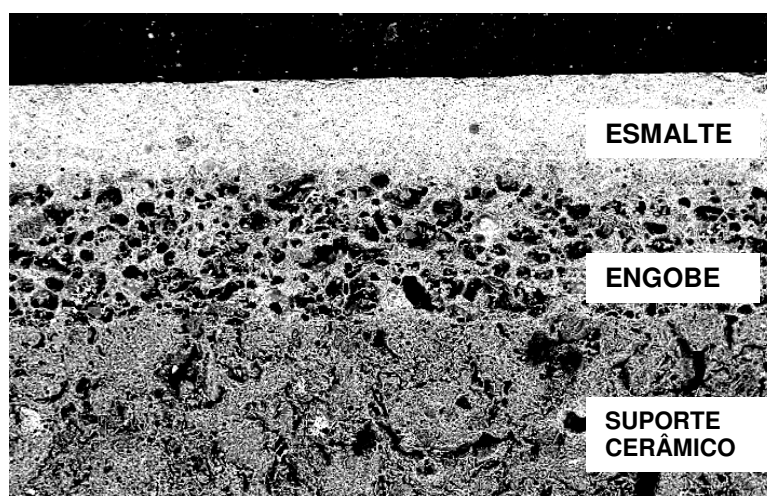


Figura 3.9. Imagem ilustrativa das camadas que constituem os revestimentos cerâmicos esmaltados, obtidas por MEV

3.2.4. Definição de Engobes

É uma cobertura intermediária aplicada no corpo cerâmico cru ou queimado. É constituído por uma mistura de argilas, caulins, materiais não plásticos como quartzo, feldspatos, sienitas, fritas fundentes, etc e, algumas vezes, corantes cerâmicos. (Boraschi, 1996).

3.2.5. Propriedades dos Engobes

Dentre as propriedades dos engobes destacam-se:

a) Homogeneidade;

b) Controle granulométrico:

- no caso da desgaseificação dos carbonatos, se o grão não for reduzido irá produzir núcleos de desgaseificações;
- trincas na secagem são influenciadas pelo tamanho dos grãos;
- a presença de partículas minerais nas argilas, como piritas, carbonato de cálcio, dolomitas em tamanhos superiores a 80 μm , podem produzir manchas, furos e bolhas, segundo sua natureza e,
- a desgaseificação através do engobe diminui com o tamanho de partícula,

c) A contração do engobe durante a secagem e queima deve ser moderada e adaptada ao suporte sobre o qual se aplica, cru ou queimado; formando boa interface durante a queima, sem defeitos nas decorações e esmaltes aplicados sobre ele.

d) A brancura do engobe (reduzido teor de ferro nas matérias primas); e

e) A interface formada com o suporte depende do teor de óxidos fundentes no engobe, assim como das matérias-primas que o compõem.

(Pracidelli, 2008)

3.2.6. Composição Química dos Engobes

Compostos por materiais plásticos e não plásticos.

Materiais plásticos:

Representados pelas argilas, caulins e bentonitas.

As propriedades mais desejadas são:

- Brancura após a queima em forno;
- Boa textura;
- Boa aderência;
- Boa defloculação;
- Baixa viscosidade e
- Tixotropia, fenômeno da diminuição da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento

As argilas tipo “ball clays” são bastante utilizadas nas formulações de engobe devido ao seu poder adesivo e a capacidade de vitrificar em temperaturas relativamente baixas (1.170 - 1.280 °C). A quantidade usada depende do suporte e da brancura desejada.

Os caulins primários são constituintes importantes dos engobes devido a sua brancura e refratariedade quando queimados, apresentam baixa plasticidade, aderência e contração durante a secagem e queima. Já os caulins sedimentares conferem aderência e contração próximas às das argila.

As bentonitas são minerais argilosos muito plásticos e contendo partículas muito finas, que tem por finalidade reduzir a tendência a sedimentação, modificam acentuadamente as propriedades reológicas das suspensões, aumentando sua pseudoplasticidade e viscosidade. São utilizadas em pequenas proporções e de maneira controlada.

Materiais não plásticos:

Conhecidos por refratários ou fundentes, estes materiais diminuem a contração de secagem do engobe, bem como a viscosidade e tixotropia, sendo as fritas cerâmicas os fundentes primários e os feldspatos, talcos ou carbonatos e silicatos de cálcio e magnésio os fundentes secundários.

Os feldspatos permitem a desgaseificação dos materiais do suporte, antes da sinterização do engobe, bastante utilizados para temperaturas altas (acima de 1.050 °C).

O carbonato de cálcio é um fundente importante, pois atrasa a formação de fase líquida, devido ao seu comportamento químico (temperaturas altas), pode ser adicionado aos engobes em até 5%, no caso da monoqueima.

Para garantir uma boa interface com o suporte é fundamental a incorporação de fritas em baixas temperaturas (menos de 1.000 °C). Em contrapartida, em temperaturas mais elevadas, é recomendável o uso de fritas, sobretudo se são pretendidos engobes de baixa porosidade.

O tipo de frita e a quantidade a serem utilizadas definem a fase líquida formada, que deve limitar-se entre pequenas adições: pouca fundência e pequena aderência do engobe ao corpo cerâmico, pouca interface e causando o empeno convexo do mesmo. Grandes adições: fritas muito fundentes, aumentam a reatividade do engobe até os componentes do suporte, podendo produzir reações de decomposição e furos sobre o esmalte. (Pracidelli, 2008).

Devido a sua refratariedade e atuando também como agentes branqueadores são utilizados quartzo e a alumina, este primeiro em quantidades não superiores a 20%, pois tende a produzir gretamento nos esmaltes aplicados sobre o engobes.

O silicato de zircônio e as fritas brancas atuam como opacificantes.

3.3.FENÔMENO MANCHA D'ÁGUA

3.3.1 Definição do fenômeno mancha d' água

A mancha d'água é a variação da tonalidade do produto quando o suporte da peça entra em contato com umidade, desaparecendo quando a peça seca.

3.3.2 Possíveis causas do aparecimento da mancha d' água

No Brasil, o fenômeno da mancha d'água é visto como um defeito dos revestimentos cerâmicos. (Melchiades, 2003)

Segundo a literatura, (Melchiades, 2003), as possíveis causas que ocasionam o umedecimento do suporte cerâmico e, eventualmente, o desenvolvimento da mancha d'água, estão associadas a especificação de material inadequado para o rejunte, assentamento incorreto ou falha de alguma parte da estrutura, como vazamentos hidráulicos, infiltrações.

3.3.3. Maneiras de evitar o aparecimento da mancha d' água

Como a principal maneira para evitar o aparecimento da patologia é por meio do controle das características do engobe. Os engobes impermeáveis não apresentam variação de sua tonalidade, mesmo quando ocorre à absorção de água por parte do suporte e, por serem opacos, impedem que a alteração de cor sofrida pelo suporte seja vista a partir da face esmaltada do revestimento.

Para se obter engobes impermeáveis, entretanto, é necessário:

- O conhecimento das características físicas e químicas de cada componente;
- das condições de fabricação do engobe;
- das condições de aplicação e;
- condições de queima.

É necessária a compatibilidade das propriedades do engobe com as do suporte, esmalte e as condições de fabricação, ou seja, é preciso desenvolver engobes impermeáveis, porém, sem se esquecer dos demais requisitos para um bom engobe.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O trabalho constitui-se de três etapas:

1ª) Estabelecimento da correlação entre as composições químicas de engobes, que apresentam a patologia mancha d'água e a espessura da camada; os efeitos da variação da espessura da camada de engobe e fases cristalinas.

2ª) Alteração da composição química dos engobes, com a adição de materiais refratários; efeitos da composição do engobe na microestrutura.

3ª) Comparação dos engobes analisados com peças cerâmicas que não apresentam a patologia mancha d'água.

MATERIAIS UTILIZADOS

4.1.1. 1ª Etapa : Preparação das amostras do engobe A e B

Para a realização do trabalho foram utilizados os suportes cerâmicos produzidos e cedidos pela empresa Incopisos, localizada em Santa Gertrudes, que foram retirados aleatoriamente do processo de produção, antes de receber a aplicação da camada de engobe e esmalte. Os suportes cerâmicos foram secos posteriormente em estufa a 110°C, durante um período de 4h, para a retirada da umidade. A figura 4.1 mostra o suporte cerâmico antes de ser submetido a queima em forno industrial.



Figura 4.1 - Suporte cerâmico antes da queima em forno industrial.

Para a aplicação da camada de engobe nos suportes cerâmicos realizou-se inicialmente a limpeza da superfície da peça, com jato de ar.

Para avaliar os efeitos da influência da espessura da camada de engobe no fenômeno mancha d' água, foram aplicadas quantidades de engobes de 25, 35, 40, 50 e 60 g nos suportes cerâmicos de dimensões nominais de (40 × 40cm). Tais aplicações correspondem a camadas específicas aproximadas de 160, 220, 250, 312 e 375 g engobe úmido/m²peça.

Foram produzidas amostras em triplicata para cada gramaje citada acima. Os suportes cerâmicos que saíram da estufa tiveram sua massa pesada em balança de precisão. A seguir iniciou-se a aplicação da camada de engobe, com o auxílio de um aerógrafo nos suportes cerâmicos, como mostrado nas figuras 4.2 e 4.3.



Figura 4.2 - Câmara de aplicação do engobe com aerógrafo.



Figura 4.3 - Aplicação com aerógrafo nos suportes cerâmicos

Após a aplicação da camada de engobe nos suportes cerâmicos realizou-se a pesagem novamente das peças, para confirmação da quantidade de engobe desejada. A etapa seguinte foi a aplicação da camada vítrea, esmalte, realizada também com o auxílio de um aerógrafo, sobre as peças cerâmicas.

Para que fossem simuladas as mesmas condições de um processo de fabricação de revestimentos cerâmicos, as peças foram queimadas no forno industrial a rolo, a temperatura de 1125 °C, num ciclo de queima de 25 minutos.

A seguir é apresentada uma seqüência de fotos do processo industrial de queima das peças cerâmicas estudadas. As figuras 4.4(a) e 4.4(b) mostram o momento em que as peças cerâmicas foram colocadas no forno industrial. O forno industrial a rolo é apresentado nas figuras 4.5 (a) e 4.5(b). As peças que saíram do forno após a queima são apresentadas nas figuras 4.6(a) e 4.6(b).

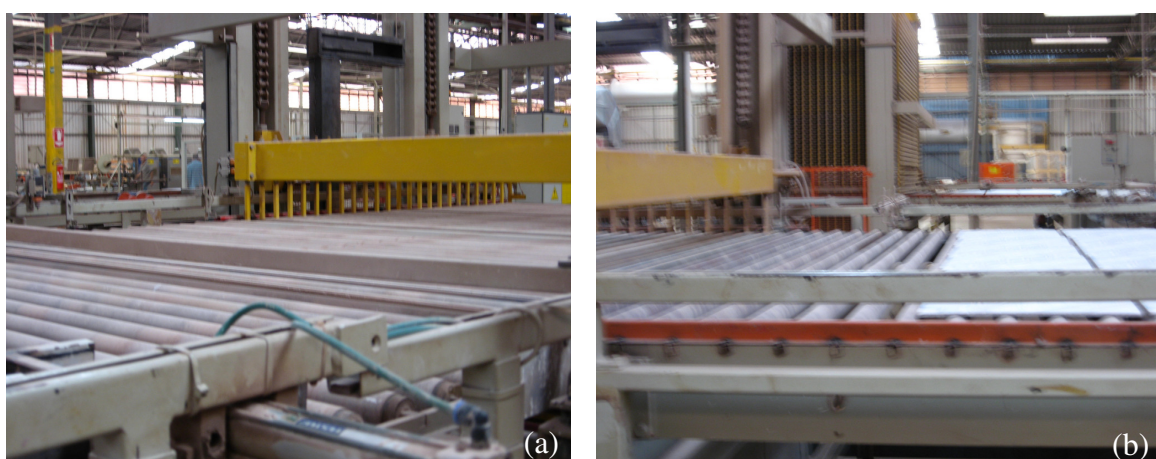


Figura 4.4 – Momento em que as peças são colocadas no forno industrial



Figura 4.5 – Forno industrial a rolo da empresa Incopisos

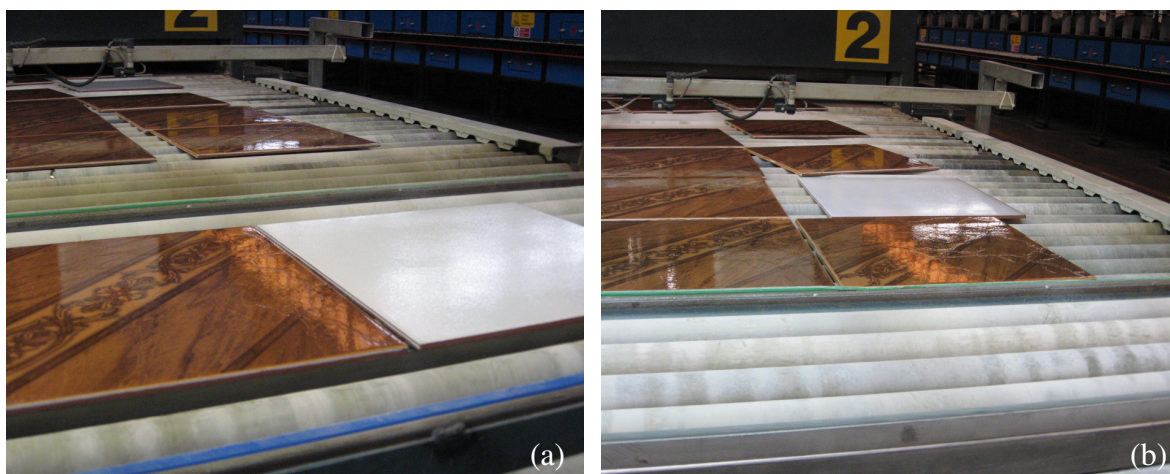


Figura 4.6 – Saída das peças após a queima em forno industrial

A identificação e classificação dos revestimentos cerâmicos quanto ao aparecimento da mancha d'água foi efetuada segundo metodologia estabelecida pelo laboratório do Centro Cerâmico do Brasil, conforme mostrado na figura 4.7.

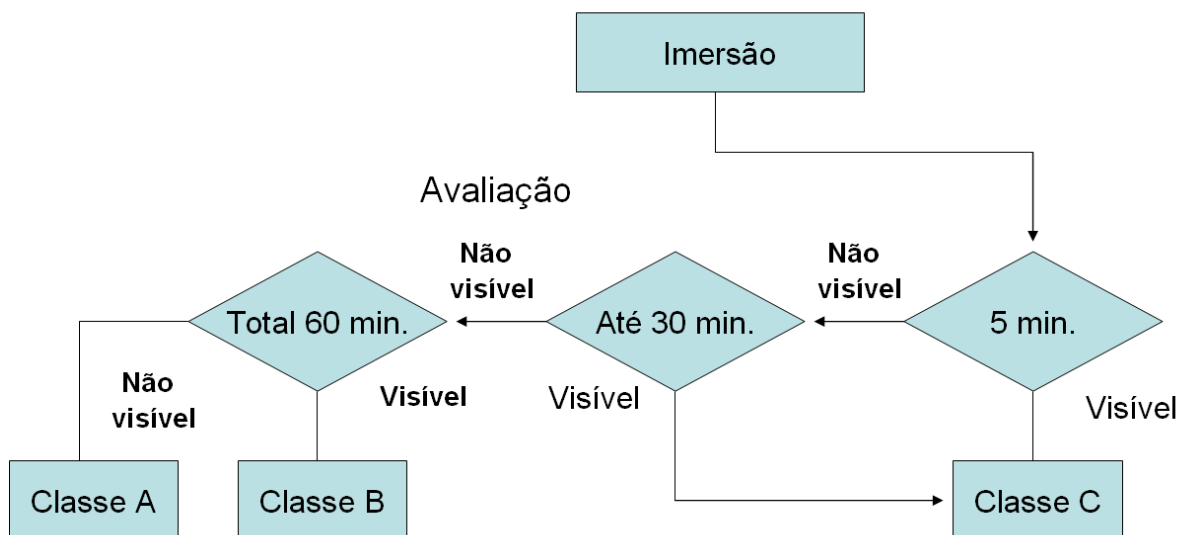


Figura 4.7 – Esquema para avaliação e classificação da mancha d'água

Foi realizada a análise visual nas peças cerâmicas, para verificação da alteração de tonalidade após imersão e transcorridos os crescentes tempos de secagem utilizando-se a classificação A, B ou C, conforme descrito na introdução.

Para o estudo da variação da tonalidade (ΔE) foram delimitados dois círculos, com a ajuda de um gabarito, como mostrado na figura 4.8, na superfície esmaltada das peças cerâmicas, para a medida das coordenadas tricromáticas (L^* , a^* , b^*) e variação da tonalidade (ΔE), com o auxílio de um espectrofotômetro de reflectância (Konica Minolta modelo CM-508-d), nos tempos de 5 min, 120min, 240min, 480min, 1440min e 2880min.

As medidas colorimétricas L^* a^* b^* foram obtidas com base no espaço de cor CIELAB, onde a coordenada L^* indica luminosidade, a coordenada a^* indica tonalidade na direção do verde ($-a^*$) para o vermelho ($+a^*$) e a coordenada b^* é uma indicação de tonalidade na direção do azul ($-b^*$) para o amarelo ($+b^*$). A diferença de tonalidade (ΔE) é calculada através da seguinte equação: $(\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2})$, proposta por Boschi, como maneira de estabelecer parâmetros quantitativos para a avaliação da mancha d'água não perceptíveis pelo olho humano.



Figura 4.8 - Peça cerâmica indicando a região onde foram medida as coordenadas tricromáticas (L^* , a^* , b^*).

Para a avaliação quantitativa da variação de tonalidade o procedimento adotado constituiu-se da imersão parcial das peças cerâmicas, até aproximadamente a sua metade, em água potável a temperatura ambiente, deixando-os imersos durante um período de 5 minutos. Novas medidas, nas mesmas regiões, foram realizadas depois de transcorridos os 5 minutos (L_1^* , a_1^* , b_1^*), calculando-se o valor de (ΔE_t). Em seguida, foram realizadas novas determinações das coordenadas cromáticas (L_t^* , a_t^* , b_t^*) para crescentes tempos de secagem, calculando-se as diferenças de tonalidade (ΔE_t) em relação a tonalidade original das peças. As figuras 4.9 mostram o fenômeno da mancha d'água. É possível notar a absorção de água.

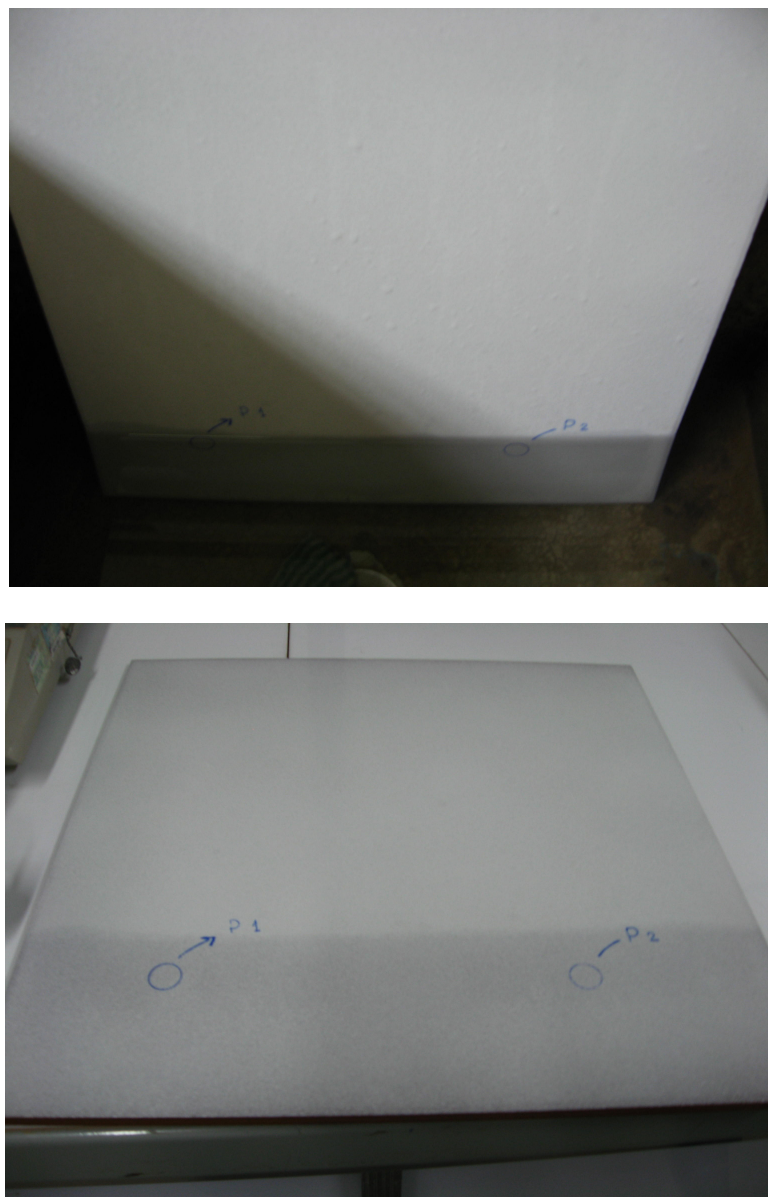


Figura 4.9 – Seqüência de imagens mostrando o ensaio da mancha d'água.

4.1.2. 2ª Etapa : Alteração da composição química dos engobes

A segunda etapa do trabalho foi delineada com o intuito de variar a composição dos engobes da fase 1, visando a adição de materiais refratários com melhores índices de refração e que mantivessem a fase vítrea e o grau de porosidade adequados.

Para isso foram confeccionados dois tipos de engobes pela empresa Colorminas e cedidos para a realização do trabalho, os engobes foram nomeados de C e D.

Posteriormente, foram prensadas pastilhas de 10mm de diâmetro, contendo aproximadamente 0,50g de engobe. Para que fossem simuladas as mesmas condições de queima, de uma peça cerâmica, as pastilhas foram queimadas no forno industrial da empresa Incopisos, na temperatura de 1125°C, num ciclo de queima de 25 minutos, conforme mostrado nas fotos 4.10 e 4.11.



Figura 4.10 – Pastilhas de engobe antes da queima no forno industrial



Figura 4.11 – As pastilhas no momento em que foram colocadas no forno.

4.1.3. 3ª Etapa: Comparação dos engobes analisados com peças cerâmicas que não geram reclamações quanto a mancha d'água

Na terceira etapa do trabalho comparou-se os resultados dos engobes obtidos pela análise química realizada pela técnica de fluorescência de raios X e a análise das fases presentes realizada por difratometria de raios X, com a microestrutura da camada de engobe de pisos que não apresentam o fenômeno da mancha d' água.

Para isso, foram selecionadas peças cerâmicas industrializadas com o processo de fabricação, via seca, mas que não apresentaram a patologia, quando submetidas ao ensaio de manchamento. Ainda, para efeito comparativo, foram realizados os mesmos ensaios para amostras fabricadas por via úmida.

4.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização para este trabalho.

4.2.1. Método Hidrostático – Princípio de Archimedes

O princípio de Archimedes afirma que o peso e o empuxo são duas forças que agem em um corpo imerso em um fluido cuja intensidade do empuxo é igual ao peso do volume do fluido deslocado pelo corpo.

As pastilhas de engobe queimadas em forno industrial foram imersas em um líquido fervente durante um tempo suficiente para que o líquido penetre na superfície irregular e regiões em espaços abertos, com poros.

Da equação 1 obtém-se o cálculo da densidade hidrostática.

$$\rho_H = (M_s \cdot \rho_L) / (M_u - M_i) \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: ρ_H é a densidade do material (g/cm^3)

M_s é a massa seca (g)

ρ_L é a densidade do líquido na temperatura medida (g/cm^3)

M_u é a massa úmida do material (g)

M_i é a massa imersa do material (g)

As densidades hidrostáticas aparentes das amostras queimadas em forno industrial dos engobes C e D foram obtidas em uma balança marca METTLER TOLEDO modelo AG 204 com precisão de 10^{-4}g .

As amostras foram colocadas em fervura durante 2 horas em água destilada e resfriadas a temperatura ambiente.

Posteriormente foram realizadas as medidas de massa úmida e imersa, e da temperatura da água destilada. A medida da massa seca é obtida após secagem em estufa a 100°C e resfriada em um dessecador.

4.2.2. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX – EDS) e Difração de Raios X (DRX)

As amostras a serem analisadas por difração de raios x podem estar na forma de monocristais ou policristais.

As amostras policristalinas são utilizadas na técnica conhecida como método do pó (KLUG;ALEXANDER,1974), onde utiliza-se um pó fino constituído por cristalitos orientados aleatoriamente. A incidência de um feixe de radiação monocromática na amostra irá produzir um padrão de círculos concêntricos.

As primeiras técnicas para aplicação do método do pó foram desenvolvidas a partir de 1920 (KLUG;ALEXANDER,1974). As técnicas mais conhecidas e utilizadas até hoje são a câmara de Debye-Scherrer e câmara de Guinier. A característica comum destas técnicas é a utilização de um filme para a coleta dos dados.

Os difratômetros de raios x foram desenvolvidos um pouco mais tarde, entre 1950 e 1960, sendo automatizados em 1980 (WARREN,1959). Estes equipamentos apresentam muitas vantagens, como: rapidez e precisão na coleta de dados por um detector de raios x e facilidade na preparação e posicionamento das amostras.

A geometria mais utilizada para os difratômetros é a de Bragg-Brentano, onde um feixe de radiação monocromática incide em uma amostra na forma de pó compactado, rotacionada em um ângulo θ , enquanto os dados são coletados por um detector que se move em 2θ (CULLITY,1978).

O padrão de difração obtido por contagens de um detector é um gráfico da intensidade, medida em contagens por segundo, em função da posição angular.

A posição angular do feixe difratado depende dos espaçamentos entre os planos de átomos na amostra e do comprimento de onda da radiação. A posição das linhas de difração contém dados para identificação de fases, determinação do parâmetro de célula, mudanças de fase (polimorfismo) e os valores da distância interplanar (d).

As equações básicas da difração de raios x são as mesmas que regem a difração de nêutrons (PADILHA; AMBRÓSIO,1985), exceto pelo efeito de espalhamento do feixe. O feixe de nêutrons pode ser obtido de um reator ou fontes de nêutrons emitidos por pulsação. Os dados podem ser obtidos por comprimento de onda fixo ou ângulo fixo. Os dados do feixe difratado são coletados por um detector móvel com fendas de colimação.

A fonte de nêutrons mais utilizada é a fonte de nêutrons pulsada para difratometria do pó com emissão sincronizada TOF("time of flight"). No caso de difração TOF em uma fonte de reator, um pulsador produz um feixe de nêutrons policromático e o padrão de difração da amostra, é obtido por um conjunto de detectores de foco regulado em função da difração TOF.

Utilizando sinais de Raios X (feixe primário), o espectrômetro de fluorescência de Raios X (FRX) estimula o material a ser analisado.

Os elementos presentes no material emitem por conseguinte seus respectivos Raios X característicos (fluorescentes) que são detectados pelo equipamento, são então determinados qualitativa e quantitativamente os elementos presentes no material.

Esta técnica conhecida por EDS, a FRX por energia dispersiva, mostra que os Raios X são detectados através de um detector (semicondutor), o qual permite análises simultâneas multi-elementar possibilitando uma análise extremamente rápida mesmo na faixa de ppm.

As análises ao ar são possíveis, devido à pequena distância entre o material e detector, desta forma, a grande maioria dos materiais pode ser medida sem necessidade do vácuo.

Das amostras de engobe A, B, C e D foram obtidas as composições químicas através de um espectrômetro marca SHIMADZU, modelo EDX 900HS.

As amostras foram condicionadas em porta amostra de teflon e propileno sob atmosfera a vácuo.

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) baseado na emissão de um feixe de elétrons entre um catodo e um anodo, parte da diferença de potencial produzida (0,50 a 30KV) para acelerar este feixe de elétrons e interagir com a superfície de uma amostra para ser analisada contida em uma câmara de vácuo.

O percurso deste feixe é corrigido através de lentes condensadoras e desta forma varrem a superfície da amostra. Esta interação promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, Auger, catodo luminescência, raios X característicos e fótons.

Dentre estas emissões secundárias os elétrons secundários e os retroespalhados são os sinais mais utilizados na formação de imagens no MEV. Capaz de produzir imagens de alta resolução da ordem de até 300.000 vezes, o MEV permite a obtenção de resultados tanto estruturais como químicos.

Nas análises efetuadas as imagens observadas dos pós e das amostras após a queima foram obtidas pelo microscópio marca PHILIPS, modelo XL30. Os porta amostras utilizados foram de alumínio.

Uma pequena quantidade de pós de engobes tipo A, B, C e D foram utilizadas para precipitar no porta amostra. Após a secagem da suspensão foi aplicado um recobrimento de ouro por sputtering e levado então ao MEV para observação da forma e tamanho das partículas e/ ou aglomerados.

4.2.4. Difratoômetro de Raios x

Os primeiros equipamentos desenvolvidos para a aplicação da técnica de difração de raios x foram às câmaras com filmes para detecção do feixe difratado.

Entretanto, as câmaras de pó apresentam algumas desvantagens. Os tempos de exposição são relativamente longos e os dados obtidos não tem boa precisão estatística.

A substituição de filmes por detectores de fótons levou ao desenvolvimento de vários tipos de geometria para os difratômetros. A geometria mais utilizada nos difratômetros comerciais é a geometria de Bragg-Brentano (CULLITY, 1978).

4.2.4.1. Análise quantitativa de fases – Método de Rietveld

O desenvolvimento de métodos computacionais aplicados a difratometria de pó tem possibilitado a análise estrutural de padrões de difração digitalizados. O método de Rietveld (VALDES; RODRIGUEZ; CARRIO, 1995) é uma aplicação dos princípios básicos de física da difração e de parâmetros cristalográficos fundamentais, como parâmetros de rede, estados de oxidação e posições de ocupação na célula unitária para o cálculo das intensidades do padrão de difração.

O método de Rietveld é baseado na construção de um padrão de difração calculado, de acordo com o modelo estrutural. O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, como:

- a) simetria do grupo espacial
- b) posições atômicas
- c) posições de ocupação
- d) parâmetros de rede

O padrão calculado ao se ajustar ao padrão observado fornece dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração. O termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado. O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração.

Os parâmetros, específicos de cada fase, que variam durante o refinamento são (YOUNG, 1995):

a) estruturais: posições atômicas, parâmetros da célula unitária, fatores de ocupação, fator de escala, parâmetros de vibração térmica (isotrópicos e anisotrópicos) e parâmetro térmico isotrópico geral.

b) não estruturais: parâmetros da largura à meia altura (U , V , W), assimetria, 2θ zero, orientação preferencial e coeficientes da radiação de fundo.

O método de Rietveld é aplicado ao intervalo angular total do padrão de difração, aumentando a precisão dos dados obtidos. O problema de sobreposição de picos é minimizado, permitindo o máximo de extração de informações do padrão de difração.

Os requisitos básicos para o refinamento pelo método de Rietveld são (HILL; MADSEN, 1987):

- a) medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ ;
- b) um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal;
- c) um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg;

O método de Rietveld pode ser aplicado na análise quantitativa de fases, ajuste de parâmetros de célula e estudos estruturais como: determinação de tamanho de cristalitos, distribuição de cátions, incorporação de átomos e formação de vacâncias, posições atômicas e posições de ocupação.

A partir de métodos matemáticos é possível a construção de um padrão de difração teórico. O padrão calculado é comparado ao padrão observado experimentalmente e as diferenças nas intensidades são minimizadas pelo método de mínimos quadrados (TUFEKCI; BRANTLEY et.al., 1999):

$$Q_v = \sum_i w_i (y_{icalc} - y_{iobs})^2 \quad (\text{Equação 2})$$

onde y_i = intensidade da i-ésima posição 2θ e $w_i = 1/y$

O método parte de um modelo estrutural que descreve o espalhamento pelo fator de estrutura:

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j e^{[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]} [-B_j (\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})] \quad (\text{Equação 3})$$

Onde N_j é o fator de ocupação do j-ésimo átomo; f_j é fator de espalhamento; h,k e l são os índices de Miller; x_j, y_j e z_j são as coordenadas atômicas; B_j é o fator de temperatura isotrópico; θ é o ângulo de difração; λ é o comprimento de onda utilizado na difração de raios x.

A intensidade calculada y_{calc} é combinada com as possíveis reflexões hkl e com base no modelo estrutural, constantes físicas e variáveis instrumentais é definida:

$$y_{icalc} = S \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{ib} \quad (\text{Equação 4})$$

onde S é o fator de escala de Rietveld; L_{hkl} é um fator que contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade ; ϕ é a intensidade analítica da função de perfil escolhida; P_{hkl} é a função de orientação preferencial; A é o fator de absorção instrumental; y_b é a intensidade da radiação de fundo no i-ésimo passo.

Quando S é combinado com o número de fórmulas por célula unitária, Z, M massa da fórmula unitária e V, volume da célula unitária, a fração em peso W_p da fase p em uma mistura de n fases é determinada por:

$$w_p = \frac{S_p (ZMV)_p}{\sum_{i=1} (ZMV)_i} \quad (\text{Equação 5})$$

Portanto, além da determinação de estruturas cristalográficas a partir de padrões de difração experimentais, é possível determinar a concentração de cada fase em uma mistura.

A quantificação de fases não depende de padrões internos ou externos ou curvas de calibração.

O ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado é baseado na aplicação de um método estatístico que minimize os erros durante os ciclos do refinamento. O método aplicado é o método dos mínimos quadrados. Este método apresenta algumas vantagens como rapidez de resolução e determinação dos erros estatísticos em cada ciclo do refinamento. Entretanto, devido à grande correlação das variáveis envolvidas, o método pode levar a divergência dos valores durante os ciclos do refinamento. A aplicação deste método no programa é feita pelo algoritmo de Newton-Raphson.

O refinamento inclui os parâmetros estruturais e não estruturais durante a execução dos ciclos, o que pode levar à divergência ou falso mínimo quando o padrão observado apresenta sobreposição ou alargamento de picos.

Índice de qualidade do refinamento (“Goodness of fit”- Gof)

O cálculo do parâmetro Gof inclui o número de variáveis sob refinamento. Através deste parâmetro pode se avaliar se uma mudança no número de parâmetros pode diminuir o erro residual.

$$Gof = S^2 = \sqrt{\frac{\sum w(2\theta_i) x(y_{i0} - y_{ic})^2}{(N - P)}} = \left(\frac{R_{WP}}{R_{EXP}}\right)^2 \quad (\text{Equação 6})$$

Os valores dos desvios padrão são calculados a partir da expressão:

$$\sigma_{m2} = A_{mm-1} S2 \quad (\text{Equação 7})$$

onde A_{mm-1} é o elemento diagonal da inversa da matriz normal no procedimento de minimização por mínimos quadrados. Se $S2$ é diferente da unidade e/ou varia com as condições experimentais, pode se concluir que os fatores de ponderação não são apropriados (a estatística de contagem não é a fonte primária do erro), ou os modelos teóricos para a estrutura ou picos de difração estão incompletos ou incorretos.

O resíduo RB é uma medida da concordância entre as intensidades de Bragg medidas e calculadas. As intensidades observadas estão ligadas ao modelo estrutural e RB é um indicador do ajuste dos parâmetros estruturais.

$$R_B = \frac{\sum_K I |I_{KO} - I_{KC}|}{\sum_K I_{KO}} \quad (\text{Equação 8})$$

onde I_{ko} e I_{kc} são as intensidades observada e calculada, respectivamente para as reflexões de Bragg.

RWP é o indicador estatístico que melhor representa a aproximação já que o numerador é o resíduo minimizado no procedimento de mínimos quadrados. Os fatores que modificam RWP são as diferenças na forma dos picos (como a largura) e a estatística da radiação de fundo. RB é menos afetado pela estatística da radiação de fundo, sendo também um indicador importante principalmente da aproximação entre o modelo estrutural calculado e a estrutura real.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. 1ª Etapa : Caracterização das amostras dos engobes A e B

A seguir são apresentados os resultados obtidos das análises visuais das amostras dos engobes A e B, respectivamente, após imersão e transcorridos os crescentes tempos de secagem: 1h, 2h, 4h, 8h, 24h, 48h e 72h, nos quadros 1 e 2, utilizando-se a classificação seguinte:

V – indica a diferença de tonalidade após imersão visível a olho nu, por um observador padrão a uma distância de 1m sob luz de intensidade de 300 lux;

NV – indica a diferença de tonalidade após imersão não visível a olho nu por um observador padrão a uma distância de 1m sob luz de intensidade de 300 lux; e a

Tarja Preta – as peças quebradas durante o processo.

As amostras foram nomeadas de forma a serem identificadas quanto ao tipo e a quantidade de engobe depositada sobre o suporte cerâmico, onde A_n indica amostra de engobe A e n a quantidade em gramas depositada sobre o suporte cerâmico.

Quadro 1 – Resultados da análise visual da amostra engobe A observada a olho nu nos intervalos de tempo 1h, 2h, 4h, 8h, 24h, 48h e 72h.

Visibilidade da mancha d'água observada a olho nu							
	1 hora	2 horas	4 horas	8 horas	24 horas	48 horas	72 horas
A₂₅	V	V	V	V	V	NV	NV
A₂₅	V	V	V	NV	NV	NV	NV
A₂₅	V	V	V	V	NV	NV	NV
A₃₅	V	V	V	V	V	NV	NV
A₃₅	V	V	V	V	V	NV	NV
A₃₅							
A₄₀	V	V	V	NV	NV	NV	NV
A₄₀	V	V	V	V	NV	NV	NV
A₄₀							
A₅₀	V	V	V	V	V	NV	NV
A₅₀	V	V	V	NV	NV	NV	NV
A₅₀	V	V	V	V	V	NV	NV
A₆₀	V	V	V	NV	NV	NV	NV
A₆₀	V	V	V	NV	NV	NV	NV
A₆₀	V	V	V	V	V	NV	NV

Quadro 2 – Resultados da análise visual da amostra engobe B observada a olho nu nos intervalos de tempo 1h, 2h, 4h, 8h, 24h, 48h e 72h.

Visibilidade da mancha d'água observada a olho nu							
	1 hora	2 horas	4 horas	8 horas	24 horas	48 horas	72 horas
B₂₅	V	V	V	NV	NV	NV	NV
B₂₅	V	V	NV	NV	NV	NV	NV
B₂₅	V	V	V	NV	NV	NV	NV
B₃₅	V	V	NV	NV	NV	NV	NV
B₃₅	V	V	NV	NV	NV	NV	NV
B₃₅							
B₄₀	V	V	NV	NV	NV	NV	NV
B₄₀	V	V	NV	NV	NV	NV	NV
B₄₀	V	V	NV	NV	NV	NV	NV
B₅₀	V	V	NV	NV	NV	NV	NV
B₅₀	V	V	NV	NV	NV	NV	NV
B₅₀	V	V	NV	NV	NV	NV	NV
B₆₀	V	V	V	NV	NV	NV	NV
B₆₀	V	V	NV	NV	NV	NV	NV
B₆₀	V	V	NV	NV	NV	NV	NV

Seguindo-se o procedimento adotado para a análise quantitativa da mancha, obteve-se as diferenças de tonalidades, para as amostras de engobes A e B, mostradas nos quadros 1 e 2. Pode-se observar que todas as amostras apresentaram mancha d'água quando observadas a olho nu.

A literatura estabelece que a variação da tonalidade (ΔE) medida pelo colorímetro superior a 1 pode ser detectada pelo olho humano, tendo sido este o limite estabelecido como referência para a avaliação.

Comparando-se as amostras de engobes A e B, observa-se que o comportamento da amostra de engobe B apresentou-se menos suscetível quanto ao aparecimento da patologia em relação ao da amostra de engobe A, uma vez que a mancha desapareceu após 4h para a maior parte das amostras de engobe B, enquanto que para as amostras do engobe A o tempo para a não visibilidade da mancha foi igual ou superior a 8h.

Os resultados obtidos das curvas de manchamento das peças produzidas com diferentes espessuras de camada de engobe no decorrer dos tempos especificados são apresentados nos gráficos 1 e 2, para engobes A e B, respectivamente.

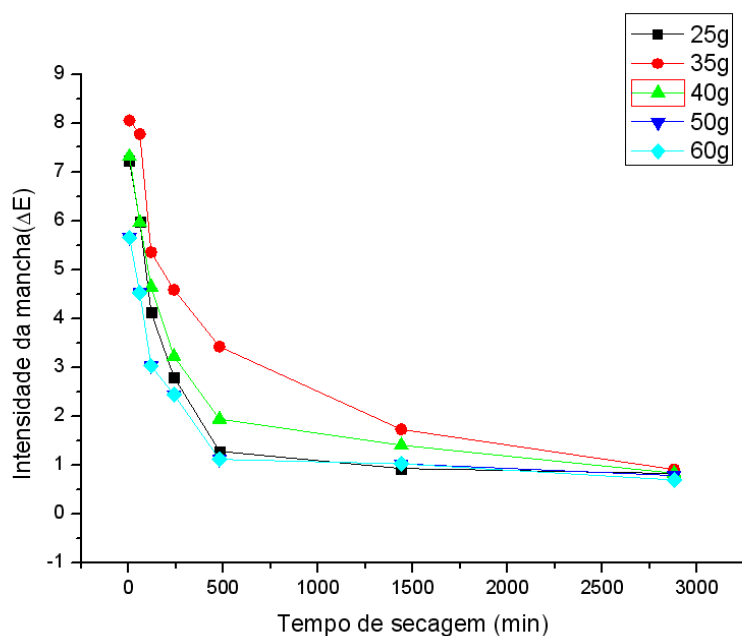


Gráfico1 – Gráfico da intensidade da mancha em função dos diferentes tempos de secagem para engobe A.

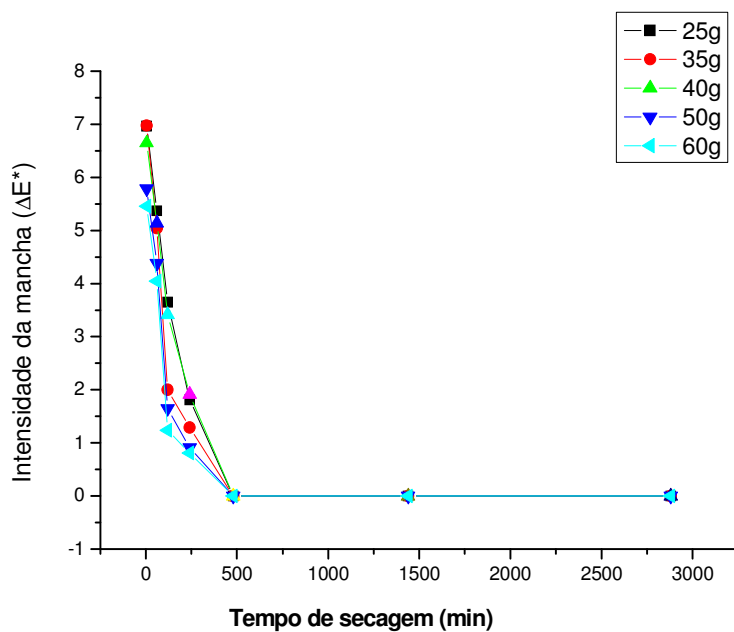


Gráfico2 – Gráfico da intensidade da mancha em função dos diferentes tempos de secagem para engobe B.

Comparando-se os tempos de secagem determinados no estudo, as maiores diferenças são obtidas após 5 minutos das peças terem sido retiradas da imersão em água. Com o decorrer dos diferentes tempos de secagem, há uma tendência de atenuação da variação de tonalidade em relação a original (antes da imersão em água), nas duas amostras. Entretanto, mesmo após 24 horas de secagem, a amostra de engobe A mantém o (ΔE), superior a 1, o que indica uma não recuperação da tonalidade original.

A tabela 5.1. apresenta os resultados da composição química das amostras de engobes A e B em forma de pó.

Tabela 5.1. Composição química dos pós dos engobes A e B.

Engobe A - Pó	
Elemento	Peso %
Si	54,14 $\pm$ 0,50
Ca	15,96 $\pm$ 0,50
Na	10,77 $\pm$ 0,50
Al	10,35 $\pm$ 0,30
Mg	6,84 $\pm$ 0,30
K	1,34 $\pm$ 0,30
Fe	0,50 $\pm$ 0,30
P	0,04 $\pm$ 0,05
Zn	0,03 $\pm$ 0,05

Engobe B - Pó	
Elemento	Peso %
Si	56,73 $\pm$ 0,50
Ca	14,58 $\pm$ 0,50
Na	4,76 $\pm$ 0,50
Al	10,31 $\pm$ 0,30
Mg	10,49 $\pm$ 0,30
K	1,55 $\pm$ 0,30
Fe	0,48 $\pm$ 0,30
P	0,12 $\pm$ 0,05
Zn	0,06 $\pm$ 0,05
Zr	0,76 $\pm$ 0,05

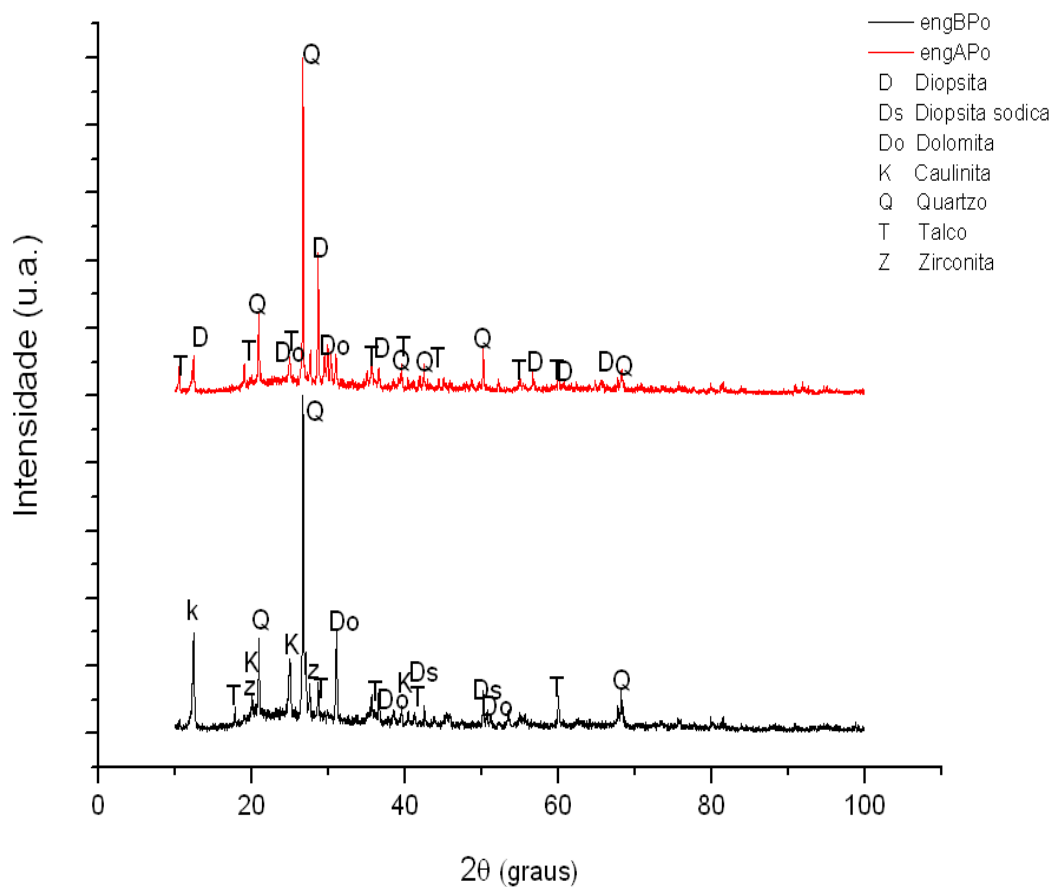
A análise das fases presentes nas amostras dos engobes A e B, em forma de pó e pastilha foi realizada por difratometria de raios X, utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$, monocromador de grafite em equipamento da Rigaku, modelo Multiflex e tem seus resultados apresentados nos difratogramas das figuras 5.1 e 5.2 e sumarizados os compostos nas tabelas 5.2. e 5.3.

Tabela 5.2. Fases formadas dos pós dos engobes A e B.

Engobe A - Pó	Engobe B - Pó
Diopsita	Quartzo
Quartzo	Caulinita
Talco	Dolomita
	Talco
	Zirconita

Tabela 5.3. Fases formadas das pastilhas dos engobes A e B.

Engobe A - Pastilha	Engobe B - Pastilha
Diopsita	Diopsita
Quartzo	Quartzo
Estantita	Anortita
	Zirconita

**Figura 5.1.** Difratomogramas de raios X dos engobes empregados no estudo dos pós dos engobes A e B.

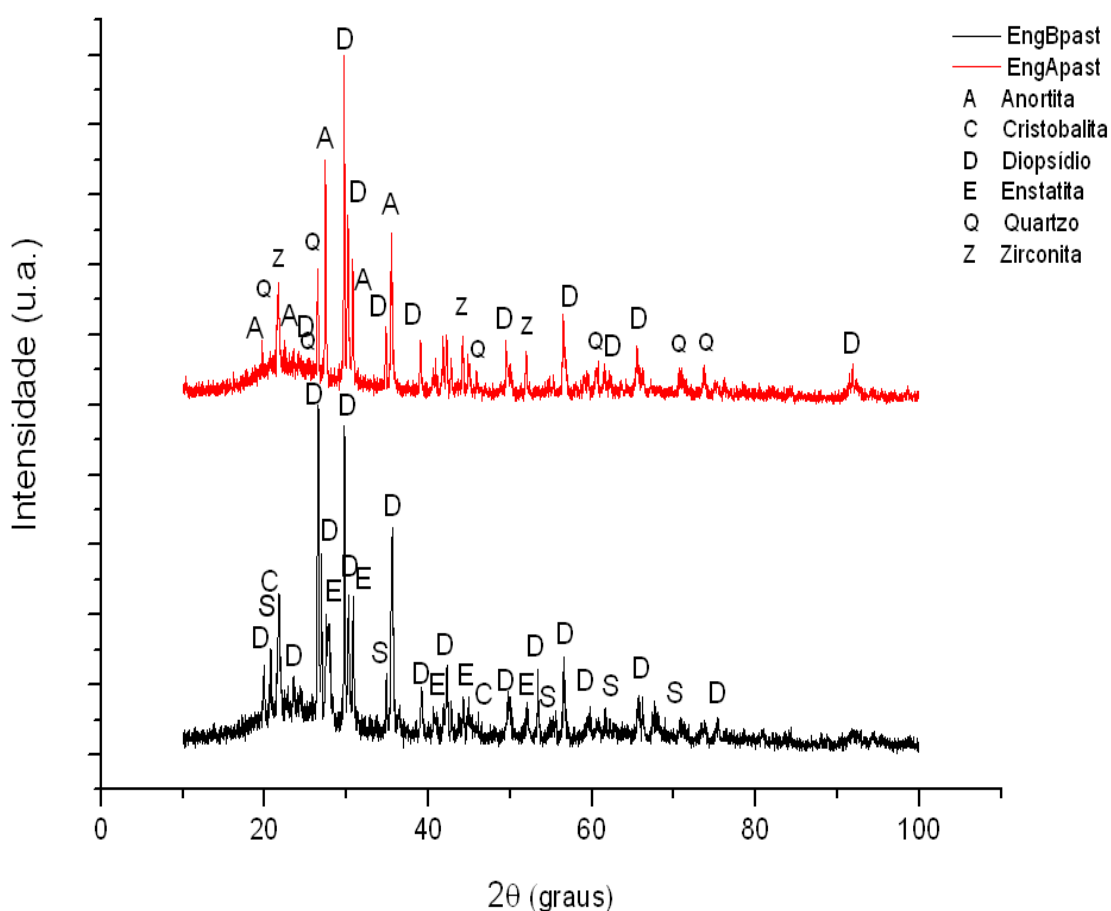


Figura 5.2. – Difrátogramas de raios X dos engobes empregados no estudo das pastilhas dos engobes A e B.

Com base nos resultados obtidos é possível perceber que o engobe B mostrou eficiência superior ao engobe A, uma vez que possui partículas em sua composição que apresentam melhores índices de refração como é o caso da zirconita. Além de possuir uma composição mais refratária.

A amostra de engobe A, mais fundente que a amostra B, apresenta compostos como a enstatita que possui baixo índice de refração, o que pode propiciar o aparecimento da mancha d'água. (Melchiades, Romachelli, Boschi, 2003)

A seguir são apresentadas, nas figuras 5.3 e 5.4 as micrografias da seção transversal das peças cerâmicas, observadas em microscópio eletrônico de varredura que foram previamente cortadas, embutidas em baquelite e, posteriormente, polidas com as seguintes quantidades de engobes: 25g, 35g, 40g, 50g e 60g, para amostras de engobe tipo A.

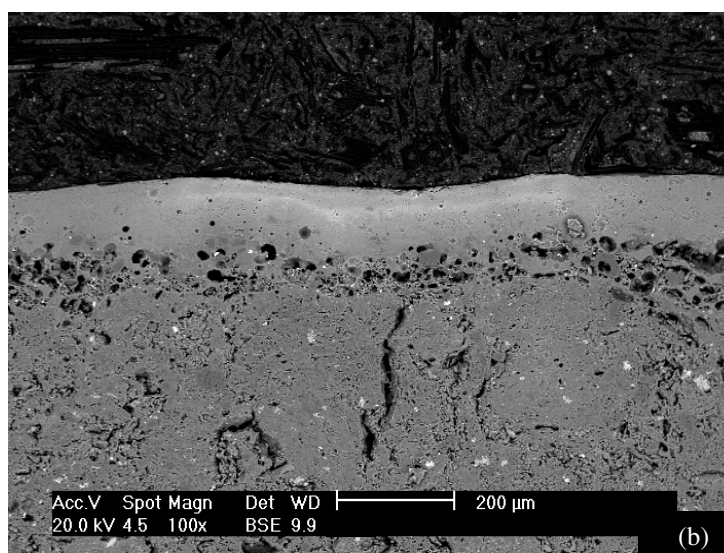
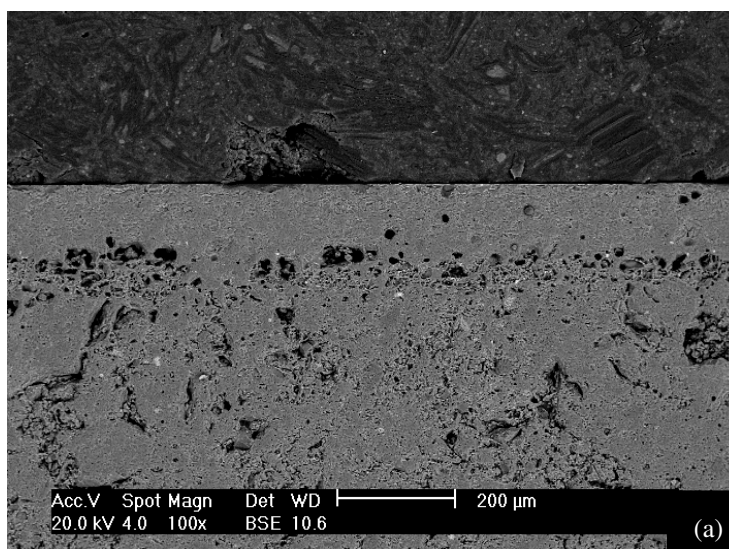


Figura 5.3. Micrografias obtidas por MEV das amostras de engobe A com as quantidades depositadas sobre o suporte cerâmico de 25g (a) e 35g (b).

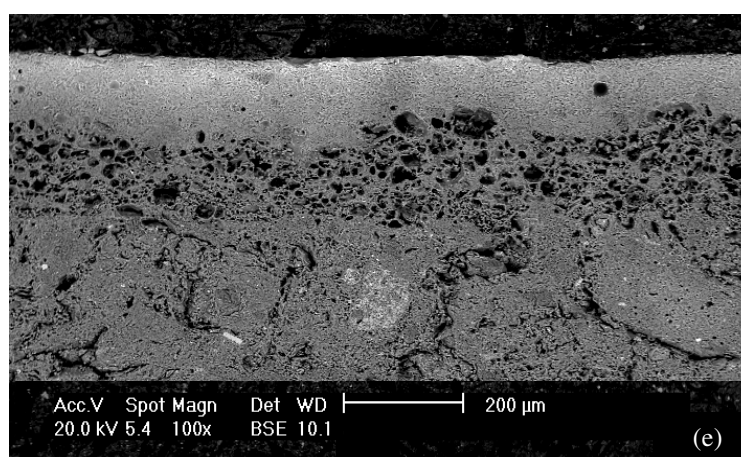
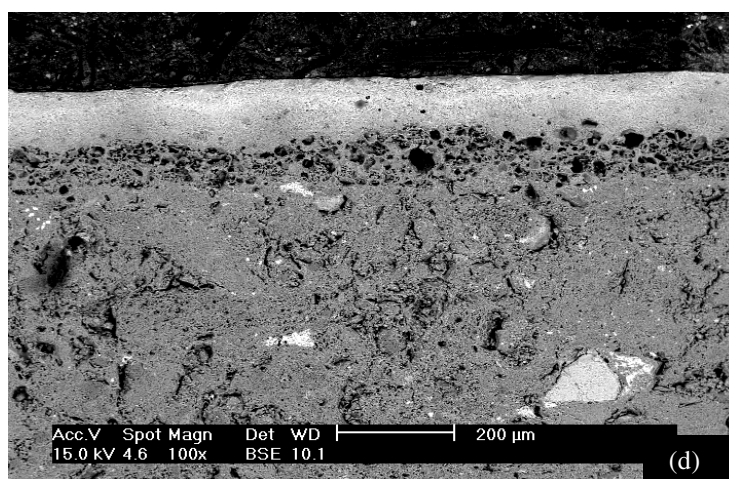
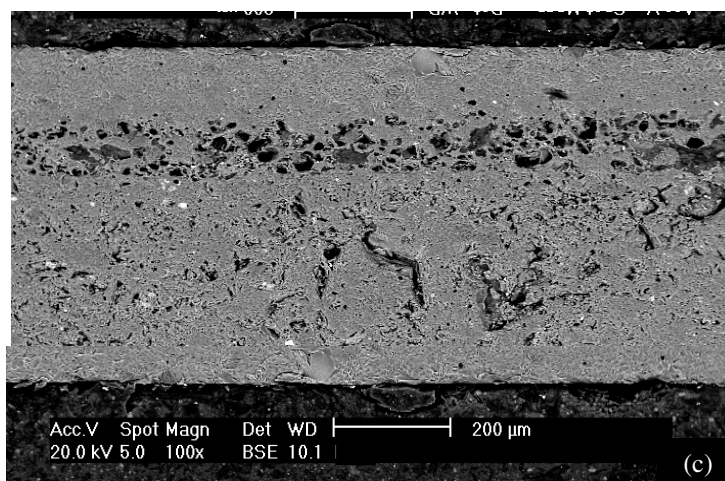


Figura 5.4. Micrografias obtidas por MEV das amostras de engobe A com as quantidades depositadas sobre o suporte cerâmico de 40g (c), 50g (d) e 60g (e).

Da mesma forma são apresentadas, nas figuras 5.5 e 5.6, as micrografias da seção transversal das peças cerâmicas observadas por microscópio eletrônico de varredura, com as seguintes quantidades de engobes depositadas nas peças: 25g, 35g, 40g, 50g e 60g, para amostras de engobe tipo B.

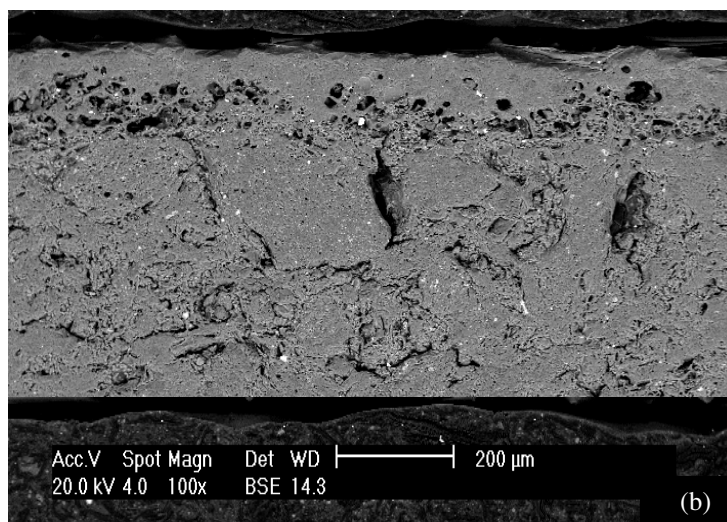
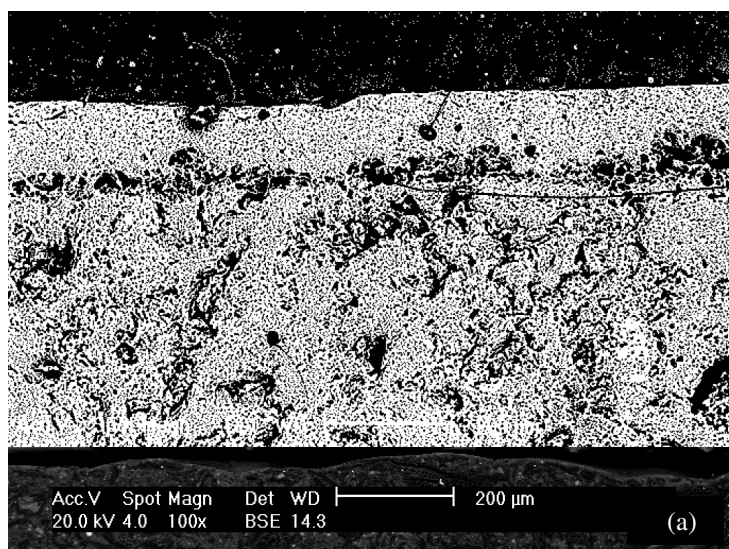


Figura 5.5. Micrografias obtidas por MEV das amostras de engobe B com as quantidades depositadas sobre o suporte cerâmico de 25g (a) e 35g (b).

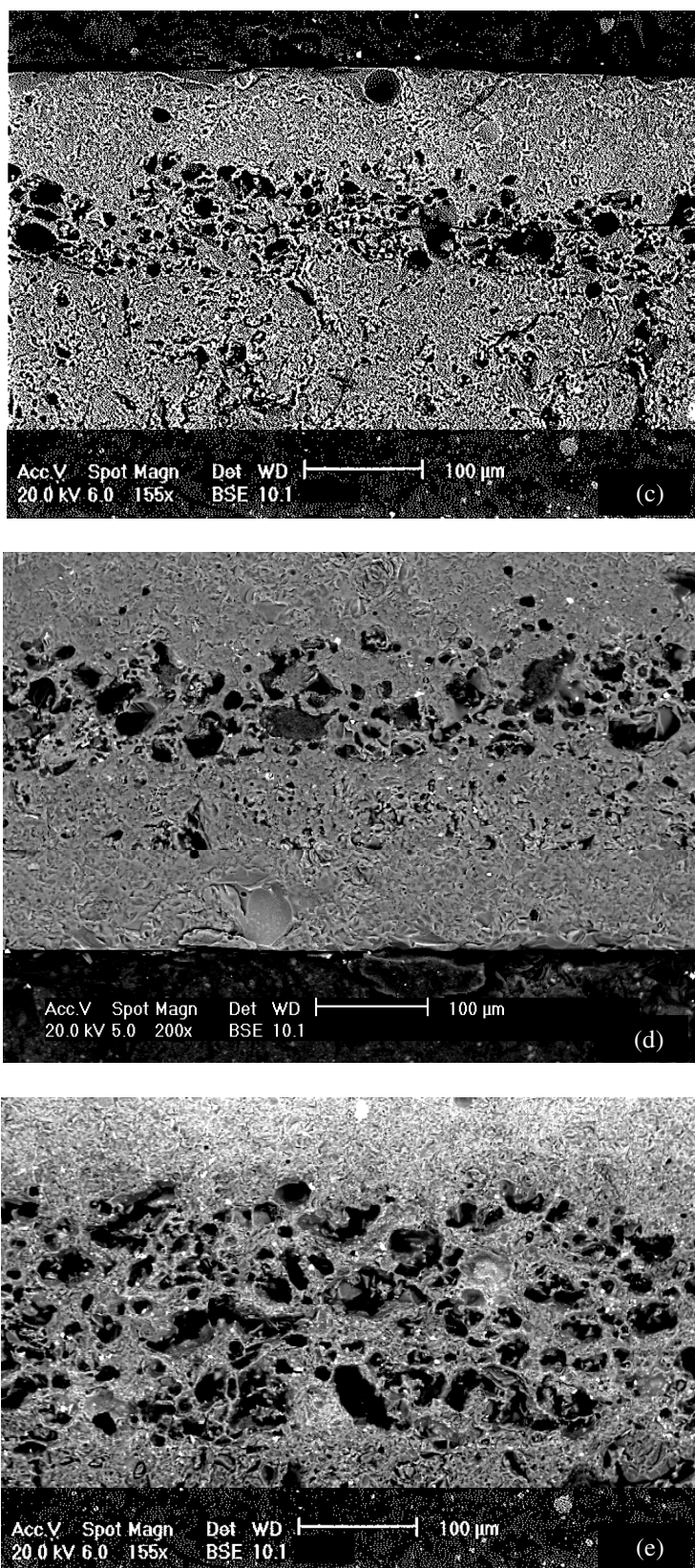


Figura 5.6. Micrografias obtidas por MEV das amostras de engobe B com as quantidades depositadas sobre o suporte cerâmico de 40g (c), 50g (d) e 60g (e).

Analisando-se as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras que receberam a aplicação dos engobes A e B, verificou-se que a camada de engobe em ambas as amostras apresentam poros e espessura que variam de acordo com a quantidade de engobe depositado.

A avaliação da porosidade foi realizada com o auxílio do software Image-Pro que quantificou os poros das amostras. Os resultados, assim como as imagens das áreas selecionadas de algumas das amostras, são apresentados nas figuras 5.7 e 5.8 para as amostras contendo engobe A, e nas figuras 5.9 e 5.10 para as amostras contendo engobe B. As áreas selecionadas destacam a porosidade obtida através do uso do software Image Pro.

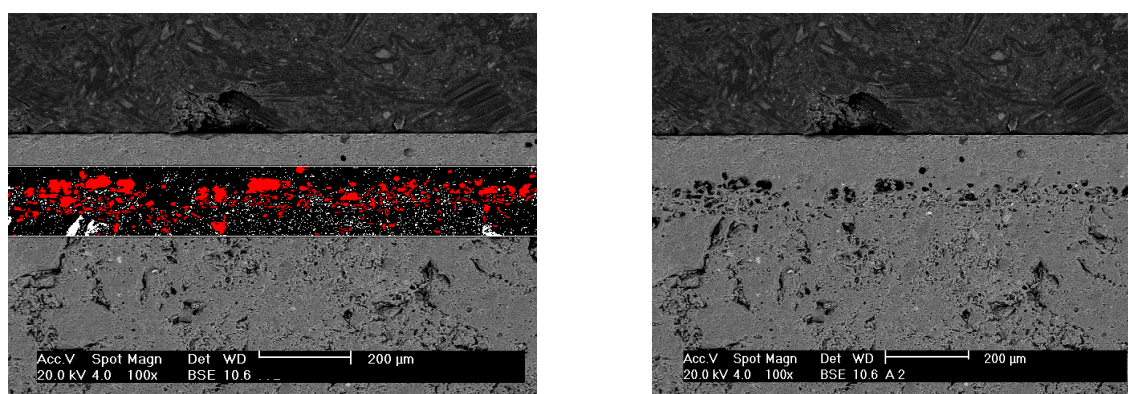


Figura 5.7. Micrografias obtidas por MEV das amostras de engobe A com a quantidade depositada sobre o suporte cerâmico de 25g.

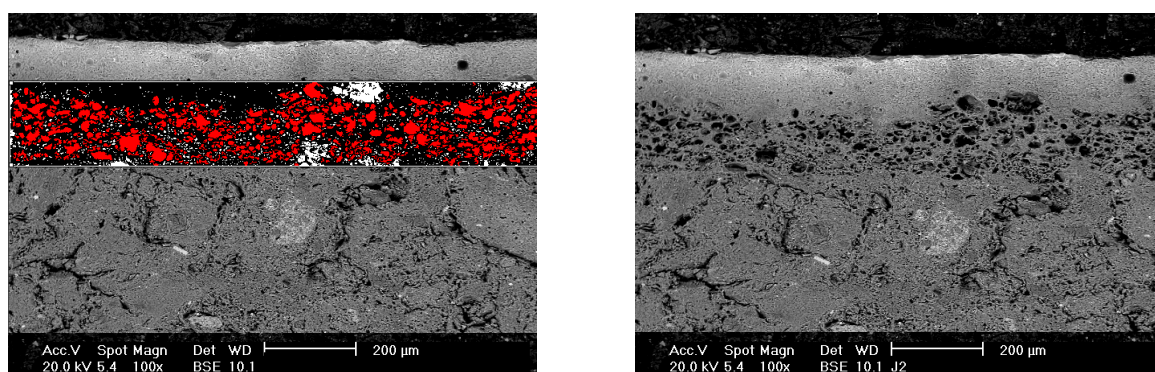


Figura 5.8. Micrografias obtidas por MEV das amostras de engobe A com a quantidade depositada sobre o suporte cerâmico de 60g.

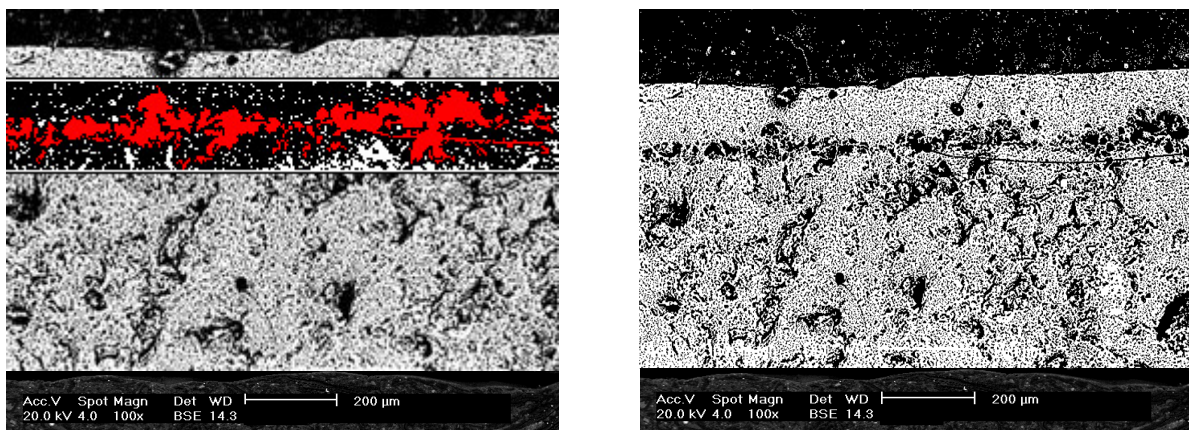


Figura 5.9. Micrografias obtidas por MEV das amostras de engobe B com a quantidade depositada sobre o suporte cerâmico de 25g.

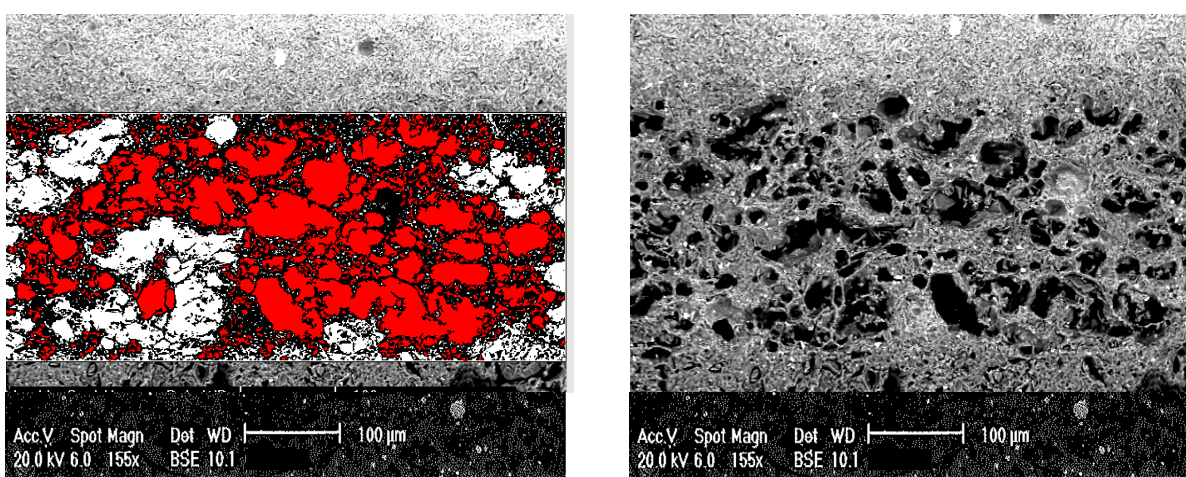


Figura 5.10. Micrografias obtidas por MEV das amostras de engobe B com a quantidade depositada sobre o suporte cerâmico de 60g.

As densidades de poros se mantêm constante independentemente da massa de engobe depositado tanto para as amostras de engobe A como B, o que constatou-se na tabela 5.4. onde o volume de poros é proporcional a quantidade de engobe, isto é, quanto maior a quantidade de engobe depositada maior o volume de poros.

Tabela 5.4. Volume de poros em função da quantidade de engobe aplicado.

Amostra	Quantidade de engobe				
	25g	35g	40g	50g	60g
Engobe A	10%	14%	19%	19%	21%
Engobe B	5%	10%	12%	15%	17%

Pela análise da tabela 6 pode-se observar que a amostra de engobe B apresenta uma porcentagem menor de porosidade em relação ao engobe A.

O engobe A, por ser mais fundente, gerou mais bolhas durante o processo de queima. Provavelmente, a temperatura de queima ultrapassou o limite ideal para este engobe.

Esta maior porosidade, também contribuiu para maior suscetibilidade a mancha d'água do engobe A.

5.1. 2ª Etapa : Caracterização das amostras dos engobes C e D

Os engobes devem possuir densidade ajustada para controlar a porosidade e a dilatação deve ser adequada para evitar tensões excessivas na interface entre engobe/ esmalte e engobe/suporte cerâmico.

Para tanto foram medidas as densidades a verde das amostras dos engobes C e D.

Os resultados obtidos da densidade a verde para as amostras de engobes C e D, são apresentados nas tabelas 5.5 e 5.6, onde C_m , é o valor médio da somatórias das pastilhas que foram confeccionadas com engobe C e D_m o valor médio da somatórias das pastilhas que foram confeccionadas com engobe D.

Tabela 5.5. Resultados obtidos de densidade a verde do engobe C, fornecido pela Colorminas, para a amostra de engobe C.

Amostra	Massa (g)	H (cm)	Área (cm ²)	Volume (cm ³)	Densidade (g/cm ³)
C	0,41	0,26	0,79	0,20	2,01 ± 0,05
C	0,42	0,26	0,79	0,20	2,08 ± 0,05
C	0,42	0,25	0,79	0,20	2,10 ± 0,05
C	0,41	0,25	0,79	0,20	2,05 ± 0,05
C	0,40	0,24	0,79	0,19	2,08 ± 0,05
C	0,42	0,25	0,79	0,20	2,13 ± 0,05
C_m	0,41	0,25	0,79	0,20	2,07 ± 0,05

Tabela 5.6. Resultados obtidos de densidade a verde do engobe D, fornecido pela Colorminas, para a amostra de engobe D.

Amostra	Massa (g)	H (cm)	Área (cm ²)	Volume (cm ³)	Densidade (g/cm ³)
D	0,29	0,26	0,79	0,23	2,07 ± 0,05
D	0,26	0,26	0,79	0,21	1,95 ± 0,05
D	0,26	0,25	0,79	0,20	2,01 ± 0,05
D	0,27	0,25	0,79	0,21	1,99 ± 0,05
D	0,27	0,24	0,79	0,21	2,02 ± 0,05
D_m	0,27	0,25	0,79	0,21	2,01 ± 0,05

As tabelas 5.7 e 5.8 apresentam os resultados da composição química das amostras de engobes C e D em forma de pó e pastilha.

Tabela 5.7. Resultados obtidos dos pós dos engobes C e D.

Engobe C - Pó	Engobe D - Pó
Composto	Composto
Quartzo	Quartzo
Caulinita	Dolomita
Dolomita	Diopsita
Diopsita	Talco
Talco	Silicato de alumínio
Albita	
Zirconita	
Silicato de alumínio potássio	

Tabela 5.8. Resultados obtidos das pastilhas dos engobes C e D.

Engobe C - Pastilha	Engobe D - Pastilha
Composto	Composto
Diopsita	Diopsita
Quartzo	Quartzo
Anortita	Cristobalita
Zirconita	Silicato de magnésio
Fase amorfa	Fase amorfa

A seguir são apresentadas as imagens realizadas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras de pós e pastilhas dos engobes C e D.

A figura 5.11 apresenta uma imagem de MEV para a amostra de pó do engobe C, é possível encontrar partículas de quartzo, dolomita, zirconita, diopsita e caulinita, enquanto a figura 5.12 apresenta quartzo, dolomita, talco, e diopsita para amostra de engobe D.

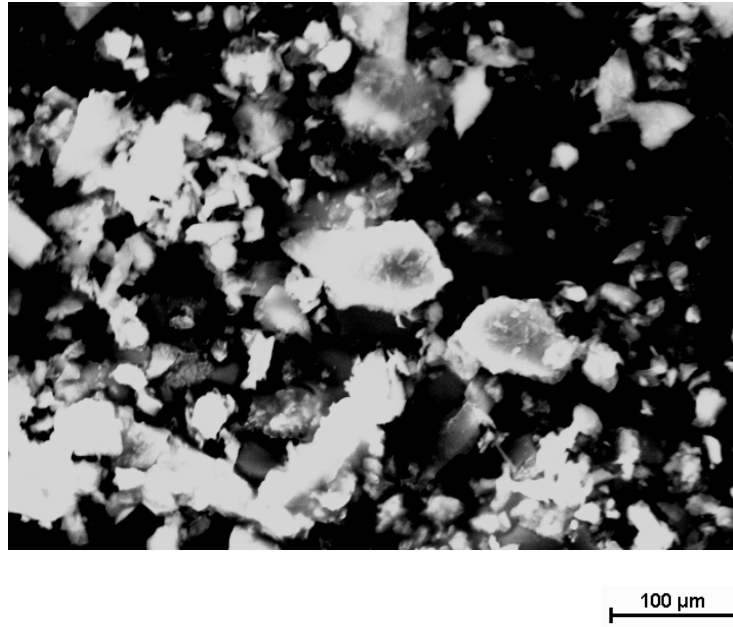


Figura 5.11. Micrografia eletrônica de varredura do pó do engobe C.

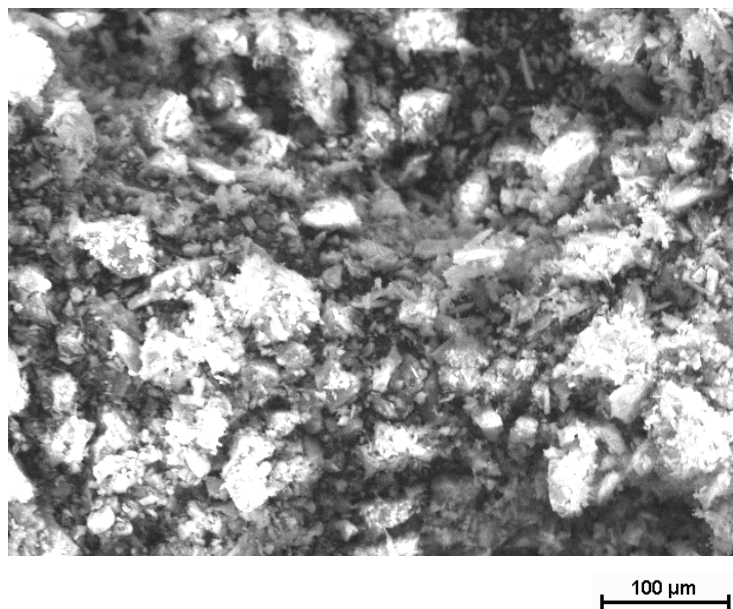


Figura 5.12. Micrografia eletrônica de varredura da pastilha do engobe D.

As figuras 5.13 e 5.14 apresentam imagens de MEV para as amostras de pastilhas dos engobes C e D após a queima em forno industrial.

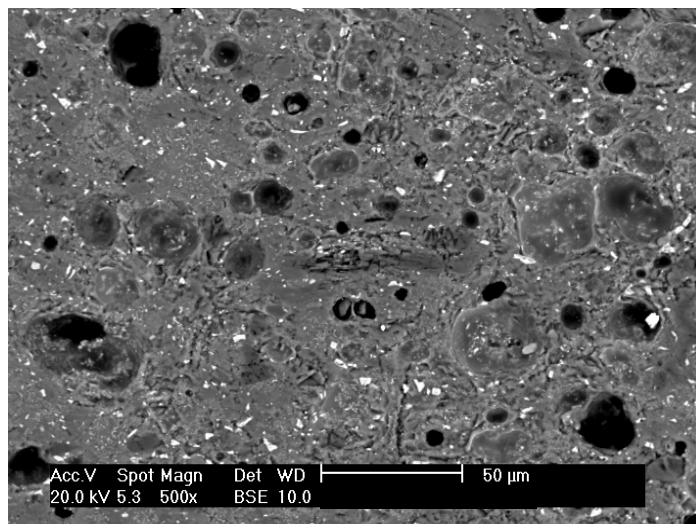


Figura 5.13. Microscopia eletrônica de varredura da pastilha do engobe C após a queima em forno industrial, numa temperatura de 1125°C, num ciclo de queima de 25 minutos.

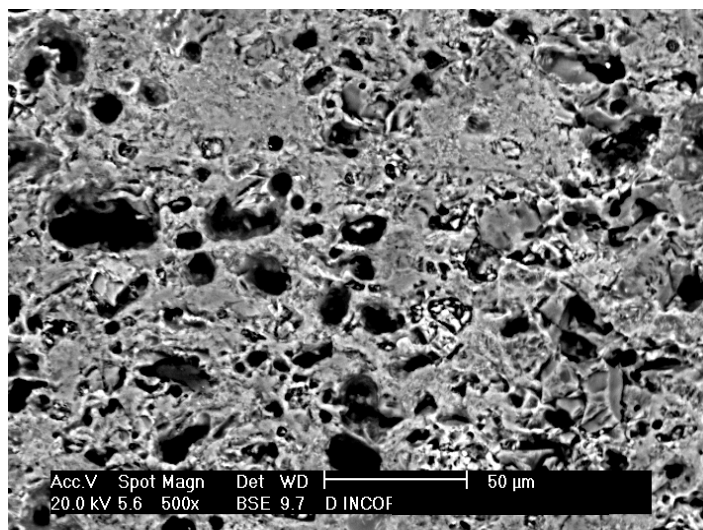


Figura 5.14. Microscopia eletrônica de varredura da pastilha do engobe D após a queima em forno industrial, numa temperatura de 1125°C, num ciclo de queima de 25 minutos.

São apresentados a seguir os difratogramas dos pós e pastilhas dos engobes C e D, figuras 5.15 e 5.16. A formulação utilizada mostrou aumento da quantidade de materiais refratários, que é o caso da zirconita e do silicato de magnésio, que possuem índices de refração elevados.

A análise das fases presentes foi realizada por difratometria de raios X, utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$, monocromador de grafite em equipamento da Rigaku, modelo Multiflex.

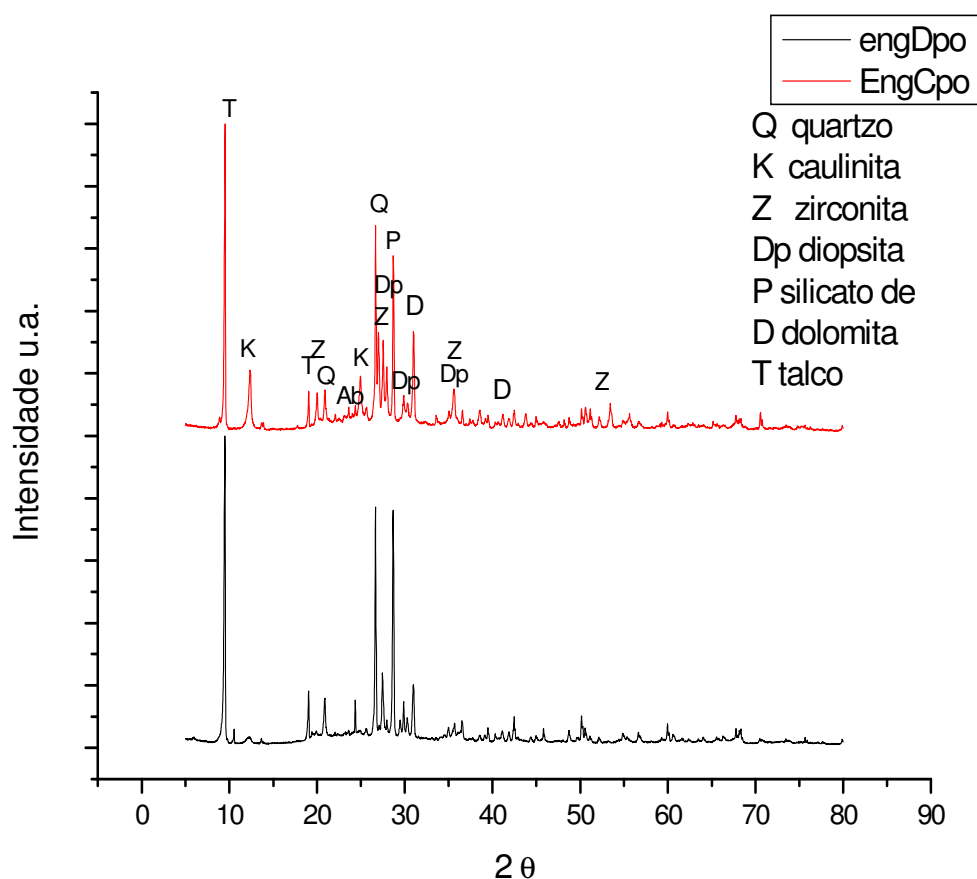


Figura 5.15. Difratogramas de raios X dos engobes empregados no estudo na forma de pó, para engobes do tipo C e D.

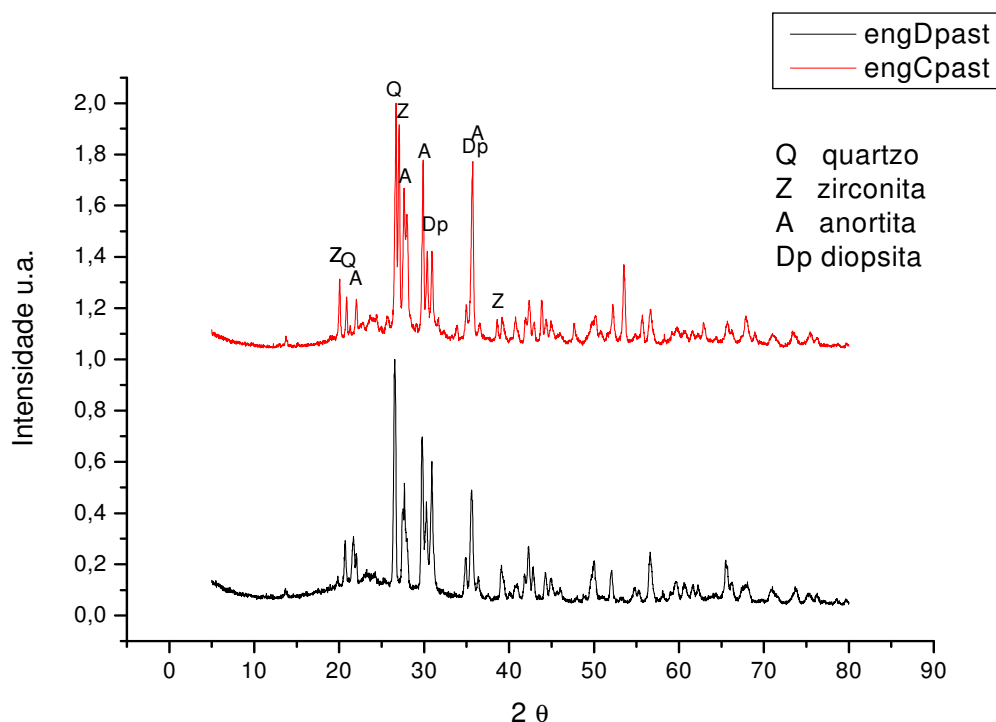


Figura 5.16. Difractogramas de raios X dos engobes empregados no estudo na forma de pastilha, para engobes do tipo C e D.

Os resultados obtidos por refinamento pelo método Rietveld para pós e pastilhas dos engobes C e D são apresentados nas tabelas 5.9 e 5.10, respectivamente. Os resultados indicam que o engobe C apresenta zirconita que é reconhecido como bom opacificante e reduz o coeficiente de dilatação. Teores exagerados de zirconita tornam o engobe exageradamente refratário e, conseqüentemente a tendência a formação de mancha d'água aumenta (Melchiades). Ambas apresentam quantidade significativas de quartzo, que tem a função de regular a fundência, aumentar a expansão térmica e em grandes quantidades obtêm-se vidrados mais refratários. Deve ser utilizado em proporções de até no máximo de 20% para evitar gretamento. As matérias primas fontes de cálcio e magnésio (Talco, diopsídio e dolomita) são usadas como fundentes secundários em altas temperaturas, pois melhoram a aderência ao suporte e aumenta a viscosidade do fundido. A caulinita é importante para controle da brancura e refratariedade quando queimados. São de baixa plasticidade e aderência e de contração baixa durante secagem e queima. (Pracidelli)

Os resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld dos pós, figuras 5.17 e 5.18, e pastilhas, figuras 5.19 e 5.20, quantificaram as fases presentes conforme a tabela 5.9. e 5.10.

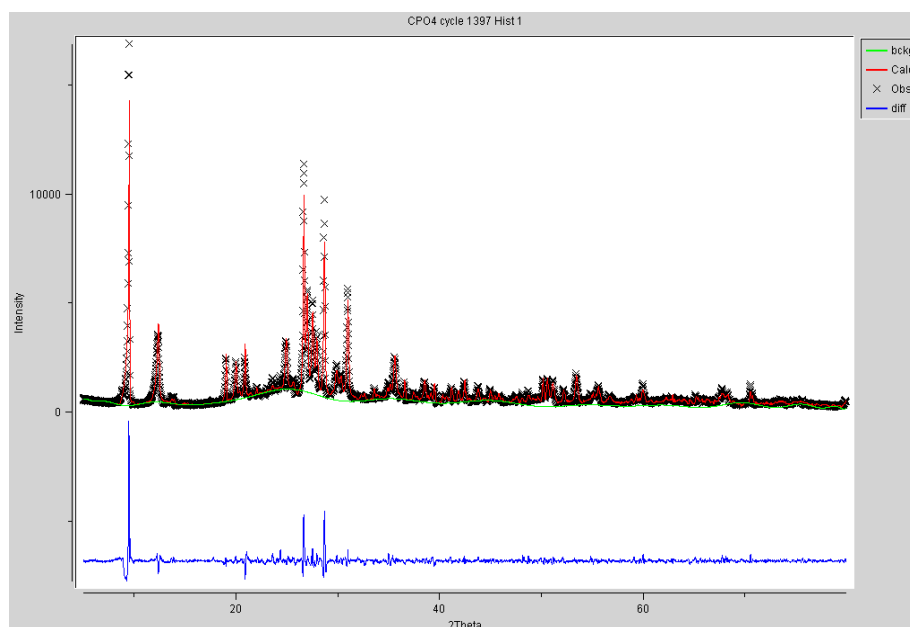


Figura 5.17. Difratoograma de raios X do pó do engobe C por refinamento pelo método de Rietveld.

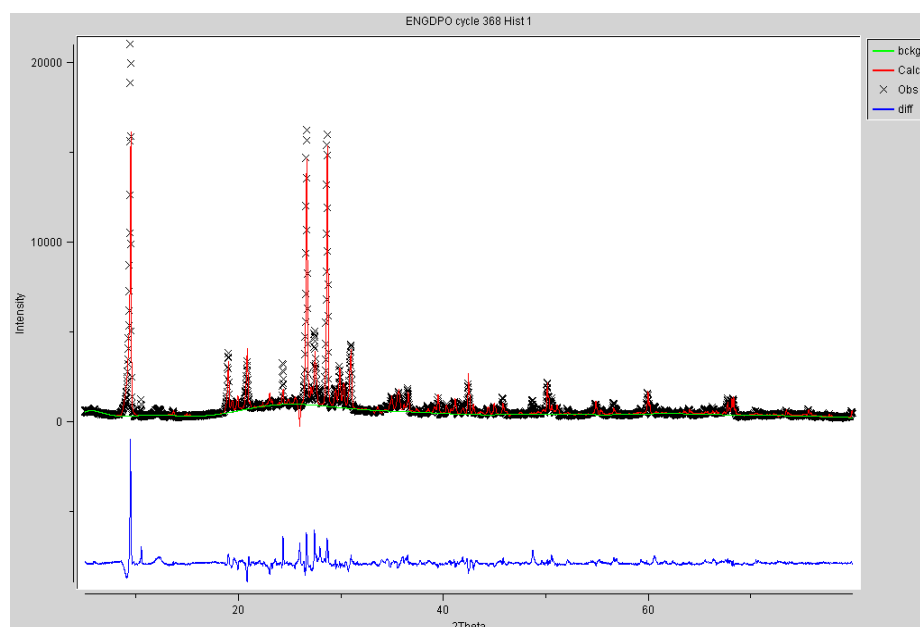


Figura 5.18. Difratoograma de raios X do pó do engobe D por refinamento pelo método Rietveld.

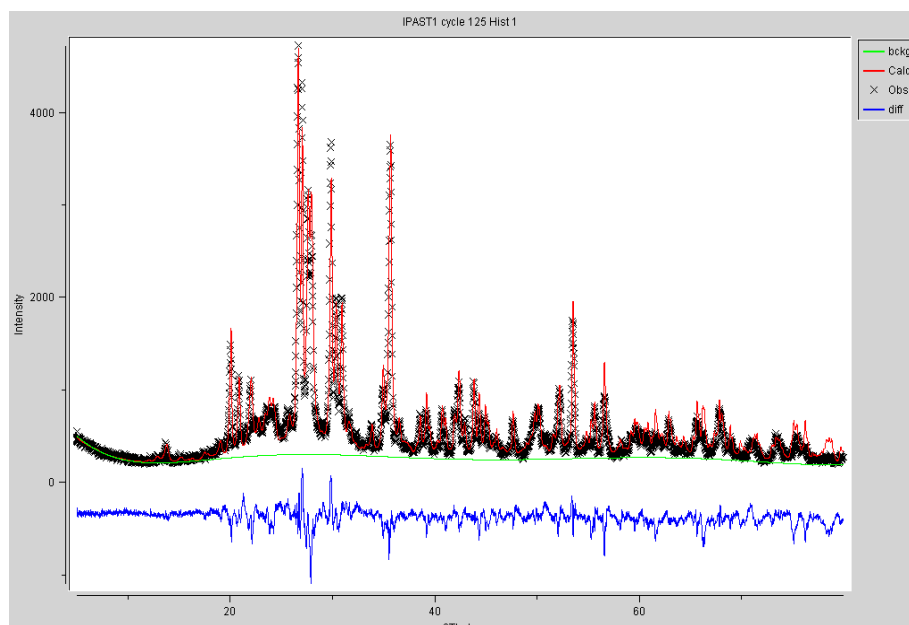


Figura 5.19. Difratoograma de raios X da pastilha do engobe C por refinamento pelo método Rietveld.

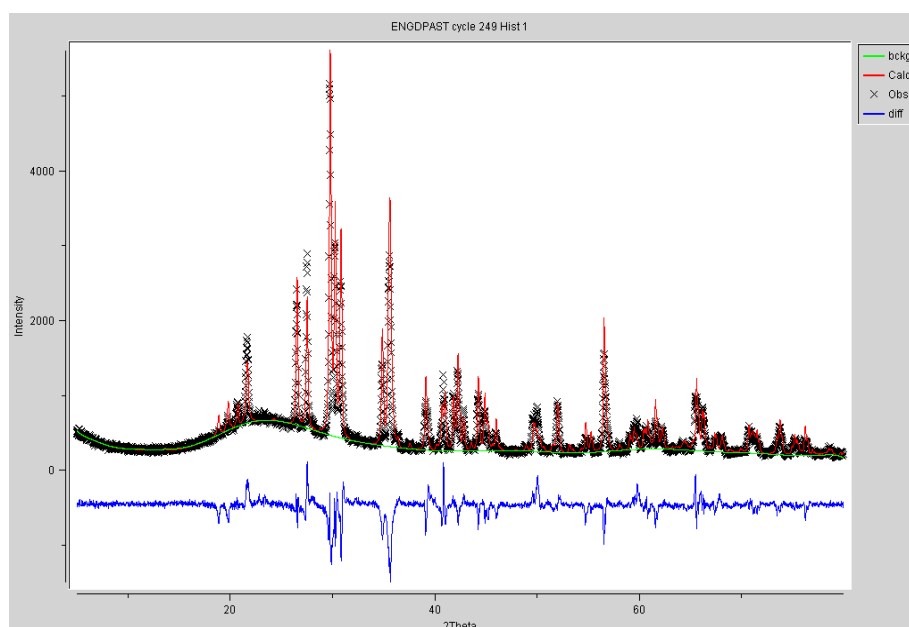


Figura 5.20. Difratoograma de raios X da pastilha do engobe D por refinamento pelo método Rietveld.

Tabela 5.9. Fases formadas dos pós dos engobes C e D obtidas por refinamento pelo método Rietveld.

Engobe C - Pó	
Composto	Peso %
Quartzo	51,00
Caulinita	13,00
Dolomita	3,60
Diopsita	3,00
Talco	5,40
Albita	19,00
Silicato de alumínio potássio	3,50
Zirconita	1,50

Engobe D - Pó	
Composto	Peso %
Quartzo	3,00
Dolomita	2,20
Diopsita	5,20
Talco	86,00
Silicato de alumínio	3,60

Tabela 5.10. Fases formadas das pastilhas dos engobes C e D obtidas por refinamento pelo método Rietveld

Engobe C - Pastilha	
Composto	Peso %
Diopsita	24,00
Quartzo	7,00
Anortita	65,00
Zirconita	4,00
Fase amorfa	

Engobe D - Pastilha	
Composto	Peso %
Diopsita	77,70
Quartzo	3,60
Cristobalita	17,00
Silicato de magnésio	1,00
Fase amorfa	

5.1. 3ª Etapa: Caracterização das amostras que não apresentam mancha d'água.

Na terceira etapa do trabalho foram estudadas peças prontas que não apresentavam o fenômeno mancha d'água, processadas por via seca e via úmida.

Apesar do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos tipo via úmida não ser o enfoque do trabalho, procurou-se analisar o fenômeno mancha d'água para amostras produzidas também com esse tipo de fabricação

Para a análise da porosidade foi utilizado o software Image-Pro, que quantificou os poros das amostras.

Para amostras com processo de fabricação por via úmida a quantidade de poros mostrou-se um fator significativo, pois de acordo com os resultados obtidos, a amostra com a patologia apresentou 19,93% de poros e a amostra que não apresentava a mancha d'água 11,33% de poros na amostra.

As micrografias eletrônicas de varredura das peças analisadas quanto ao aparecimento ou não da patologia são apresentadas nas figuras 5.21 e 5.22.

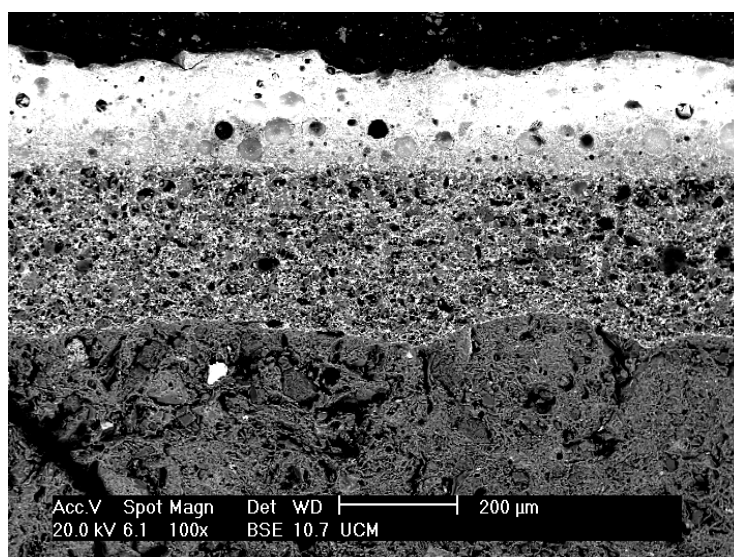


Figura 5.21. Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da peça cerâmica que apresenta a patologia fabricada por via úmida.

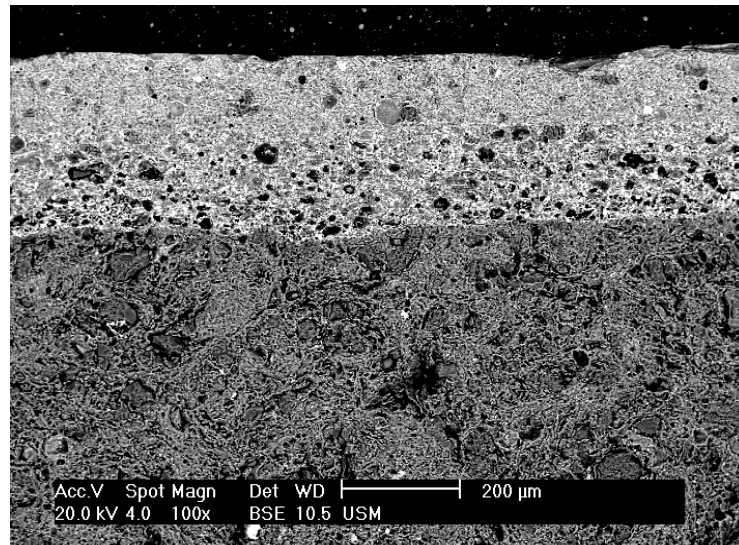


Figura 5.22. Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da peça cerâmica que não apresenta a patologia fabricada por via úmida.

Para amostras com processo de fabricação por via seca a quantidade de poros foi de 17,65% para a amostra que não apresentava a patologia, como mostra a figura 5.23.

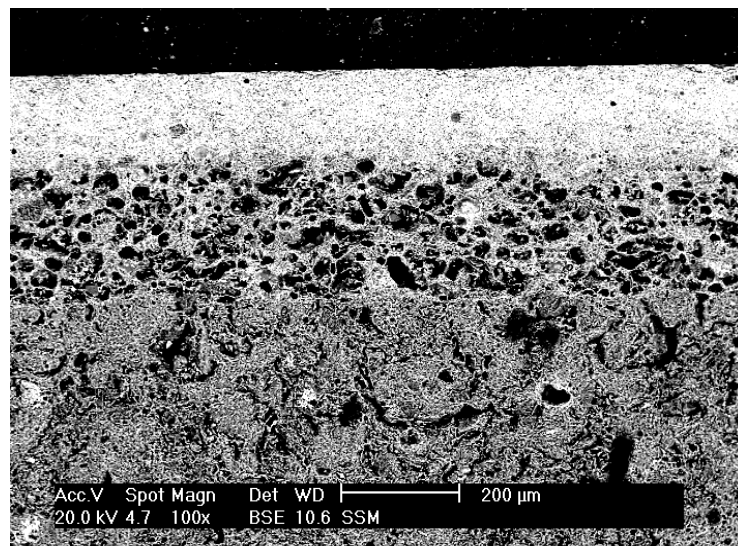


Figura 5.23. Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da peça cerâmica que não apresenta a patologia fabricada por via seca.

6. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no presente trabalho permitiram estabelecer as seguintes conclusões:

A análise das micrografias observadas por microscopia eletrônica de varredura mostram que o engobe B apresenta menor porosidade em relação a amostra engobe A e desta forma quanto maior a quantidade de engobe para ambas as amostras maior a quantidade de poros.

Os engobes devem possuir quantidades adequadas de materiais refratários de forma a manter um maior índice de refração e diminuindo assim a percepção da presença da patologia da mancha d'água.

O domínio do material de partida é fundamental para controlar a porosidade e a quantidade de refratários.

As técnicas utilizadas DRX, MEV e FRX permitem uma boa avaliação dos engobes.

A espessura do engobe influencia a aparecimento da patologia mancha d'água, mas nas quantidades aceitáveis para produção industrial não é decisiva para evitá-la.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANFACER - Catálogo Informativo sobre o Panorama da Indústria Cerâmica Brasileira: *Cerâmica do Brasil*, 2007.

BORASCHI, E.; CUNHA, L.J.V.; VIVONA, D. Engobes: Características e aplicações, *Revista Cerâmica Industrial*, 1 (1), 31-33, 1996

CULLITY, B.D.; Elements of X ray Diffraction; Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, e.2, 1978.

GALESIA, D. F.; NETOA C L.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A.O. Caracterização das Principais Argilas Utilizadas em Engobes para Revestimentos Cerâmicos, *Revista Cerâmica Industrial*, 10 (3), 7-12, 2005

GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA DE CERÂMICA BRANCA E DE REVESTIMENTO - Série P+L, 2006.

HILL, J.R.; MADSEN, C.I. - Data Collection Strategies for Constant Wavelength Rietveld Analysis - Powder Diffraction. 2 - p.146-163, 1987.

KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., A Wiley-Interscience Publication, 2nd edition, 1974.

MELCHIADES, F.G.; SILVA, L.L.; SILVA, V.A.; ROMACHELLI, J.C.; VARGAS, D.D.T.; BOSCHI, A.O. Sobre Engobes e Mancha d'água – *Revista Cerâmica Industrial*, vol. 7, no. 4; Julho/Agosto, 2002, pp. 31-39.

MELCHIADES, F.G.; ROMACHELLI, J.C.; BOSCHI, A.O. A Mancha d'água em revestimentos cerâmicos: contribuição para o desenvolvimento de um método de medida , *Revista Cerâmica Industrial*, 5 (4) 21 – 25, 2000

MELCHIADES, F.G; ROMACHELLI, J.C.; BOSCHI, A.O. A Mancha D'Água de Revestimentos Cerâmicos: Defeito ou Característica?; *Revista Cerâmica Industrial*, 8 (4) 7-10, 2003

OLIVEIRA; H. J.; LABRINCHA J. A; Esmaltes e Engobes para Monoporosa; *Revista Cerâmica Industrial*, 7 (2), 25-29, 2002

PADILHA, A.F.; AMBRÓSIO F o, F. Técnicas de análise microestrutural. 1ª Ed, São Paulo, Hemus, 190p. 1985.

PASCHOAL, J.O.A.; PASQUALINI, D.A.; VASCONCELOS, E. – Competitividade e Inovação Tecnológica – Um estudo do setor de revestimento cerâmico – Projeto apresentado à Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade da Universidade de São Paulo para conclusão do Curso de MBA Executivo Internacional – São Paulo, 1997.

PASCHOAL, J.O.A; MENEGAZZO, A. P. M.; QUINTEIRO, E.; CARIDADE, M.; SILVA, N. G.; GIBERTONI, C. - Pesquisa sobre as características das matérias-primas e sua relação com as propriedades e microestrutura dos produtos acabados das indústrias cerâmicas de revestimento do Estado de São Paulo”, Relatório final de Projeto de Auxílio Individual à Pesquisa encaminhado à FAPESP, junho/2005.

PIVA, M. A.; PACHECO, A. C. B. - O que as Indústrias de Revestimento Cerâmico da Região de Santa Gertrudes Esperam das Instituições de Ensino, Pesquisa e Desenvolvimento - *Revista Cerâmica Industrial*, vol. 2, no 5/6, Setembro/Novembro, 1997, pp. 7-10.

PRACIDELLI S.; Estudo dos Esmaltes Cerâmicos e Engobes, *Revista Cerâmica Industrial*, 13 (1/2) 8-20, 2008

TUFEKCI, E.; BRANTLEY, W.A.; MITCHELL, J.C.; FOREMAN, D.W.; GEORGETTE, F.S. – Crystallographic characteristics of plasma-sprayed calcium phosphate coatings on Ti- 6Al-4V – Int.J. of Oral & Maxillofacial Implants.V.14.p.661-672.1999.

VALDES, J.J.; RODRIGUEZ, V.A; CARRIO G.J. Dielectric properties and structure of hydroxyapatite ceramics sintered. – J. Mater.Res. , V10(9), p.2174-2177,1995.

WANDERLEY, INGRID MOURA; SICHIERI PAULO EDUVALDO - Azulejo - Revestimento Cerâmico em Áreas Externas Cerâmica Industrial, 10 (4) Julho/Agosto, 2005

WARREN,E.B.; X ray Diffraction; Addison-Wesley, Pub.Company, Inc.,London,1959.

YOUNG, R.A.; The Rietveld Method; New York, N. Y.; Oxford University Press Inc., 1996.