

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM**

**RAMON SILVEIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE UM VIDRADO À BASE DE  
ÓXIDO DE ESTRÔNCIO APLICADO À CERÂMICA  
VERMELHA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense UNESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Elidio Angioletto

Co-orientador: Prof. Dr. Agenor De Noni Jr

**CRICIÚMA  
2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S587d Silveira, Ramon.

Desenvolvimento de um vidrado à base de óxido de estrôncio aplicado à cerâmica vermelha / Ramon Silveira. - 2019.

116 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2019.

Orientação: Elidio Angioletto.

Coorientação: Agenor De Noni Jr.

1. Esmalte de boro (sem chumbo). 2. Óxido de Estrôncio. 3. Viscosidade do fundido. 4. Cerâmica vermelha. 5. Vidrados cerâmicos. I. Título.

CDD. 22. ed. 620.146

Ramon Silveira

Desenvolvimento de um vidrado à base de óxido de estrôncio aplicado à cerâmica vermelha.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 28 de março de 2019.

**Banca Examinadora:**



**Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Marcelo Dal Bó**  
Instituto Federal de Santa Catarina - IFSC



Dedico este trabalho aos meus pais,  
Idemicio Silveira e Maria Peyerl  
Silveira, a minha esposa e filhos,  
que sempre me apoiaram e deram  
força pra seguir em frente.



## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, por seus planos em minha vida e como fonte de energia para minha caminhada.

A minha família: Pais, irmãos, por todo apoio recebido até hoje.

A minha esposa Tânia Becker Philippi Silveira e meus filhos, Ramon Henrique, Beatriz e Carolina, pelo apoio, paciência, ajuda, que me proporcionam.

A todos membros da família Philippi, por estarem sempre presentes na minha caminhada.

Agradeço ao meu orientador Prof. Elídio e co-orientador Prof. Agenor, pela atenção em minhas dúvidas, correções no trabalho, sempre demonstrando muita paciência e presteza.

Agradeço ao Prof. Adilson Oliveira por todo apoio prestado desde o início até o final desta caminhada, pelas suas observações, dicas, companheirismo.

Agradeço aos profissionais das empresas que contactei, em especial da empresa Omega Cristal, por todo apoio, dedicação, atenção, auxílio para realização deste trabalho.

Agradeço aos profissionais do I.Parque – Unesc , em especial do Idt – Instituto de Engenharia e Tecnologia, por todo apoio recebido para realização deste trabalho em seus laboratórios.

Agradeço a todos meus amigos, alunos, bolsistas do programa, e, em especial a Alexandre Zaccaron, por toda ajuda prestada na realização deste trabalho.



“Muitas vezes o que nos resta, é pegar a vassoura e uma pá, recolher os cacos de vidro e jogar numa lixeira, para então recomeçar”.

**Benicio Targas**



## RESUMO

A cerâmica tradicional necessita desenvolver produtos de alto valor agregado, porém suas tecnologias de queima são limitadas. Neste trabalho foi desenvolvido um esmalte de boro (sem chumbo), com adição de óxido de estrôncio de forma a obter uma resistência contra gretagem e uma viscosidade de fundido ideal para processo a baixas temperaturas. A pesquisa foi realizada em duas etapas: a primeira a caracterização das fritas comerciais, matérias-primas e um substrato cerâmico (bloco cerâmico); a segunda etapa, foi o desenvolvimento de uma frita e consequentemente seu esmalte. O substrato cerâmico foi caracterizado por análise de difração de raio x e dilatação térmica. Os resultados foram utilizados como referência para o desenvolvimento do engobe e do esmalte. Os valores de referências a serem alcançados nas fritas para composição dos esmaltes foram de uma dilatação térmica  $< 53.10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  e para a composição do o engobe  $\leq 53.10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  com ponto de fusão  $\leq 1000^\circ\text{C}$ . Para o engobe e o esmalte, a seleção e caracterização, foram feitas pela dilatação térmica, análise química, aplicação e botão de fusão. Posteriormente, para os esmaltes definidos foram realizadas as caracterizações de viscosidade de fundido, temperatura de meia-esfera e consequentemente molhabilidade do esmalte. O desenvolvimento do esmalte foi obtido a partir de uma frita sem chumbo, e do engobe, utilizou-se uma frita branca opaca, com adição de feldspato de lítio, dentre outras matérias-primas características para estas composições. O engobe selecionado não apresentou defeitos superficiais pelo processo, além disso mostrou uma opacidade e alvura adequadas para a deposição do esmalte. Quatro composições dos esmaltes, atingiram os objetivos deste trabalho, sendo que os melhores resultados foram encontrados nas composições com óxido de estrôncio. Este óxido baixou consideravelmente a temperatura de trabalho e a viscosidade do fundido, além disso melhorou a molhabilidade o que proporcionou uma boa qualidade de textura, brilho, impermeabilidade. Além da textura, as formulações com estrôncio, alcançaram um valor de coeficiente de dilatação menor do que o substrato, tornando-o uma opção interessante para uso em cerâmica tradicional.

**Palavras-chave:** Esmalte de boro (sem chumbo). Óxido de Estrôncio. Viscosidade do fundido. Bloco Cerâmico.



## ABSTRACT

Traditional ceramics are need to develop products with high added value, but their firing technologies are limited. In this work a boron glaze (without lead) was developed, with the addition of strontium oxide in order to obtain resistance against crackling and a melt viscosity ideal for low temperature processing. The research was carried out in two stages: the first was the characterization of commercial frits, raw materials and a ceramic support (ceramic block); The second stage was the development of a frit and consequently its glaze. The ceramic substrate was characterized by X-ray diffraction analysis and thermal expansion. The results were used as reference for the development of engobe and glaze. The reference values to be achieved in the frits for the composition of the glaze were of a thermal expansion  $< 53.10^{-7} \text{C}^{-1}$  and for the composition of the engobe  $\leq 53.10^{-7} \text{C}^{-1}$  with melting point  $\leq 1000 \text{C}$ . For the engobe and the glaze, the selection and characterization were made by the thermal expansion, chemical analysis, application and melting button, later, for the defined glazes the characterizations of melt viscosity, half-sphere temperature and consequently wettability of the glazes were performed. The development of the glaze was obtained from a frits without lead, and from the engobe, was used an opaque white frit, with addition of lithium feldspar, among other raw materials characteristic for these compositions. The selected engobe did not presented superficial defects by the process, in addition it showed a suitable opacity and whiteness for the glaze deposition. Four compositions of the glazes reached the objectives of this work, and the best results were found in the compositions with strontium oxide. This oxide considerably lowered the working temperature and melt viscosity, in addition it improved the wettability which provided a good quality of texture, gloss, impermeability. In addition to the texture, the formulations with strontium reached a lower coefficient of expansion than the substrate (support), making it an interesting option for use in traditional ceramics.

**Keywords:** Boron enamel (unleaded). Strontium Oxide. Viscosity of the melt. Hollow Ceramic Blocks.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Número de empresas por região em 2011 .....	29
Figura 2 – Distribuição da produção brasileira de cerâmica vermelha por região.....	29
Figura 3 – Previsão de produção de cerâmica vermelha (em bilhões de peças).....	30
Figura 4 - Cadeia Produtiva da Cerâmica Vermelha para Construção (CVPC): Telhas, Tijolos e Tubos.....	39
Figura 5 - Imagem ilustrativa das camadas que constituem os revestimentos cerâmicos esmaltados, obtidas por MEV .....	40
Figura 6 - Metodologia utilizada de maneira geral para ajuste (adequação ) das formulações do engobe.....	43
Figura 7 - Foto de uma superfície com gretagem.....	48
Figura 8 – Dilatação Térmica de uma frita.....	50
Figura 9 – Gráfico mostrando efeito do esmalte sob compressão.....	51
Figura 10 - Gráfico mostrando efeito do esmalte sob tração.....	52
Figura 11 – Curva característica da viscosidade vs temperatura com indicação dos principais pontos fixos e intervalos de viscosidade.....	54
Figura: 12 – Forças de tensão atuando em um vidrado/suporte .....	58
Figura: 13 - Menisco formado por uma gota de vidro fundido sobre a superfície de um sólido. ....	59
Figura 14 - Fluxograma das atividades desenvolvidas na etapa 1.....	61
.....	61
Figura 15 - Fluxograma das atividades desenvolvidas na etapa 2.....	62
Figura 16 – Confecção dos botões de fusão .....	71
Figura 17 – Curva de queima .....	72
Figura 18 – Curva de dilatometria e viscosidade vs. temperatura.....	77
Figura 19 – DRX do bloco cerâmico 1.....	79
Figura 20 – DRX do bloco cerâmico 2.....	80
Figura 21 - Análise Térmica Dilatométrica e Termogravimétrica da Composição da Base ou Suporte .....	80
Figura 22- Dilatação térmica do engobe formulado.....	82
Figura 23 Fotografia do engobe aplicado ao substrato cerâmico. ....	83
Figura 24 - Fusão da Frita OFA04/1 .....	84
Figura 25 - Fotografia da Frita fundida OFA04/1 .....	84
Figura 26 – Botões de fusão dos esmaltes e engobe .....	85
Figura 27 – Curvas de dilatação (A) Esmalte 1; (B) Esmalte 4; (C) Esmalte 6; e (D) Esmalte 7.....	86
Figura 28 Aspecto de fundência dos esmaltes.....	88

Figura 29: Curvas de dilatação (A) Esmalte 4x; (B) Esmalte 6x; (C) Esmalte 7x.....	89
Figura 30 – Acoplamento massa x vidro: (A) Esmalte 6, (B) Esmalte 6x, (C) Esmalte 6x-4 .....	91
Figura 31 - Viscosidade da formulação: 4x, 6x, 7x e 6X-4 .....	92
Figura 32 - Dilatação da formulação 6X-4 .....	94
Figura 33 – Imagens dos esmaltes no ensaio de meia esfera .....	95
Figura 34 Gráfico da dilatação vs viscosidade do fundido para esmalte 6X-4.....	96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – A representatividade do segmento de cerâmica vermelha no país .....	27
Tabela 2 - Panorama da Cerâmica Vermelha no Brasil.....	28
Tabela 3 - Principais setores cerâmicos, matérias-primas e processo de fabricação .....	38
Tabela 4 – Classificação Geral das Fritas Cerâmicas.....	44
Tabela 5 – Formulação de engobe cerâmico. ....	45
Tabela 6 – Análise química .....	46
Tabela 7 – Fórmula de Seger.....	47
Tabela 8 – Análise Química do Carbonato de Estrôncio.....	48
Tabela 9 – Composição da Base ou Suporte: .....	63
Tabela 10 – Engobe definido. ....	66
Tabela 11 - Análise Química da Frita fundente sem chumbo: .....	67
Tabela 12 - Análise Química da Frita OFA04/1 .....	67
Tabela 13 - Temperaturas características dos esmaltes .....	92



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Constante da viscosidade
a.C.	antes de Cristo
AA	Absorção de água
ABC	Associação Brasileira de Cerâmica
ABCERAM	Associação Brasileira de Cerâmica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACERTUBOS	Associação Latino Americana dos Fabricantes de Tubos Cerâmicos
AD	Análise Dilatométrica
ANICER	Associação Nacional de Cerâmica Vermelha
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Térmica Gravimétrica
B	Constante da viscosidade
CECAM	Laboratório de Caracterização de Materiais
CERTEC	Laboratório de Cerâmica Técnica
CMC	Carboxi Metil Celulose
CVPC	Cadeia Produtiva de Cerâmica Vermelha para Construção
D	Densidade
DRX	Difração de raios X
dv/dx	Gradiente de Velocidade
FRX	Fluorescência de raios X
GMC	Grupo de Materiais Cerâmicos
I.parque	Parque Científico e Tecnológico
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDT	Instituto de Engenharia e Tecnologia
IMG	Instituto Maximiliano Gaidzinski
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
Log $\eta$	Logarítimo da viscosidade
m	Massa
M.E.V	Microscópio Eletrônico de Varredura
MME	Ministério de Minas e Energia
MP	Matéria-prima
NBR	Norma Brasileira
PA	Porosidade Aparente
Pf	Peso final
Pi	Peso inicial
PIB	Produto Interno Bruto
S	Superfície de contato (Área)

SEBRAE	Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
$T_0$	Constante da viscosidade
$T_a$	Temperatura de Acoplamento
$T_g$	Temperatura de transformação
TG	Termogravimetria
TPF	Tripolifosfato de Sódio
$T_r$	Temperatura de amolecimento (reblandecimento )
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense
V	Volume
$\Delta C$	Varição Contração Linear
$\Delta w$	Trabalho das forças de coesão
$\eta$	Viscosidade dinâmica
$\sigma$	Tensão Superficial

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>23</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>25</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	25
<b>3 JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>27</b>
<b>4 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>31</b>
4.1 HISTÓRICO DA CERÂMICA VERMELHA .....	31
<b>4.1.1 Cerâmica Vermelha no Mundo</b> .....	<b>31</b>
<b>4.1.2 Cerâmica Vermelha no Brasil</b> .....	<b>32</b>
4.2 ASPECTOS DE FABRICAÇÃO DA CERÂMICA VERMELHA .....	33
<b>4.2.1 Definição de Materiais Cerâmicos</b> .....	<b>33</b>
<b>4.2.2 Classificação</b> .....	<b>33</b>
4.2.2.1 Cerâmica Vermelha .....	33
4.2.2.2 Materiais de Revestimento (Placas Cerâmicas) .....	33
4.2.2.3 Cerâmica Branca .....	33
4.2.2.4 Materiais Refratários .....	34
4.2.2.5 Isolantes Térmicos .....	34
4.2.2.6 Fritas e Corantes .....	35
4.2.2.7 Abrasivos .....	35
4.2.2.8 Vidro, Cimento e Cal .....	35
4.2.2.9 Cerâmica de Alta Tecnologia/Cerâmica Avançada .....	36
4.3 ENGOBES CERÂMICOS .....	41
<b>4.3.1 Definição:</b> .....	<b>41</b>
<b>4.3.2 Materiais utilizados na formulações dos engobes</b> .....	<b>41</b>
4.4 VIDRADOS CERÂMICOS (ESMALTES) .....	44
<b>4.4.1 Definição</b> .....	<b>44</b>
<b>4.4.2 Cálculos de Composições de Esmaltes</b> .....	<b>45</b>
4.4.2.1 . Fórmula de Carga: .....	45
4.5 ÓXIDO DE ESTRONCIO: .....	47
4.6 GRETAGEM .....	48
<b>4.6.1 Definição</b> .....	<b>48</b>
4.7 VISCOSIDADE .....	52
<b>4.7.1 Definição</b> .....	<b>52</b>
<b>4.7.2 Influência da temperatura na viscosidade - pontos fixos de viscosidade</b> .....	<b>54</b>
4.7.2.1 Ponto de transformação .....	55
4.7.2.2 Ponto de amolecimento dilatométrico .....	55
4.7.2.3 Ponto de Littleton .....	55
4.7.2.4 Ponto de imersão .....	55

4.7.2.5 Outros pontos .....	55
<b>4.7.3 –Influência da composição química sobre a viscosidade. ....</b>	<b>56</b>
4.7.3.1 Óxidos alcalinos.....	56
4.7.3.2 - Óxidos de fórmula geral – básicos – anfóteros – ácidos . ( RO/R <sub>2</sub> O – R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - RO <sub>2</sub> ).....	56
4.8 TENSÃO SUPERFICIAL.....	57
<b>4.8.1 – Definição .....</b>	<b>57</b>
<b>4.8.2 Fatores que influem sobre a tensão superficial .....</b>	<b>58</b>
<b>4.8.3 Ângulo de contato e tensão superficial de um esmalte sobre a superfície de um sólido. ....</b>	<b>59</b>
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>61</b>
5.1 ESTUDOS PRELIMINARES.....	62
<b>5.1.1 Confeção da base cerâmica ou suporte.....</b>	<b>63</b>
<b>5.1.2 Engobes e Fritas .....</b>	<b>64</b>
5.1.2.1 Materiais utilizados para o engobe.....	65
5.1.2.2 Materiais utilizados para o vidrado .....	65
<b>5.1.3 Novo Desenvolvimento do Engobe.....</b>	<b>65</b>
<b>5.1.4 Dados da aplicação e queima do Engobe .....</b>	<b>66</b>
<b>5.1.5 Novo Desenvolvimento da Frita.....</b>	<b>66</b>
5.2 FORMULAÇÃO DO ESMALTE.....	67
<b>5.2.1 Moagem.....</b>	<b>68</b>
<b>5.2.2 Determinação da densidade .....</b>	<b>68</b>
<b>5.2.3 Aplicação de engobes e/ou vidrados .....</b>	<b>70</b>
<b>5.2.4 Determinação da viscosidade de fusão de forma prática - botão de escorrimento .....</b>	<b>70</b>
<b>5.2.5 Queima .....</b>	<b>71</b>
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FRITAS E MATÉRIAS PRIMAS....	72
<b>5.3.1 Análise dilatométrica ( A.D ) : .....</b>	<b>72</b>
<b>5.3.2 Análise Térmica Diferencial ( A.T.D ) : .....</b>	<b>73</b>
<b>5.3.3 Análise Térmica Gravimétrica ( T.G ) : .....</b>	<b>73</b>
<b>5.3.4 Difração de Raio X ( D.R.X ) : .....</b>	<b>74</b>
<b>5.3.5 Análise Química Mediante Fluorescência de Raio X ( F. R. X ) .....</b>	<b>74</b>
<b>5.3.6 Temperatura de Meia Esfera .....</b>	<b>74</b>
<b>5.3.7 Método para Determinação do Acoplamento Esmalte/Suporte Cerâmico.....</b>	<b>74</b>
<b>5.3.8 Calculo de viscosidade .....</b>	<b>76</b>
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>79</b>
6.1 ESTUDOS PRELIMINARES.....	79
<b>6.1.1 Base Cerâmica .....</b>	<b>79</b>
6.2 FORMULAÇÃO DO ENGOBE.....	82

6.3 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS FRITAS COMERCIAIS E MATÉRIAS PRIMAS.....	83
<b>7 CONCLUSÕES .....</b>	<b>97</b>
<b>8 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>99</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>109</b>
APÊNDICE I - FORMULAÇÕES DE ENGOBES: EM PESO PERCENTURAL ( % ).....	107
APÊNDICE II - FORMULAÇÕES DOS VIDRADOS ( ESMALTES ): EM PESO PERCENTURAL ( % ).....	109
APÊNDICE III – ENSAIO DILATOMÉTRICO DO TIJOLO 1.....	111
APÊNDICE IV – ENSAIO DILATOMÉTRICO DO TIJOLO 2 .....	113
APÊNDICE V (A) - ARGILA AMARELA DTA/TG .....	115
APÊNDICE V (B) – ARGILA PRETA DTA/TG.....	115
APÊNDICE V (C) - TAGUÁ DTA/TG .....	116
APÊNDICE V (D) – RESÍDUO ELIANE .....	116



## 1 INTRODUÇÃO

A utilização da alvenaria estrutural tem sido cada vez mais empregada na construção de abrigos domésticos, pavilhões industriais, e ainda no setor agropecuário. Trata-se de produtos que são econômicos e conferem agilidade para a edificação das construções. Os blocos para este tipo de mercado, são em geral de concreto ou de cerâmica vermelha e esses possuem algumas vantagens quando levado em consideração o porte da construção. Desta forma, durante a evolução do setor foi necessário, estabelecer parâmetros normatizados para a fabricação, buscando obter uma garantia mínima de resistência e um maior nível de excelência do produto final. Assim, os blocos devem possuir geometria, absorção da umidade e resistência mecânicas adequadas às normas vigentes para que possam ser comercializados no Brasil.

A produção de alvenaria estrutural é uma arte milenar, desenvolvida inicialmente pelo empilhamento de diversos blocos de rochas. Neste tipo de alvenaria as paredes possuem dupla função, a de vedação e resistência e são inúmeras as vantagens quando comparadas a outros processos convencionais, como por exemplo a diminuição dos custos operacionais, maior isolamento térmico e acústico, redução de desperdícios, redução dos erros de execução e operacionais, maior resistência ao fogo, flexibilidade arquitetônica e outras (KALIL, 2016).

No Brasil sua utilização foi impulsionada durante a década de 80, frente à necessidade de diminuição dos custos nas construções, principalmente em obras destinadas a população de baixa renda. Contudo, o retrocesso sobre a sua aplicação veio logo em seguida devido à grande quantidade de patologias que surgiram em diversas obras em decorrência da falta de profissionais capacitados que realizassem sua aplicação de forma eficiente e à ausência de normalizações que viabilizassem a qualidade dos blocos utilizados (KALIL, 2016).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas publicou em 2005 a NBR 15270-23 que busca estabelecer padrões mínimos com o objetivo de uniformizar a produção do material garantindo a qualidade e o melhor desempenho dos mesmos.

Atualmente os blocos estruturais mais utilizados nas construções são os cerâmicos e os de concreto, cada qual com suas vantagens dependendo do porte da obra. Segundo a Associação Nacional da Indústria Cerâmica – ANICER, os blocos cerâmicos reduzem em cerca de 30% o custo operacional da obra, diminui a utilização de concreto,

possuem menor absorção de água e possuem maior isolamento acústico em relação ao bloco estrutural de concreto (ANICER, 2016).

Desta forma, os industriais do setor são compelidos a pesquisar novas soluções tecnológicas (processo e/ou produto), que possam permitir o alcance dos objetivos desejados, através de pesquisa e inovação para o setor.

No setor cerâmico de pisos e revestimentos, de prensagem a seco, por exemplo, já ocorreu uma grande virada com a introdução dos sistemas rápidos de secagem e queima, os quais só foram possibilitados, devido as intensas pesquisas e evoluções nos campos da preparação das matérias-primas e uma profunda e decisiva inovação tecnológica do processo e do produto. O setor de produtos extrudados também deverá passar por este caminho.

Um exemplo disto são as telhas naturais esmaltadas tanto em monoqueima como em biqueima, o mais empregado vem sendo feito pelo processo de biqueima.

O processo da telha natural obedece ao seguinte fluxograma: Escavação da Argila → Pré-Elaboração → Prensagem → Secagem → 1ª Queima.

No setor de esmaltação, as telhas são selecionadas novamente para receber a camada vítrea, ou seja: Esse processo obedece ao seguinte fluxograma: Esmaltadeira → 2ª Queima onde se dá a fusão do esmalte à base da telha formando a camada vítrea → Classificação → Embalagem Liberação do Lote (TELHABRAS, 2019).

São várias as vantagens trazidas pelas telhas esmaltadas, além de sua impermeabilidade, como: Resistência contra ação da água, redução no surgimento de fissuras, diminuição do acúmulo das sujeiras que ficam presas no telhado, aumento da durabilidade, etc...

Desta forma, espera-se com o desenvolvimento deste trabalho, um vidrado com excelente compatibilidade para aplicação em cerâmica vermelha, com uma viscosidade de fundido adequada para proporcionar uma melhor molhabilidade, conseqüentemente, um melhor estiramento do vidrado sobre o suporte aumentando aderência, brilho, impermeabilidade, etc. gerando alternativas para alavancar o crescimento e aumentar as possibilidades comerciais com um produto inovador para o segmento da cerâmica vermelha.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um vidrado a base de óxido de estrôncio com viscosidade de fundido adequada, proporcionando uma maior molhabilidade (melhor trabalhabilidade) deste, sobre o suporte cerâmico, com uma dilatação compatível para processos a baixa temperatura que atenda o segmento de cerâmica vermelha.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Eliminar os defeitos superficiais de formação da peça (prensagem, colagem, extrusão) proporcionando uma melhor superfície do suporte;
- Alterar a cor do substrato cerâmico;
- Diminuir os defeitos produzidos pelos gases da decomposição de matéria orgânica do substrato em processos de monoqueima;
- Desenvolver um vidrado que apresente uma boa molhabilidade sobre o suporte cerâmico.
- Adequar cor, brilho, opacidade e/ou transparência ao desejado pelo mercado consumidor.



### 3 JUSTIFICATIVA

A indústria de cerâmica vermelha é classificada de acordo com o IBGE, como uma indústria de “transformação de materiais não metálicos” (SANTOS, 2001).

É uma classe de produtos cerâmicos que, após a queima, apresentam caracteristicamente avermelhados e nesse grupo estão os materiais cerâmicos de construção, tais como tijolos, telhas, manilhas, elementos vazados, lajotas, entre outros (ABC, 2013, LIMAVERDE, 1983).

A fabricação de cerâmica vermelha como tijolos ou blocos vazados, muitas vezes é vista como algo arcaico e artesanal, apesar de existirem empresas de alta tecnologia totalmente automatizadas que atuam não somente no mercado brasileiro, mas também no mercado mundial, movimentando valores significativos, tanto em volume quanto em faturamento, conforme dados apresentados na tabela 1 e tabela 2.

Tabela 1 – A representatividade do segmento de cerâmica vermelha no país

Geração de empregos diretos	Aproximadamente 300.000
Geração de empregos indiretos	Aproximadamente 1,5 milhão
Faturamento anual	Oscila em R\$ 18 bilhões reais
Representatividade do setor	Representa 4,8 % da indústria da construção civil
Produção de telhas no Brasil	Produz 1,3 bilhão de telhas por mês
Produção de Blocos de Vedação e Estruturais no Brasil	Produz 4,0 bilhões por mês
Número de empresas	São aproximadamente 9071 empresas
Principal matéria-prima utilizada	Argila comum

Fonte: SEBRAE – DEZEMBRO DE 2015.

A cerâmica vermelha engloba diversos materiais que são frequentemente utilizados na construção civil, como blocos, telhas, tijolos maciços, tubos para saneamento, elementos de enchimentos (laje), elementos vazados e também argila expandida. Além disso, está presente em itens de uso doméstico, como filtros e painéis de barro.

Tabela 2 - Panorama da Cerâmica Vermelha no Brasil

	Nº Empresas	% Aprox. por Área	Nº Peças / Mês	Consumo Ton/Mês Argilas
Blocos/ Tijolos	4346	63%	4 bilhões	7,8 milhões
Telhas	2547	36%	1,3 bilhões	2,5 milhões
Tubos	10	0,1%	325,5 milhões	
<b>TOTAL</b>	<b>6903</b>			<b>10,3 milhões</b>

Fonte: ANICER, 2014, dados do IBGE 2008.

Possui a nomenclatura “vermelha” devido à presença de compostos ferrosos que desenvolvem coloração avermelhada (SEBRAE, 2015).

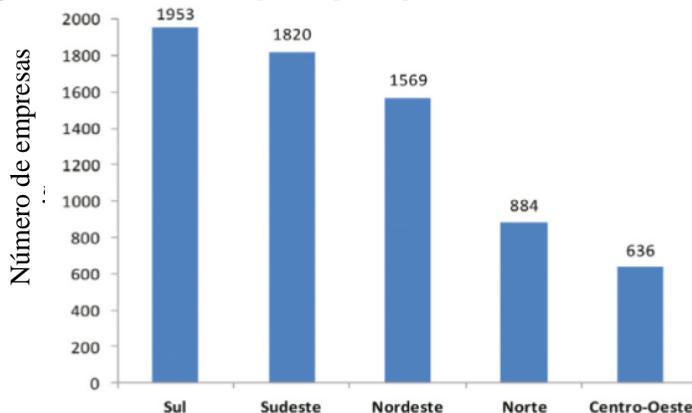
Argila comum, é a fonte principal, como matéria-prima da cerâmica vermelha, como também para cerâmica de revestimento sendo aplicadas na fabricação de materiais com diferentes funções:

- Materiais para construção: blocos de vedação, blocos estruturais, telhas, lajotas, manilhas, tubos, tijolos etc.

- Revestimentos: ladrilhos, peças de porcelanato, pastilhas, mosaicos, azulejos e outros materiais utilizados como acabamento.

A distribuição de empresas do setor por região é apresentada na Figura 1. Sul e Sudeste são as regiões que têm o maior parque industrial, espaço territorial no qual se agrupa uma série de atividades industriais ou empresariais relacionada ao setor de cerâmica vermelha.

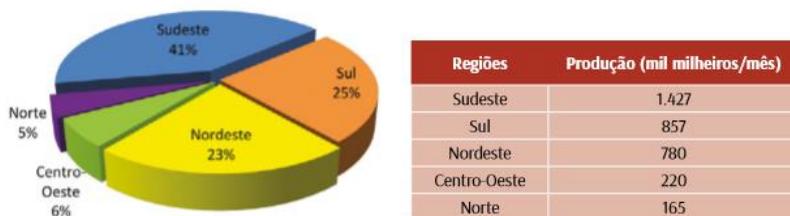
Figura 1 - Número de empresas por região em 2011



Fonte: INT (2012). Elaboração Inventta

Na Figura 2, é apresentada uma visão da distribuição da produção brasileira de cerâmica vermelha por região, elaborado pelo Instituto Nacional de Tecnologia (INT, 2012) a partir de um levantamento de visitas a empresas, associações, sindicatos, secretarias estaduais e municipais

Figura 2 – Distribuição da produção brasileira de cerâmica vermelha por região



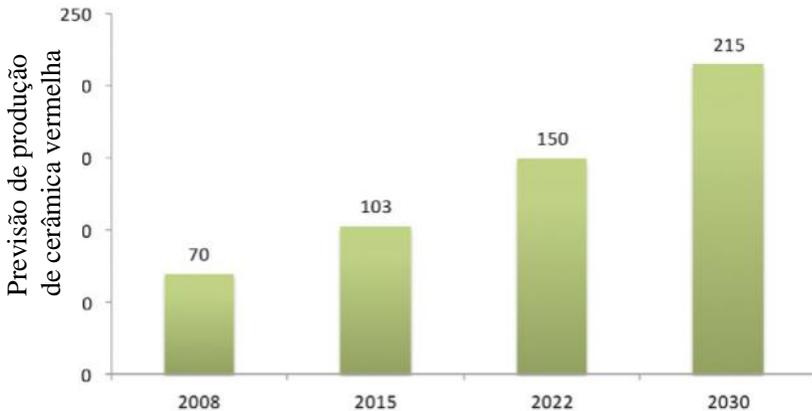
Fonte: INT (2012). Elaboração Inventta

No Plano Nacional de Mineração 2030, elaborado pelo MME (Ministério de Minas e Energia), a previsão é de que a produção de cerâmica vermelha, com base em 2008, deverá crescer de três a cinco vezes até 2030. Dada a dificuldade de obtenção de informações do setor,

os valores projetados para a demanda seguem as taxas de crescimento aplicadas ao cimento, por ser um bem usado na construção civil.

Segundo o MME (2011b), há uma expectativa de crescimento médio de 5,6 % ao ano até 2022, pois se considera o esperado crescimento em infraestrutura, saneamento e habitações. De 2022 a 2030, a taxa utilizada é mais moderada, de 4,6 % ao ano. O cenário considerado por esse relatório para fazer essas estimativas cogita que o PIB nacional crescerá em média 5,1 % ao ano e a economia mundial 3,8% ao ano.

Figura 3 – Previsão de produção de cerâmica vermelha (em bilhões de peças)



Fonte: Elaboração Inventta a partir de dados do MME (2011b)

Conforme pode-se perceber analisando os dados o mercado de cerâmica vermelha possui forte tendência para expansão. Com isso abre caminho para novas ideias e novos produtos que possam aprimorar ou incrementar ainda mais esse segmento.

Assim, este trabalho visa o desenvolvimento de um vidrado a base de óxido de estrôncio, com viscosidade de fundido adequada, para proporcionar uma maior molhabilidade do vidrado sobre o suporte cerâmico, uma melhor trabalhabilidade do mesmo, mantendo a dilatação térmica dentro de parâmetros aceitáveis para o processo, como forma de oferecer um novo produto, com maior valor agregado, para este segmento/mercado, cuja previsão é crescer de três a cinco vezes até 2030.

## **4 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **4.1 HISTÓRICO DA CERÂMICA VERMELHA**

#### **4.1.1 Cerâmica Vermelha no Mundo**

Uma série de estudos arqueológicos indicam a ocorrência de utensílios cerâmicos a partir do período Pré-neolítico (25000 a.C.) e de materiais de construção, como tijolos, telhas e blocos, por volta de 5000 a 6000 a.C.

A Faculdade de Tecnologia de Lisboa, em pesquisas realizadas, apontou que peças cerâmicas elaboradas com argila datam de 4000 a.C., elaboradas com formas bem definidas, mas utilizando processo que não contemplava o cozimento das mesmas (SANTOS, 2003). Datam também dessa mesma época os indícios da utilização de tijolos na construção, fabricados na Mesopotâmia.

Os primeiros tijolos queimados datam de 3000 a.C., cuja aplicação estava voltada aos revestimentos externos e muros de proteção, apesar da técnica ter se desenvolvido séculos antes, especialmente na queima de utensílios domésticos.

Também foram encontrados, onde ficava localizada a Babilônia, no período entre 1600 e 1100 a.C. alguns exemplares de tijolos queimados.

No período de 430 a.C. foram encontradas telhas na Grécia, além de indícios de sua utilização na China e Japão por volta do mesmo período.

Alguns anos depois, em torno de 280 a.C., foram encontradas também telhas que haviam sido utilizadas pelos Romanos, que passaram pelo processo de cozimento para construção de seus telhados, assim como para fabricação de divindades, objetos ornamentais e artefatos utilitários.

A atividade foi aprimorando-se e, por volta do século I a.C., começa a revelar evolução na qualidade proveniente da tecnologia produtiva empregada resultando em peças de maior valor estético e monetário.

#### 4.1.2 Cerâmica Vermelha no Brasil

No Brasil, há mais de 2000 anos, antes mesmo de sua descoberta, existia no país a atividade de fabricação de cerâmicas, representada por potes, baixelas e outros artefatos cerâmicos (ACERTUBOS, 2007).

A cerâmica mais elaborada, com técnicas artesanais que compreendia: raspagem, incisão, excisão e pintura, foi detectada na Ilha de Marajó, por isso recebem o nome de cerâmica do tipo marajoara, tem sua origem na avançada cultura indígena da Ilha. Entretanto, estudos arqueológicos indicam que a presença de uma cerâmica mais simples ocorreu na região amazônica, há mais de 5000 anos atrás.

No que tange à cerâmica vermelha, as escassas e imprecisas informações referem-se à utilização no período Colonial, a partir de técnicas de produção rudimentares introduzidas pelos jesuítas, que necessitavam de tijolos para construção de colégios e conventos.

A partir de 1549, com a chegada de Tomé de Sousa ao país, é estimulada a produção material de construção para o desenvolvimento de cidades mais bem planejadas e elaboradas.

Em 1575 há indícios do uso de telhas na formação da vila que viria a ser a cidade de São Paulo/SP. E foi a partir desse estímulo que começa a se desenvolver a atividade cerâmica de forma mais intensa, sendo as olarias o marco inicial da indústria em São Paulo. Com maior concentração nas últimas décadas do século XIX, a produção nas olarias se dava por meio de processos manuais, e em pequenos estabelecimentos, e tinham como produto final tijolos, telhas, tubos, manilhas, vasos, potes eoringas, os quais eram comercializados localmente.

A primeira grande fábrica de produtos cerâmicos do Brasil foi fundada em São Paulo, em 1893, por quatro irmãos franceses, naturais de Marselha, com o nome de Estabelecimentos Sacoman Frères, posteriormente alterado para Cerâmica Sacoman S.A., a qual encerrou suas atividades em 1956. O nome das telhas conhecidas por “francesas” ou “marselhesas” é devido à origem destes empresários (ABC, 1979).

Nos últimos anos do século XIX e início do XX houve um processo de especialização nas empresas cerâmicas, o que gerou uma separação entre olarias (produtoras de tijolos e telhas) e “cerâmicas” (produtoras de itens mais sofisticados, como manilhas, tubos, azulejos, louças, potes, talhas etc.).

## 4.2 ASPECTOS DE FABRICAÇÃO DA CERÂMICA VERMELHA

### 4.2.1 Definição de Materiais Cerâmicos

Os cerâmicos são compostos entre os elementos metálicos e não-metálicos; eles são frequentemente óxidos, nitretos e carbetos. A grande variedade de materiais que se enquadra nesta classificação inclui cerâmicos que são compostos por minerais argilosos, cimento e vidro. Estes materiais são tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e calor, e são mais resistentes a altas temperaturas e ambientes abrasivos do que os metais e polímeros. Com relação ao comportamento mecânico, os cerâmicos são duros, porém muito frágeis (CALLISTER, JR.- 1999).

### 4.2.2 Classificação

O setor cerâmico é amplo e heterogêneo dessa forma este é dividido em segmentos levando em consideração fatores como: matérias-primas, propriedades e áreas de utilização. De forma geral a seguinte classificação é adotada:

#### 4.2.2.1 Cerâmica Vermelha

Compreende aqueles materiais com coloração avermelhada empregados na construção civil (tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas) também são inseridos nessa classe os utensílios de uso doméstico e de adorno (ABCERAM, 2017).

#### 4.2.2.2 Materiais de Revestimento (Placas Cerâmicas)

São aqueles materiais, na forma de placas usados na construção civil para revestimento de paredes, pisos, bancadas e piscinas de ambientes internos e externos. São conhecidos e comercializados como: azulejo, pastilha, porcelanato, grês, lajota, piso, etc. (ABCERAM, 2017).

#### 4.2.2.3 Cerâmica Branca

Este grupo é bastante diversificado, constituídos por um corpo branco e em geral recobertos por uma camada vítrea transparente e incolor. O surgimento e evolução dos vidrados opacificados permitiu o

uso de matérias-primas com alguns graus de impureza na base (massa), deixando-as menos brancas. Assim com aplicação destes vidrados opacificados, o problema destas colorações foi resolvido.

Dessa forma é mais adequado subdividir este grupo em:

- louça sanitária;
- louça de mesa;
- isoladores elétricos para alta e baixa tensão;
- cerâmica artística (decorativa e utilitária);
- cerâmica técnica para fins diversos, tais como: químico, elétrico, térmico e mecânico (ABCERAM, 2017).

#### 4.2.2.4 Materiais Refratários

Podemos classificar os produtos refratários quanto a matéria-prima ou componente químico principal, como: sílica, sílico-aluminoso, aluminoso, mulita, magnesianocromítico, cromítico-magnésiano, carbetto de silício, grafita, carbono, zircônia, zirconita, espinélio e outros. Compreende uma diversidade de produtos, cuja finalidade é suportar temperaturas elevadas nas condições específicas de processo e de operação dos equipamentos industriais, que em geral envolvem esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura e outras solicitações (ABCERAM, 2017).

#### 4.2.2.5 Isolantes Térmicos

Estes produtos são classificados em:

a) refratários isolantes que se enquadram no segmento de refratários;

b) isolantes térmicos não refratários, compreendendo produtos como vermiculita expandida, sílica diatomácea, diatomito, silicato de cálcio, lã de vidro e lã de rocha, que são obtidos por processos distintos ao do item a) e que podem ser utilizados, dependendo do tipo de produto até 1100 °C;

c) fibras ou lãs cerâmicas que apresentam características físicas semelhantes as citadas nos isolantes térmicos, porém apresentam composições tais como sílica, sílica-alumina, alumina e zircônia, que dependendo do tipo, podem chegar a temperaturas de utilização de 2000 °C ou mais (ABCERAM, 2017).

#### 4.2.2.6 Fritas e Corantes

Estes dois produtos, são de suma importância para o segmento cerâmico, representando o acabamento final da superfície cerâmica. Este acabamento tem por finalidade aprimorar a estética, tornar a peça impermeável, aumentar a resistência mecânica e melhorar ou proporcionar outras características. Frita (ou vidrado fritado) é um vidro moído, fabricado por indústrias especializadas, conhecidas como coloríficos, a partir da fusão e posterior resfriamento rápido, da mistura de diferentes matérias-primas.

Corantes constituem-se de óxidos puros ou pigmentos inorgânicos sintéticos obtidos a partir da mistura de óxidos ou de seus compostos. Também são fabricados por empresas especializadas, conhecidas como coloríficos, cuja obtenção envolve a mistura das matérias-primas, calcinação e moagem. Os corantes são adicionados aos esmaltes (vidrados) ou aos corpos cerâmicos para conferir-lhes colorações das mais diversas tonalidades e efeitos especiais (ABCERAM, 2017).

#### 4.2.2.7 Abrasivos

Como utilizam matérias-primas e processos semelhantes aos da cerâmica, constituem-se num segmento cerâmico. Entre os produtos mais conhecidos podemos citar o óxido de alumínio eletro fundido e o carbetto de silício (ABCERAM, 2017).

#### 4.2.2.8 Vidro, Cimento e Cal

São três importantes segmentos cerâmicos e que, por suas particularidades, são muitas vezes considerados à parte da cerâmica.

**Vidros:** É uma substância inorgânica, homogênea e amorfa, obtida através do resfriamento de uma massa em fusão. Suas principais qualidades são a transparência e a dureza. O vidro distingue-se de outros materiais por várias características: não é poroso nem absorvente, é ótimo isolador, possui baixo índice de dilatação e condutividade térmica, suporta pressões de 5.800 a 10.800 Kg/cm<sup>2</sup>. As principais matérias-primas com que os vidros são fabricados são:

**Sílica SiO<sub>2</sub>** - Matéria prima básica (areia) com função vitrificante;

**Potássio K<sub>2</sub>O e Sódio Na<sub>2</sub>O** – São fundentes, baixam a temperatura de fusão da sílica (areia);

**Alumina  $Al_2O_3$**  – É um estabilizador da rede vítrea aumentando a resistência mecânica do vidro;

**Magnésio  $MgO$**  - Garante resistência ao vidro para suportar mudanças bruscas de temperatura e aumenta a resistência mecânica;

**Cálcio  $CaO$**  - Proporciona estabilidade ao vidro contra-ataques de agentes atmosféricos;

**Cal:** A cal, também chamada cal viva, cal virgem ou óxido de cálcio, é a substância de fórmula química  $CaO$ . Em condições ambientes, é um sólido branco e alcalino. É obtida pela decomposição térmica do calcário. A cal é utilizada na construção civil para elaboração de argamassas e preparação dos processos de pintura. Também tem emprego nas indústrias farmacêutica, cerâmica e metalúrgica dentre outras.

**Cimento:** Classifica-se dentro dos aglomerantes industriais, que por definição, são substâncias que com ou sem mistura de materiais inertes (areia, rochas, etc...) e com adição de água, permitem a obtenção de argamassas facilmente moldáveis e de endurecimento posterior. Principais matérias-primas:

**Calcários:** Calcíticos ( $CaCO_3$ ) ou Dolomíticos ( $CaCO_3 + MgCO_3$ )

Argilas: Como principal regulador dos constituintes hidráulicos, para a produção dos cimentos brancos a argila deve possuir baixo teor de  $Fe_2O_3 \leq 0,5\%$ .

**Gesso:** Utilizado como retardador de pêga.

**Pozolanas:** São materiais silicosos ou sílico-aluminosos, de baixo calor de hidratação o que permite o uso em grandes massas de concreto. As pozolanas podem ser naturais (vulcão) ou artificiais (escórias, cinzas volantes).

**Diversos:** Areia (quando há necessidade de introduzir Sílica), Piritas oxidadas (como suprimento de  $Fe_2O_3$ ), Fluoritas (como fundentes), Bauxita (suprimento de  $Al_2O_3$ ) (UNISUL, 1987).

#### 4.2.2.9 Cerâmica de Alta Tecnologia/Cerâmica Avançada

O avanço dos conhecimentos da ciência dos materiais, gerou em diferentes áreas, como aeroespacial, eletrônica, nuclear e muitas outras, novos materiais com qualidade excepcionalmente elevada. Tais materiais passaram a ser desenvolvidos a partir de matérias-primas sintéticas de altíssima pureza e por meio de processos rigorosamente controlados. Estes produtos, que podem apresentar os mais diferentes formatos, são fabricados pelo chamado segmento cerâmico de alta tecnologia ou cerâmica avançada. São classificados, de acordo com suas funções, em:

eletroeletrônicos, magnéticos, ópticos, químicos, térmicos, mecânicos, biológicos e nucleares. Como alguns exemplos, podemos citar: 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, etc... (ABCERAM, 2017).

A tabela 3, relaciona os setores cerâmicos, bem como seus produtos e as respectivas matérias-primas utilizadas e processo de fabricação.

Nesse sentido, a partir da matéria-prima utilizada identificam-se as cerâmicas tradicionais de base argilosa, tais como: cerâmica estrutural ou vermelha, cerâmica branca e de revestimentos.

No que se refere à matéria-prima, o setor de cerâmica vermelha utiliza basicamente argila comum, em que a massa é tipo monocomponente - só argila - e pode ser denominada de simples ou natural (MOTTA, 2001).

A massa ideal é obtida, em geral, com base na experiência acumulada, visando uma composição ideal de plasticidade e fusibilidade, facilitando o manuseio e propiciando resistência mecânica durante a queima.

A indústria cerâmica é caracterizada por duas etapas distintas: a primária (que envolve exploração da matéria-prima - neste caso, a argila) e a de transformação (para elaboração do produto final).

Independentemente das fases serem ou não desempenhadas pela mesma empresa, elas estão intimamente interligadas e interferem no desempenho de toda a cadeia produtiva.

Tabela 3 - Principais setores cerâmicos, matérias-primas e processo de fabricação

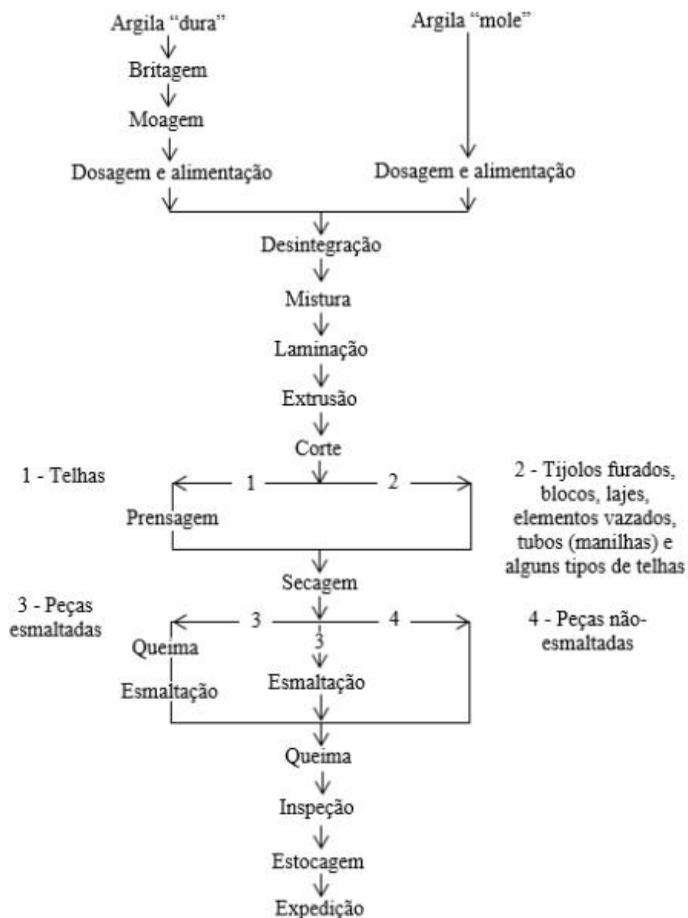
Classificação		Produto	Matéria-prima							Moagem via úmida	Moagem via seca	Processo de				Temperatura de Queima ( C )					
Tipo de	Grupo**/ Setor		Não -Plástica									Extrusão	Tornearia	Prensagem	Colagem	800	900	1.000	1.100	1.200	> 1.200
			Argila	Argila	Caulim	Feldspato	Filito	Talco	Calcário												
Cerâmica silicática de base argilosa (ou tradicional)	1	Cerâmica Vermelha	Blocos, lages	P								P									
			Telha	P				O				P	P								
			Agregado leve	P							O		P								
	2	Cerâmica Branca	Grês Sanitário		P	S	P	O		S	O	P									
			Porcelana Mesa		P	P				P	P		S	S	O						
			Porcelana Eletr.		P	P				P	P		S	S	O						
			Faiança		P	O	S	S	S	P	S		P			P					
	3	Revestimentos	Pisos Rústicos	P							O		P								
			Pisos via Seca	P								P		P							
			Azulejo		P	P			O	S	S	P		P							
			Piso Gresificado		O	P	S	S	P	O		S	P	O	P						
			Grês Porcelânico		P	S	P		O		S	O	P		P						
	Outros		4 Refratários			O				O	P										
			5 laolantes				O			O	P										
			6 Especiais							O	P										
7 Cimento				S					P	S	O	P									
8 Vidro							S	P	P												

P = Processo ou composição principal (> 20 %)      S = Processo ou composição secundária (< 10%)      O = Processo ou composição ocasional

Fonte: MOTTA, ZANARDO e CABRAL JUNIOR, 2001.

Para ilustrar a Cadeia Produtiva da Cerâmica Vermelha para Construção (CVPC): Telhas, Tijolos e Tubos): Será utilizado o fluxograma da ABCERAM (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA CERÂMICA) mostrado na Figura 4.

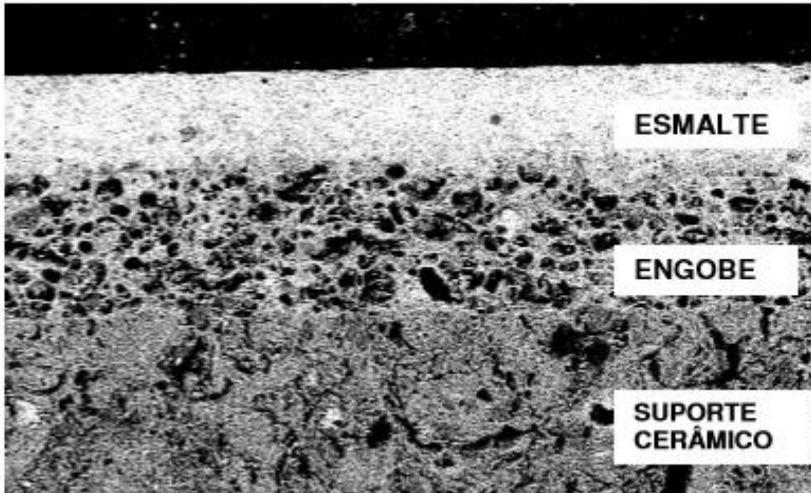
Figura 4 - Cadeia Produtiva da Cerâmica Vermelha para Construção (CVPC): Telhas, Tijolos e Tubos



Fonte: Adaptado de ABC 2002

Muitas indústrias de cerâmica vermelha fabricam peças com acabamento superior e para isso utilizam uma camada de esmalte que servem para melhorar diversas propriedades. De um modo geral, os revestimentos e telhas cerâmicas esmaltadas são constituídas de três camadas, como mostra a Figura 5.

Figura 5 - Imagem ilustrativa das camadas que constituem os revestimentos cerâmicos esmaltados, obtidas por MEV



Fonte: Monte, 2008.

A principal função do suporte é conferir resistência mecânica ao conjunto. Para isso o suporte sempre é consideravelmente mais espesso que as demais camadas. Uma das principais características do suporte é sua porosidade.

A porosidade aberta, por simplicidade, é geralmente correlacionada com a absorção de água (AA), que é a razão entre o peso de água absorvida pelos poros abertos da peça e seu peso seco. Portanto, quanto maior a AA de uma peça, maior é sua porosidade aparente (PA), ou seja, a fração volumétrica ocupada pelos poros que podem ser acessados a partir da superfície das peças. Uma porosidade maior propicia maior aderência à argamassa pois a área de contato por unidade de área projetada é maior. Por outro lado, o aumento da porosidade geralmente provoca a diminuição da resistência mecânica das peças pois aumenta a probabilidade da presença de poros maiores.

Outra característica importante do suporte é a cor. Principalmente nos casos em que o esmalte é transparente, a cor do suporte pode afetar a cor da decoração na camada de esmalte. Desta forma, introduziu-se a camada de engobe que tem como principais funções ser opaco e mascarar a cor do suporte. Assim, quando se utiliza o engobe, viabiliza-se a utilização de argilas que queimam vermelho na composição do suporte.

Essas argilas são mais abundantes e baratas do que aquelas que queimam branco, para a confecção do suporte, sem nenhum prejuízo para as características técnicas e estéticas dos revestimentos.

Além disso, cabe salientar que a camada de engobe é muito menos espessa do que o suporte e seu custo é geralmente menor do que o do esmalte (MONTE, 2008).

A camada de esmalte tem como principais funções:

No quesito tecnológico: impermeabilidade a água e aos gases, maior resistência mecânica do suporte, resistência ao risco e inércia química;

No quesito estético ou decorativo: textura, acabamento e brilho;

No quesito funcional: facilidade de limpeza.

De um modo geral, a camada de esmalte pode ser, no que se refere às suas propriedades óticas, transparente ou opaca e, com relação à textura da superfície, brilhante ou mate.

O esmalte produz durante a queima, uma quantidade enorme de fases vítreas, até o ponto em que o conjunto de matérias-primas que o compõem, comportam-se como um líquido viscoso que fluem por toda a superfície, preenchendo todos os espaços, poros, etc. e no resfriamento "sela" a superfície, tornando-a impermeável, de fácil limpeza, etc...

Pode-se dizer, que a maior parte dos produtos cerâmicos, em especial os porosos, seriam quase que inutilizáveis sem a camada de esmalte (DURÁN, *et al.* 2002).

## 4.3 ENGOBES CERÂMICOS

### 4.3.1 Definição:

É um revestimento que se aplica sobre um suporte cerâmico (cru ou queimado), constituído por uma mistura de argilas, caulins e materiais não-plásticos tais como: quartzo, feldspatos, fritas fundentes, etc. e ocasionalmente pigmentos cerâmicos (PÉREZ, 1991)

### 4.3.2 Materiais utilizados nas formulações dos engobes

Os materiais que são utilizados nas formulações dos engobes podem ser classificados atendendo a dois critérios:

- Do ponto de vista de materiais plásticos e não plásticos, o que influenciará na reologia do engobe para sua aplicação.

- Do ponto de vista que atenda a uma composição química, mais especificamente, os óxidos fundentes presentes, que terão um papel fundamental na quantidade de fase líquida formada durante a fusão.

Materiais Plásticos: As argilas mais frequentemente empregadas em engobes são de três tipos: Os caulins primários ou “*China Clays*”, os caulins sedimentários e as argilas muito plásticas do tipo “*Ball Clays*”.

As quantidades empregadas destes materiais nas formulações são direcionadas de tal forma a obter as seguintes propriedades:

- O índice de alvura aceitável, principalmente se forem aplicados posteriormente, sobre o engobe, esmaltes semitransparentes ou transparentes;
- Uma boa textura para posteriores aplicações, no intuito de ocultar os defeitos que são produzidos durante a sinterização das peças;
- Boas propriedades adesivas ou de acoplamento para que seja obtida uma melhor ancoragem sobre a peça, sem defeitos durante a secagem e posteriores aplicações;
- Características de defloculabilidade aceitáveis, que permitam baixas viscosidades e tixotropia durante aplicações.
- Deixar o engobe o mais impermeável possível (PÉREZ,1991).

Materiais não-plásticos: Podem ser refratários ou fundentes dependendo da temperatura de utilização do engobe. Tanto os materiais refratários como os fundentes escolhidos e as quantidades necessárias destes, para sinterizar um engobe, dependem muito do suporte (base) que necessitam cobrir e a temperatura de queima. Pode-se utilizar uma grande variedade destes materiais, sendo os mais comumente empregados os seguintes: Feldspatos e/ou Nefelinas, Talcos e/ou Wollastonitas, Silicato de Zircônio, Quartzo, Alumina, etc. (PÉREZ, 1991).

Sob o enfoque de tornar a composição química mais uniforme possível, são utilizadas no engobe as fritas cerâmicas. As fritas cerâmicas são compostos vítreos que se obtém por fusão e posterior resfriamento rápido de misturas controladas de matérias-primas.

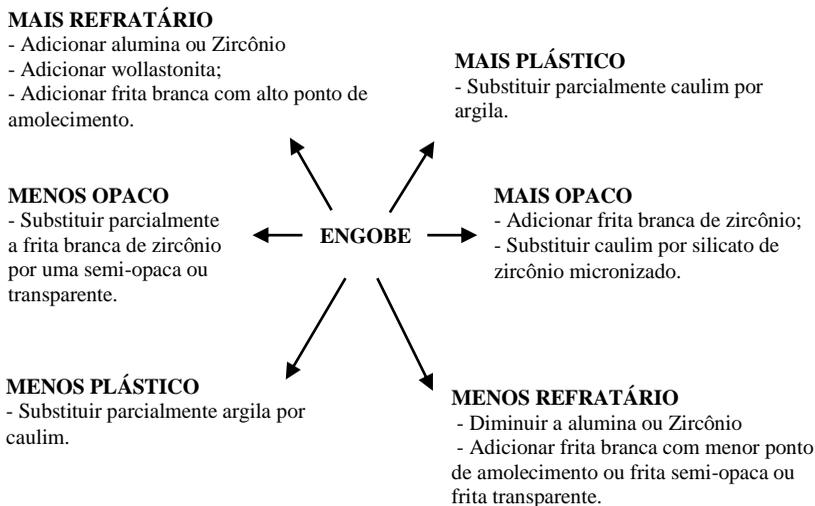
O uso de fritas permite a utilização de matérias-primas solúveis como (ácido bórico, bórax, carbonato de sódio, etc.), pois estas matérias-primas combinam-se com a sílica e/ou alumina formando silicatos, aluminossilicatos e borossilicatos insolúveis em água. Permite também a diminuição da toxicidade de alguns elementos, como por exemplo o

chumbo, aumenta o range de queima do esmalte e/ou engobe e dá uma maior uniformidade à composição.

Na figura 6 se apresenta um diagrama esquemático que mostra ações a serem executadas para realizar os ajustes ou adequações nas formulações do engobe priorizando determinados aspectos ou propriedades. De maneira geral para ajuste (adequação) das formulações do engobe pode-se:

- Selecionar a (s) fritas (Transparente e/ou Branca e/ou Mate);
- Variar o percentual de caulim para ajustar as propriedades de aplicação (plasticidade, tixotropia e defloculabilidade);
- Variar o percentual de frita(s) para modificar a reatividade e fundência.

Figura 6 - Metodologia utilizada de maneira geral para ajuste (adequação) das formulações do engobe



Fonte: Autor, 2019

Existe uma grande diversidade de fritas cerâmicas que apresentam propriedades distintas. Uma classificação geral das fritas cerâmicas pode ser vista na tabela 4 bem como os seus principais constituintes.

Tabela 4 – Classificação Geral das Fritas Cerâmicas

<b>Classificação</b>	<b>Componentes clássicos</b>
FRITAS DE CHUMBO	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Silicato de Chumbo</li> <li>* Aluminosilicatos de Chumbo</li> <li>* Borosilicatos de Chumbo</li> <li>* Transparentes ( borácicas ) com Chumbo.</li> </ul>
TRANSPARENTES BRILHANTES	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Boratos fundentes (cálcio, alcalinos etc.)</li> <li>* Fundentes de Bário e Zinco</li> <li>* Transparentes</li> </ul>
FRITAS OPACAS BRILHANTES	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Brancas de Zircônio</li> </ul>
FRITAS MATES	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Mates de Cálcio com chumbo</li> <li>* Mates de Cálcio sem chumbo</li> <li>* Mates de Zinco com chumbo</li> <li>* Mates de Zinco sem chumbo</li> </ul>
FRITAS COLORIDAS EM FUSÃO	<p>Presença de Óxidos corantes como: CuO; CoO; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; MnO; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></p>

Fonte: NAVARRO,1994

#### 4.4 VIDRADOS CERÂMICOS (ESMALTES)

##### 4.4.1 Definição

São finas camadas (normalmente de 0,15 a 0,5 mm de espessura), formadas sobre o corpo cerâmico, depois que uma suspensão de certas matérias-primas é aplicada sobre o mesmo e posteriormente se realiza a queima em temperatura adequada para que possa fluir e vitrificar. (DURÁN, *et al.* 2002 ).

Os materiais para serem utilizados nas formulações dos vidrados (esmaltes) basicamente serão as fritas que poderão ser classificadas conforme visto na tabela 3, mais um agente suspensionante como o Caulim e Aditivos (C.M.C – carboxi metil celulose e T.P.F - tripolifosfato de sódio).

#### 4.4.2 Cálculos de Composições de Esmaltes

Existem diferentes formas de expressar uma composição em cerâmica:

- Fórmula de Carga;
- Análise Química;
- Fórmula de Seguer

##### 4.4.2.1 Fórmula de Carga:

Nesta é difícil obter-se informações sobre as propriedades físicas e química das formulações, mas muito útil, portanto bastante empregada no processo produtivo devido à facilidade de poder modificar, adaptar, ou ainda corrigir uma formulação. Na tabela 5 se apresenta exemplo de uma formulação de engobe utilizando a fórmula de carga.

Tabela 5 – Formulação de engobe cerâmico.

<b>Matéria Prima</b>	<b>% Peso</b>
Argila Branca	30
Frita Branca de Zircônico	20
Farinha de Zircônio	10
Caulim	20
Feldspato	20

Fonte: NAVARRO,1994

##### 4.4.2.2 Análise Química:

Poderá ser expressa em percentual em peso ou percentual em número mole.

É uma importante ferramenta de trabalho para formulações, mas não para o processo produtivo ou escala laboratorial, pois não informa as características físicas das matérias primas empregadas.

Desta forma podemos encontrar (frita, engobe ou vidrado) com praticamente a mesma análise química, mas a matéria-prima que forneceu tal óxido poderá ser diferente em algumas propriedades físicas por exemplo, o silicato de zircônio que dará um resultado totalmente diferente após queima se usado na condição de farinha de zircônio ou micronizado.

Na tabela 6 se apresenta uma análise química de uma frita característica exemplificando a aplicação do método.

Tabela 6 – Análise química

<b>Óxidos Presentes</b>	<b>% Peso</b>	<b>% Moles</b>
SiO <sub>2</sub>	60,50	70,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,48	14,27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,41	0,21
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,50	1,56
ZrO <sub>2</sub>	9,81	5,68
TiO <sub>2</sub>	0,47	0,43
PbO	0,42	0,14
ZnO	0,76	0,64
MgO	0,24	0,43
CaO	1,39	1,77
K <sub>2</sub> O	2,30	1,63
Na <sub>2</sub> O	2,17	2,34

Fonte: NAVARRO,1994

#### 4.4.2.3 Fórmula de Seger:

Corresponde na realidade a uma expressão química de uma composição, onde são expressos em moles os conteúdos de cada óxido, ordenados segundo seu desempenho no vidrado.

Afim de se estabelecer comparações, entre diferentes fórmulas de Seger, deve-se ajustar todas as expressões para que na coluna básica o somatório dos óxidos presentes seja igual à 1mol. Ou seja, o somatório dos óxidos básicos deverá ser 1. Na tabela 7 se apresenta um exemplo de formulação de Seger.

Tabela 7 – Fórmula de Seger

Grupo básico ou modificadores de rede RO e R <sub>2</sub> O	Grupo anfótero ou estabilizadores de rede R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Grupo ácido ou formadores de rede RO <sub>2</sub>
Na <sub>2</sub> O - 0,345 K <sub>2</sub> O - 0,245 CaO - 0,241 MgO - 0,059 ZnO - 0,092 PbO - 0,019	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 1,980 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,025	SiO <sub>2</sub> - 9,900 TiO <sub>2</sub> - 0,058 ZrO <sub>2</sub> - 0,790 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,213

Fonte: NAVARRO,1994

#### 4.5 ÓXIDO DE ESTRÔNCIO

O estrôncio foi identificado em 1790 por Adair Crawford e William Cruickshank ao analisarem um mineral originário da cidade de Strontian na Escócia. Posteriormente este mineral foi denominado Estroncianita - de onde provém o nome do metal.

Em 1798 Martin Klaproth e Thomas Hope descobriram-no de forma independente. O primeiro a isolar o estrôncio foi Humphry Davy através da eletrólise da estronçiana ou óxido de estrôncio (BÖRNCHEN 2005).

O carbonato de estrôncio é o composto de estrôncio mais amplamente usado. Graças à sua versatilidade e natureza não perigosa, é usado em uma ampla variedade de aplicações nos setores de eletrônicos, metalurgia, produtos químicos e vidros.

A seguir se apresentam algumas das principais aplicações do estrôncio:

- Fabricação de substratos de vidro para telas e painéis fotovoltaicos;
- Obtenção de ferritas para ímãs permanentes usados em componentes eletrônicos automotivos e eletrodomésticos
- Purificação do zinco eletrolítico;
- Composição de fritas e esmaltes para cerâmicas;
- Na fabricação de vidros especiais;
- Matéria-prima para a produção do metal estrôncio e outros compostos de estrôncio.

O Carbonato de Estrôncio utilizado neste trabalho apresenta as especificações que estão detalhadas na tabela 8 fornecidas pela Empresa SmaltiCeram.

Tabela 8 – Análise Química do Carbonato de Estrôncio.

Comp.	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	SrO	ZrO <sub>2</sub>	BaO	CO <sub>2</sub>
Conc	0,405	0,261	0,456	0,266	0,117	89,17	0,25	0,48	8,58
Unit	%	%	%	%	%	%	%	%	%

Fonte: SMALTICERAM, 2018

## 4.6 GRETAGEM

### 4.6.1 Definição

São fissuras sobre a superfície esmaltada da cerâmica, causadas pela diferença de dilatação entre a massa cerâmica (chamada também de base, biscoito, suporte) e a camada de vidroado (chamado também de esmalte) que protege o desenho (efeitos). Na figura 7 se mostra uma imagem de uma superfície cerâmica que apresenta gretagem.

Figura 7 - Foto de uma superfície com gretagem



Fonte: DURÁN, *et al.* 2002.

A diferença de retração entre o vidrado (esmalte) e o suporte (base) é a responsável por gerar tensões entre ambos os materiais o que é motivo das curvaturas desenvolvidas (empenamentos) e do defeito de "gretagem" das peças cerâmicas.

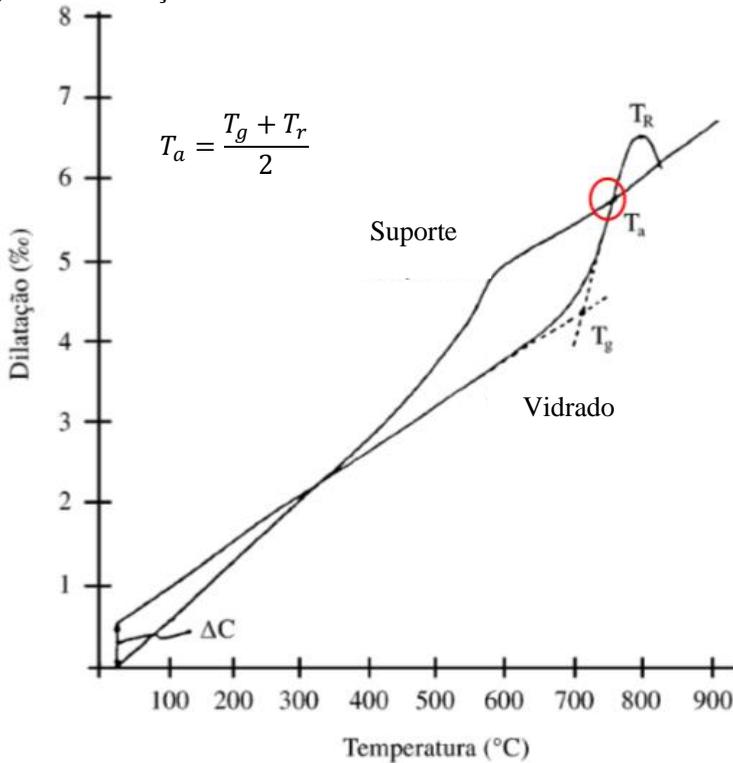
Para determinar as diferenças de retrações entre ambos materiais, basta sobrepor as curvas dilatométricas do vidrado (esmalte) e o suporte (base), fazendo coincidir a temperatura de acoplamento  $T_a$  (também chamada de princípio de amolecimento).

No resfriamento, a esta temperatura ( $T_a$ ), o vidrado deixa de comportar-se como um material viscoso, para converter-se em um "sólido não cristalino" ou seja, vidro.

A partir deste ponto, pode-se prever três possibilidades para o desenvolvimento de um vidrado (esmalte).

Na Figura 8, se apresenta, a dilatação de uma frita com a indicação de três pontos característicos para os estudos de acordo dilatométrico entre suporte e esmalte.

Figura 8 – Dilatação Térmica de uma frita.



Fonte: AMORÓS *et al* , 1997

Pode ser utilizada a Equação 01 para o cálculo da  $T_a$ .

$$T_a = \frac{T_g + T_r}{2} \quad (\text{Equação 01})$$

Onde:

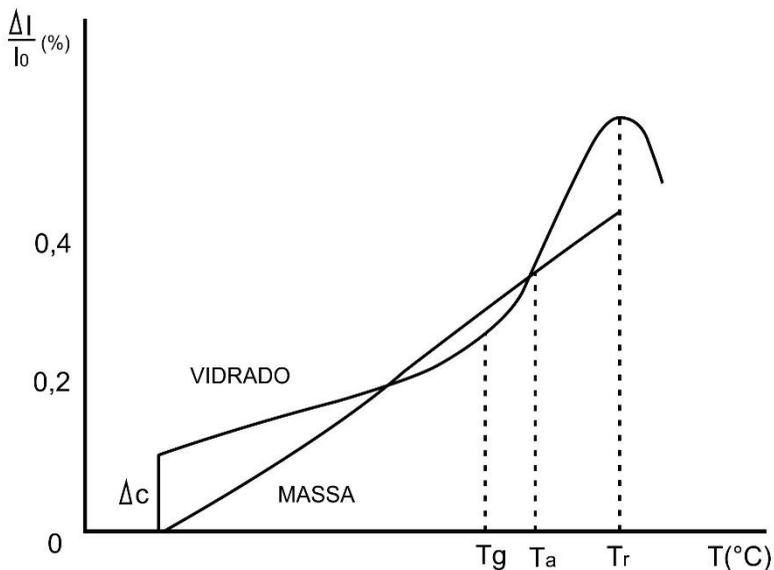
$T_g$  = Temperatura de transição vítrea: É a temperatura na qual o material vítreo começa a passar da fase sólida para a fase líquida, isto é, com o aumento de temperatura o material fica gradativamente mais mole.

$T_r$  = Temperatura ou ponto de amolecimento: Conhecido como Ponto de Amolecimento dilatométrico, a partir deste ponto, o amolecimento do vidro é tão alto que o corpo de prova se deforma totalmente.

$T_a$  = Temperatura Acoplamento ( Princípio de amolecimento ) : É o ponto a partir do qual o vidro comporta-se no resfriamento como um sólido não cristalino, vidro.

Na figura 9 se traz exemplo do aspecto de curvas apresentadas por esmalte sob compressão.

Figura 9 – Gráfico mostrando efeito do esmalte sob compressão



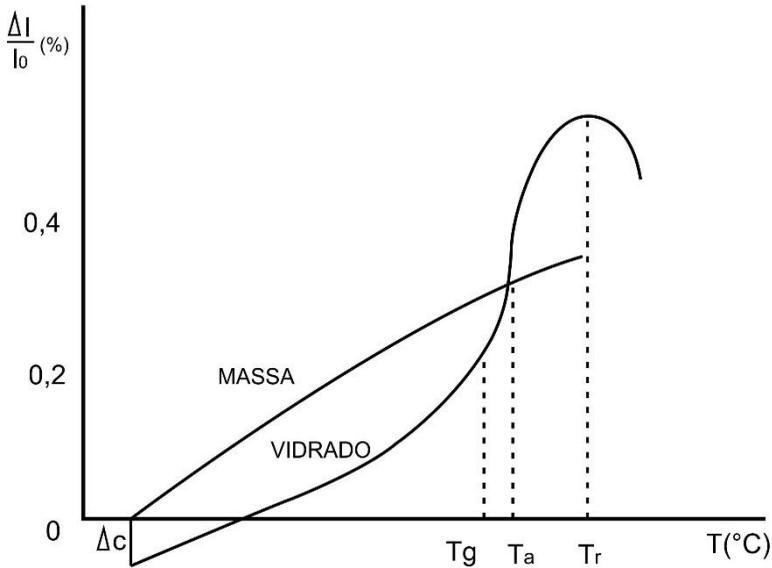
Fonte: OLIVEIRA, 2010

Essas curvas indicam que a dilatação da massa (suporte), foi maior que a dilatação do vidroado, neste caso, a massa (suporte) apresenta uma retração maior do que o vidroado submetendo o vidroado a um esforço de compressão, originando curvaturas convexas com tendência ao lascamento,  $\Delta C > 0$ .

Na Figura 10 se apresenta o gráfico onde se mostra o efeito do esmalte sob tração.

Esses resultados gráficos indicam que a dilatação da massa (suporte), foi menor que a dilatação do vidroado, neste caso, a massa (suporte) apresentará uma retração menor do que o vidroado o que resultará sobre o vidroado o efeito de tração, originando curvaturas côncavas, com tendência à gretagem,  $\Delta C < 0$ .

Figura 10 - Gráfico mostrando efeito do esmalte sob tração



Fonte: OLIVEIRA, 2010

Está bem descrito na literatura (OLIVEIRA, 2010) que a resistência à tração dos vidrados varia de 300 à 500 kgf/cm<sup>2</sup> e a resistência à compressão dos vidrados gira em torno de 10.000 kgf/cm<sup>2</sup>. Isto explica porque o gretamento é mais frequente que o lascamento, pois forças de tração bem pequenas são suficientes para fazer o vidrado gretar, mas o mesmo suporta forças de compressão relativamente altas sem lascar.

## 4.7 VISCOSIDADE

### 4.7.1 Definição

Por viscosidade entende-se como o atrito interno ou a resistência ao deslizamento que existe entre as moléculas de um líquido. No caso de líquidos ou gases ideais a mobilidade de suas moléculas considera-se absoluta, ou seja, não se encontram forças tangenciais no seu movimento e sua viscosidade é nula. Os líquidos reais podem ser considerados fora desse estado e não atingem essa condição, exceto quando estão em repouso. Ao entrarem em movimento, fluirão com uma maior ou menor

dificuldade de forma que sua medida é representada pelo coeficiente de viscosidade ou seu inverso, o da fluidez, característico de cada líquido. Quando uma massa de líquido flui horizontalmente sobre uma superfície plana, a velocidade de deslizamento, que devido ao efeito da adesão é nula na parte inferior, aumenta continuamente para a superfície, estabelecendo um gradiente de velocidade ao longo da vertical. A força exercida entre duas camadas paralelas e contínuas de líquido é proporcional à superfície de contato  $A$  e ao gradiente de velocidade, conforme Equação 02 (Lei de Newton da viscosidade).

$$F = \eta \cdot A \frac{d_v}{d_x} \quad (\text{Equação 02})$$

O coeficiente  $\eta$  depende da natureza do líquido e se denomina coeficiente da viscosidade ou atrito interno, e representa a força de deslizamento exercida sobre uma superfície igual à unidade quando o gradiente de velocidade é perpendicular a ela.

Ao se tratar do estado vítreo, aceitando a atribuição que vidros são "líquidos subresfriados de infinita viscosidade", deve-se realçar a importância da viscosidade como características responsável de que os vidros podem subresfriar-se e alcançar seu estado rígido sem experimentar cristalização. Desta forma, a viscosidade, determina o comportamento dos vidros, dentro de uma ampla margem de temperatura, por isto, seu conhecimento, além de abordar uma valiosa informação estrutural, adquire um significado particular do ponto de vista industrial, já que condiciona em boa parte alguns aspectos da fabricação do vidro, tais como: a fusão, a desvitrificação, a molhabilidade, a eficácia dos tratamentos de requieima e a relaxação de tensões.

A viscosidade antes empregada era na unidade "cegesimal" o Poise (P), portanto,  $1P = 1\text{g/cm.s}$

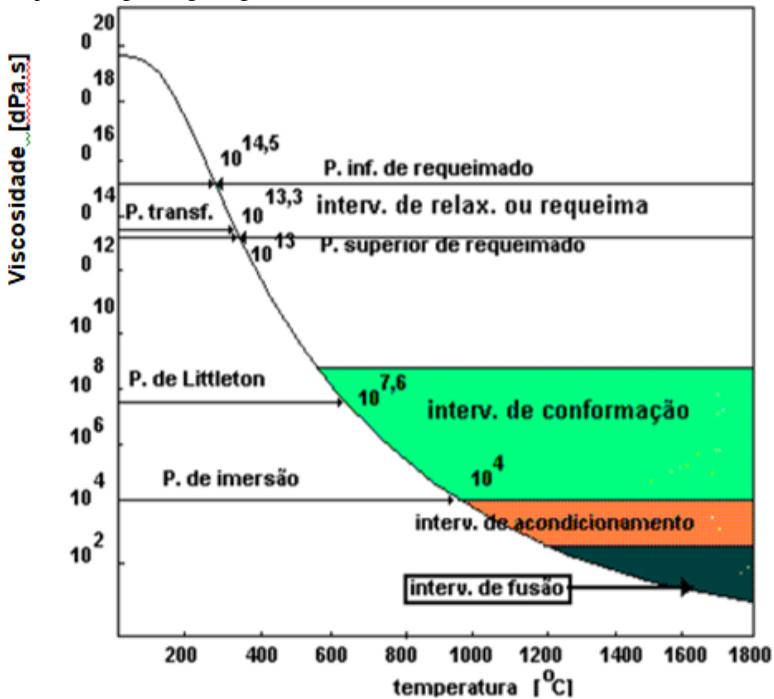
Atualmente no S.I (Sistema Internacional) a unidade da viscosidade se expressa em Pascal, portanto:

$1\text{Pa.s} = 1(\text{N/m}^2).\text{s} = 1((\text{kg.m/s}^2)/\text{m}^2).\text{s} = 1\text{kg/m.s} = 10\text{g/cm.s} = 10P$  (NAVARRO *et al*, 1985).

#### 4.7.2 Influência da temperatura na viscosidade - pontos fixos de viscosidade

Dada a grande importância prática que tem o conhecimento da viscosidade no estudo dos vidros, e a dificuldade de se aferir medições, realizaram-se numerosos estudos para estabelecer-se distintos pontos de viscosidades, cuja determinação pode efetuar-se de um modo rápido e sensível. Esses pontos são conhecidos como "pontos fixos de viscosidade", demonstrados na Figura 11.

Figura 11 – Curva característica da viscosidade vs temperatura com indicação dos principais pontos fixos e intervalos de viscosidade.



Fonte: adaptado de Navarro *et al*, 1985.

#### 4.7.2.1 Ponto de transformação

Temperatura na qual o material vítreo começa a passar da fase sólida para a fase líquida, isto é, com o aumento da temperatura o material fica gradativamente mais mole. Seu valor depende do método que se empregue para sua determinação. Pode se atribuir a este ponto um valor de viscosidade de  $10^{13,3}$ dPa.s, podendo seu valor variar de  $10^{13,0}$  à  $10^{13,5}$ dPa.s segundo as condições que se realize o ensaio.

#### 4.7.2.2 Ponto de amolecimento dilatométrico

Ponto máximo da curva de dilatação térmica, neste ponto, o amolecimento do vidro é tão alto, que o corpo de prova se deforma. O valor da viscosidade pode estar compreendido entre  $10^{11}$  e  $10^{12}$ dPa.s.

#### 4.7.2.3 Ponto de Littleton

Temperatura na qual uma fibra de vidro de 230mm de comprimento e 0,55 à 0,75mm de diâmetro, experimenta um alargamento de 1mm por minuto, quando se aquece suspenso livremente dentro de um forno de características específicas. O valor da viscosidade corresponde à  $10^{7,65}$ dPa.s que situa-se dentro do intervalo de conformação ou o vidro começa a "tomar forma", "configurar-se".

#### 4.7.2.4 Ponto de imersão

Proposto por Dietzel e Brückner para um valor de viscosidade de  $10^{4,0}$ dPa.s. É definido como a temperatura na qual uma fibra de 80 % de platina e 20% de rodio de 0,5mm de diâmetro e 0,902 g de peso leva um minuto para penetrar a uma profundidade de 2,0 cm em um vidro fundido. Neste ponto a viscosidade entra no intervalo de molhabilidade do vidro.

#### 4.7.2.5 Outros pontos

São mencionados em bibliografias outros pontos de menor interesse e maior imprecisão. Entre eles o ponto de fluidez onde o valor da viscosidade corresponde à  $10^{5,0}$ dPa.s (temperatura máxima em que se encontram em equilíbrio a fase fundida e a fase cristalina primária). E o ponto de fusão onde o valor da viscosidade corresponde à  $10^{2,0}$ dPa.s.

### 4.7.3 –Influência da composição química sobre a viscosidade.

#### 4.7.3.1 Óxidos alcalinos.

A adição de óxidos alcalinos produz um enfraquecimento do retículo vítreo como consequência da abertura de ligações Si-O-Si que exige a entrada de novos íons oxigênio e portanto, reduz a viscosidade em fusão.

A diminuição na viscosidade pela introdução dos óxidos alcalinos segue esta ordem:



#### 4.7.3.2 - Óxidos de fórmula geral – básicos – anfóteros – ácidos. (RO/R<sub>2</sub>O – R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - RO<sub>2</sub>)

Possuem um efeito variável, dependendo do óxido em questão, e da fórmula do esmalte considerado, de maneira que um mesmo óxido pode ter comportamentos diferentes nos esmaltes. De maneira geral e para esmaltes com poucos óxidos os elementos alcalino-terrosos diminuem a viscosidade para temperaturas superiores a 1000°C.

O ZnO, aumenta a viscosidade para temperaturas inferiores a 1000°C e a diminui para aplicações a altas temperaturas. O PbO reduz a viscosidade. O CaO reduz a viscosidade de uma forma mais enérgica a temperaturas superiores a 1000°C.

A substituição do CaO por MgO traz consigo sempre um aumento da viscosidade do vidro em todas as temperaturas.

O SrO diminui fortemente a viscosidade dos esmaltes, desta forma pode-se considerar uma das propriedades mais importante deste óxido, pois, diminui a viscosidade do fundido sem alterar ou com pouquíssima alteração no coeficiente de dilatação térmica.

O BaO em pequenas quantidades produz um aumento da viscosidade, mas reduzindo-a quando a quantidade de óxido de bário presente for alta.

Sílica, alumina, óxido de zircônio, aumentam sempre a viscosidade em fusão dos vidrados.

Óxido de boro, a altas temperaturas reduz marcadamente a viscosidade em fusão. A temperaturas baixas se produz um aumento inicial da viscosidade em conteúdos inferiores a 20 % e em quantidades

maiores a diminui. Este comportamento é conhecido como "anomalia do boro" (MODESTO, 2016).

## 4.8 TENSÃO SUPERFICIAL

### 4.8.1 – Definição

O surgimento de superfícies tensas em um líquido, se deve à atração que sofrem as moléculas superficiais pelas outras moléculas. Um átomo ou uma molécula no interior de um líquido, está submetido a forças praticamente iguais ao seu redor. Porém sobre a mesma molécula, situada na superfície só atuam as forças de um hemisfério, e estas obrigam a esta superfície a permanecer em tensão, como uma membrana elástica estirada, e devido ao efeito da tensão, o volume do líquido tende a distribuir-se na menor extensão superficial possível. Por isso, as pequenas porções livres de líquidos, adotam a forma de gotas esféricas, já que, para um dado volume, é a esfera a forma geométrica de menor superfície. A diminuição da superfície de um líquido, traz consigo um trabalho das forças de coesão e, contrariamente, um aumento desta superfície requer uma contribuição da energia exterior. Assim, o aumento da energia  $\Delta w$  necessário para a criação de uma nova superfície unitária  $S$ , se denomina energia superficial específica ou tensão superficial, conforme Equação 03 (NAVARRO et al 1985).

$$\sigma = \frac{\Delta w}{S} \text{ (Equação 03)}$$

Onde:

$\sigma$  = Tensão Superficial

$\Delta w$  = Trabalho

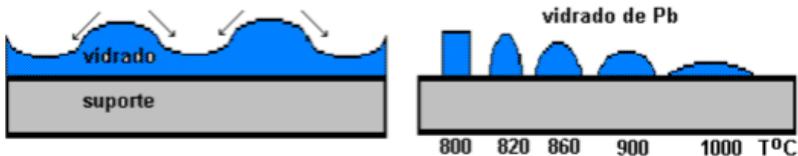
$S$  = Área

Unidades =  $1\text{Nm}^{-1} = 10^3\text{dyn.cm}^{-1} = 10^3\text{erg.cm}^{-2}$

Dessa forma, a tensão superficial possui um papel importante na produção de esmaltes, especialmente quando se busca uma fluidez uniforme e brilho. Também influi notavelmente na capacidade de molhamento do esmalte ou engobe ao suporte. Caso aumente muito a tensão superficial, a capacidade de molhamento diminui, possivelmente até o ponto de retraindo o esmalte, podendo ser utilizado para efeitos

especiais. Uma baixa tensão superficial, aumenta a molhabilidade, mas intensifica a formação de bolhas de gás dentro da camada de esmalte, embora favoreça sua eliminação. Na figura 12, tem-se uma ideia ilustrativa de como as forças de tensão atuam em um vidroado (MODESTO, 2016).

Figura: 12 – Forças de tensão atuando em um vidroado/suporte



Fonte: MODESTO, 2016.

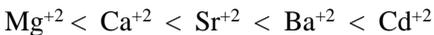
#### 4.8.2 Fatores que influem sobre a tensão superficial

A composição química do esmalte tem uma grande influência e os metais alcalinos diminuem a tensão superficial nesta ordem:



A medida que o íon é maior a tensão superficial do vidro é menor.

Para os óxidos de fórmula geral RO apresentam uma tendência a diminuir a tensão superficial a medida que aumenta o raio iônico, quer dizer, a medida que é mais polarizável o cátion modificador. Assim diminuem a tensão superficial nesta ordem:



Esta é a razão pela qual os esmaltes com altos conteúdos em óxido de chumbo aparecem entre os de menor tensão superficial. O mesmo efeito é atribuído ao boro. Ao contrário, a alumina atua como um tensoativo já que o fundido tem uma tensão superficial elevada (MODESTO, 2016).

### 4.8.3 Ângulo de contato e tensão superficial de um esmalte sobre a superfície de um sólido.

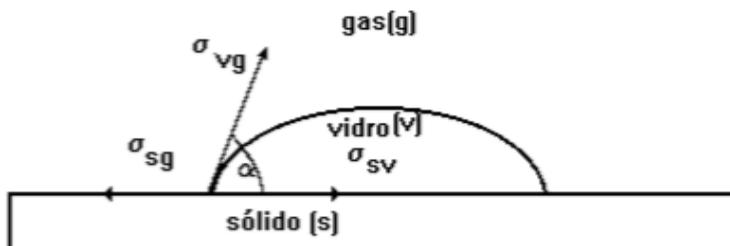
A aplicação e a aderência das coberturas vítreas sobre outros materiais constituem outro aspecto tecnológico influenciado em grande parte pela tensão superficial entre as fases vítrea e suporte.

Ao colocar-se uma porção de vidro fundido sobre uma superfície plana horizontal de um sólido sob uma atmosfera gasosa, se estabelece um equilíbrio em que intervêm as tensões interfaciais entre o sólido e o vidro fundido (sv), o sólido e o gás (sg), e o vidro fundido e o gás (vg), deduzindo-se a expressão (Equação 04 e Figura 13).

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sv} + \sigma_{vg} \cdot \cos\alpha \quad (\text{Equação 04})$$

Figura: 13 - Menisco formado por uma gota de vidro fundido sobre a superfície de um sólido.

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sv} + \sigma_{vg} \cdot \cos\alpha$$



Fonte: MODESTO, 2016.

Onde alfa é o ângulo de contato que forma o vidro fundido com o suporte sólido. A diferença  $\sigma_{sg} - \sigma_{sv}$  recebe o nome de tensão de aderência e podemos determinar sem dificuldade a partir da medida da tensão superficial do vidro e do ângulo de contato com o sólido em equilíbrio.

À expressão da equação 05:

$$\sigma_{sg} - \sigma_{sv} + \sigma_{vg} = \sigma_{vg}(1 + \cos\alpha) \quad (\text{Equação 05})$$

Denomina-se trabalho de aderência e se define como o trabalho necessário por cada  $\text{cm}^2$  para separar as duas fases em contato. Quanto menor for o ângulo alfa, maior será a aderência entre o vidro e o suporte (maior a molhabilidade) pois o vidro se espalha melhor e penetra mais fundo entre as rugosidades do material, aumentando a superfície de contato e, portanto, tornando maior o trabalho de aderência:  $\sigma_{vg} (1 + \cos\alpha)$  (MODESTO, 2016).

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

Com base na literatura e nos objetivos apresentados, a pesquisa consistiu de duas etapas, sendo a primeira a caracterização das fritas e matérias-primas, figura 14 e a segunda etapa, figura 15, desenvolvimento da frita, esmalte (vidrado) com dilatação térmica  $< 53.10^{-7} \text{°C}^{-1}$  e engobe com dilatação térmica  $\leq 53.10^{-7} \text{°C}^{-1}$  mostrado nos dois fluxogramas a seguir bem como as etapas que foram seguidas para o desenvolvimento do trabalho.

Figura 14 - Fluxograma das atividades desenvolvidas na etapa 1.

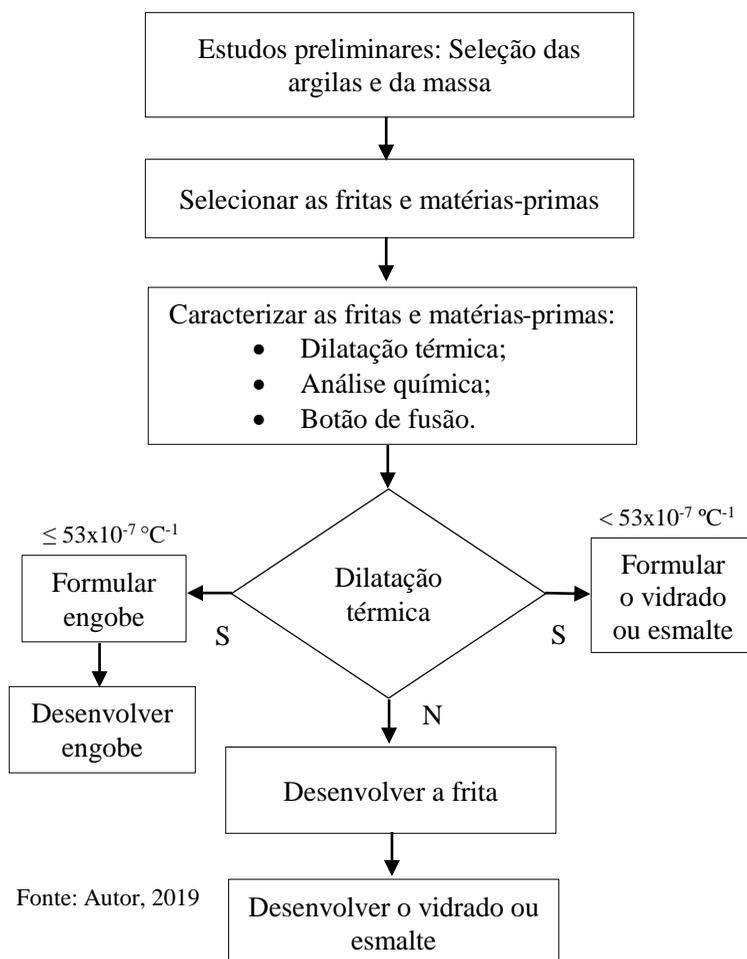
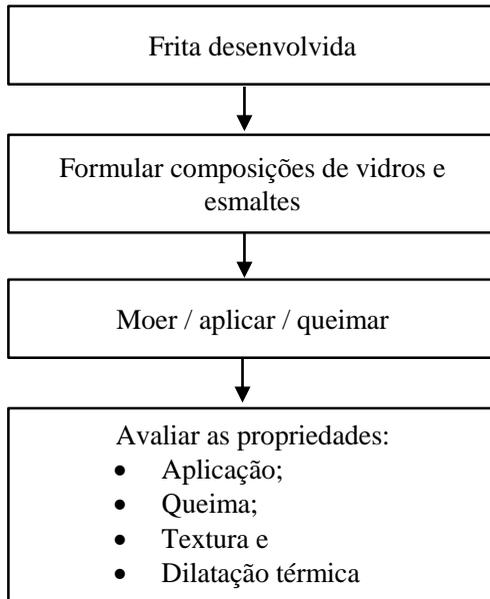


Figura 15 - Fluxograma das atividades desenvolvidas na etapa 2.



Fonte: Autor, 2019

## 5.1 ESTUDOS PRELIMINARES

A base cerâmica ou suporte, que foi utilizada no desenvolvimento deste trabalho, foi fornecida por uma empresa da região e foi processada utilizando-se um forno túnel com ciclo de queima do produto de 36 horas. Na zona de aquecimento permaneceu por 11 horas elevando a temperatura de 70°C à 703°C. Posteriormente na zona de queima permaneceu por 14 horas e a temperatura passou de 703°C à 900°C. Posteriormente na zona de resfriamento permaneceu por 11 horas e a temperatura passou de 900°C para 70°C. O resíduo da massa para extrusão foi de 20% em malha 325 mesh. Na tabela 9 se traz a composição percentual expressa em quantidades percentuais do tipo de argila utilizada.

Tabela 9 – Composição da Base ou Suporte:

<b>Matéria-prima</b>	<b>%</b>
Argila Amarela	50,0 %
Argila Taguá	25,0 %
Argila Preta	16,5 %
Resíduo Cerâmica	8,5 %

Fonte: Autor, 2019

Selecionou-se um tijolo de dois lotes diferentes e encaminhou-se para análise de difração de raios x e dilatação térmica. Essas análises dilatométricas serviram como critério para o posterior desenvolvimento do engobe e do esmalte.

Para as análises se utilizou o Flexímetro óptico Expert System Solutions S.R.L. modelo Misura Flex ODLT com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

### **5.1.1 Confeção da base cerâmica ou suporte**

A confecção das peças da base cerâmica ou suporte, que foram utilizadas para o desenvolvimento do trabalho foi realizada utilizando as matérias-primas e quantidades descritas na tabela 9, seguindo o procedimento que normalmente é empregado na confecção de peças de cerâmica vermelha.

Inicialmente misturou-se a composição da base ou suporte nas proporções definidas e separadas na fábrica. Após se homogeneizou a mistura adicionando por pulverização água na proporção de 6 a 7 %. A seguir se passou a massa cerâmica em uma peneira de abertura 9 mesh para ter um controle mais apurado. Na sequência a massa foi prensada em uma prensa automática Gabrielle – Modelo L4/110A, utilizando-se uma pressão de 250 Kgf/cm<sup>2</sup>. Colocou-se então as peças em uma estufa, Servitech – Modelo CT-317/B a 110°C até peso constante. Na sequência as peças foram queimadas em forno queima rápida, Fortelab – Modelo Forno MC 1200/450 utilizando temperatura de 900°C com ciclo total de 3,0 horas, sendo o aquecimento de 60 minutos até 900°C e patamar de queima de 900 °C por 60 minutos com resfriamento de 60 minutos até temperatura ambiente.

### 5.1.2 Engobes e Fritas

Inicialmente se fez necessário pré-selecionar dentre as diversas matérias primas existentes as principais fritas comerciais e componentes (Argilas, Caulim, Quartzo etc.) empregados no segmento de cerâmica vermelha. Estas fritas e componentes foram utilizados para desenvolver este trabalho. Assim, se utilizou um total de seis fritas diferentes adquiridas de três fornecedores da região, e se utilizou ainda outras matérias primas como caulim, quartzo, argila, zirconita, feldspato sódico, nefelina, além dos aditivos como CMC e triopolifosfato de sódio.

Todos os testes de aplicação e queima das formulações escolhidas (testes preliminares e testes com composições definidas) foram realizados com bases (suporte) de uma cerâmica vermelha da região, que foram sinterizadas no forno mufla ou de queima rápida, do laboratório de Cerâmica do Idt no Iparque – Unesc.

Os seguintes critérios foram utilizados para seleção das formulações preliminares para engobe e vidrado.

Para selecionar as formulações do Engobe, foram analisadas as seguintes propriedades:

- Cor, o mais branco possível e opacidade adequada;
- Aderência do botão no suporte;
- Fundência (maior escorrimento do engobe sobre o suporte);
- Características reológicas aceitáveis, baixa viscosidade e tixotropia.

Para selecionar as formulações do vidrado foram analisadas as seguintes propriedades:

- Fundência (maior escorrimento);
- Brilho, opacidade, transparência;
- Textura.

Para todas as formulações dos engobes e dos vidrados, dos apêndices I e II foram utilizados os seguintes aditivos com o percentual em peso (%):

- Carboxi Metil Celulose (C.M.C) = 0,2 %;
- Tripolifosfato de Sódio (TPF) = 0,2 %;
- Adição da água para moagem = 35 % a 45 %.

Além disso se estabeleceu que o resíduo do engobe deveria estar entre 0,5 % à 1,0 % retido em malha 325 mesh (44 $\mu$ m); para o resíduo do vidrado de 3,0 à 4,0 % retido em malha 325 mesh (44 $\mu$ m).

### 5.1.2.1 Materiais utilizados para o engobe

Nos estudos preliminares procurou-se elaborar composições para o engobe que pudessem sinterizar (queimar), num range de queima entre 900°C e 1000°C. No Apêndice I se mostram as composições que foram utilizadas para cada fórmula.

Observa-se que, dessas 14 composições nenhuma delas foi escolhida pois todas composições ficaram muito refratárias, os botões de fusão permaneceram praticamente intactos não fundiram e apresentaram dilatações acima do que era esperado. Além disso a aderência ao suporte já nos botões de fusão se apresentava muito baixa. Desta forma acabou-se reprovando as 14 formulações.

### 5.1.2.2 Materiais utilizados para o vidrado

O Apêndice II apresenta as composições utilizadas na formulação dos vidrados (esmaltes).

Não se escolheu nenhuma das 12 formulações, pois todas composições ficaram muito refratárias, os botões de fusão permaneceram praticamente intactos, não fundiram e desta forma foram reprovadas as 12 formulações.

## 5.1.3 Novo Desenvolvimento do Engobe

Posteriormente buscou-se como alternativa um composto utilizando uma frita base da empresa parceira Colorificio Ômega Cristal. Realizou-se ajustes nesta formulação direcionando-a para a condição de uso em suporte de cerâmica vermelha e as relativas baixas temperaturas de queima utilizadas no presente trabalho. O composto resultante apresenta-se na tabela 10. A apresentação é feita em faixa de percentual em peso (mínimo e máximo) para manter o sigilo industrial.

Tabela 10 – Engobe definido.

<b>Matéria Prima</b>	<b>Percentual em peso ( % )</b>
Frita Branca	50 à 80%
Caulim	Máx. 10%
Feldspato Lítio	08 à 20%
Argila Branca	Máx.15%
Argila Plástica	Máx.10%
Silicato de Zircônio	Máx.10%
Tripolifosfato de Sódio ( TPF )	0,3%
Carboxi Metil Celulose ( CMC )	0,2%

Fonte: Autor, 2019

#### **5.1.4 Dados da aplicação e queima do Engobe**

Para aplicação se utilizou tanto para engobe como para vidro (esmalte) as condições usadas no processo industrial de aplicações por cabine de disco. A nível laboratorial, simulamos pela cabine de aplicação à pistola. Nesta etapa se utilizou a cabine de aplicação a pistola, Modelo CT 269, da Servitech e o controle da densidade de aplicação utilizada em picnômetro/densímetro foi de 1,50 g/cm<sup>3</sup>. A viscosidade de aplicação mensurada em copo ford n<sup>o</sup>4 foi de 10 a 13 segundos. O controle do resíduo de moagem foi de 0,5 a 1,0 % em peneira de malha 325 mesh.

#### **5.1.5 Novo Desenvolvimento da Frita**

O ponto de partida para formulação desta nova frita foi a escolha de uma frita fundente sem chumbo, do colorificio parceiro do trabalho, e através de cálculos de composições em esmalte (NAVARRO,1994) obteve-se a nova frita codificada frita OFA 04/1.

Para exemplificar a metodologia que se utilizou para chegar a Frita OFA 04/1 e posteriormente no esmalte escolhido para o desenvolvimento do trabalho, partiu-se da frita indicada na tabela 11 denominada "Frita fundente sem chumbo".

Tabela 11 - Análise Química da Frita fundente sem chumbo:

<b>Óxido</b>	<b>% Peso</b>
Na <sub>2</sub> O / K <sub>2</sub> O	10,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0
SiO <sub>2</sub>	22,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,0
LiO <sub>2</sub>	40,0

Fonte: Autor, 2019

Se utilizou carbonato de sódio, carbonato de lítio, carbonato de potássio, carbonato de bário, ácido bórico, caulim, quartzo, nitrato de potássio, frita corretiva a base de boro de baixa dilatação térmica, albita, calcita, óxido de zinco. Essas matérias-primas foram escolhidas como fornecedoras dos óxidos, buscando-se um melhor comportamento para as condições de aplicação, fundência, transparência, brilho, estiramento, dilatação etc.

Com estas matérias-primas, foram realizadas 6 formulações até que se ajustou a frita codificada OFA04/1 da tabela 12.

A apresentação é feita em percentual em peso (mínimo e máximo) para manter o sigilo industrial.

Tabela 12 - Análise Química da Frita OFA04/1

<b>Óxido</b>	<b>% Peso</b>
Na <sub>2</sub> O / K <sub>2</sub> O	0,00 – 15,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00 – 5,00
SiO <sub>2</sub>	20,00 – 40,00
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,00 – 40,00
CaO	0,00 – 5,00
BaO	0,00 – 5,00
ZnO	0,00 – 5,00

Fonte: Autor, 2019

## 5.2 FORMULAÇÃO DO ESMALTE

De posse desta formulação, descrita na tabela 12, foram formulados sete composições de esmalte ou vidrado com o objetivo de obter-se o melhor acordo de acoplamento massa x vidrado e viscosidade de fundido adequada para melhorar o estiramento e aderência do vidrado,

deixando-o com molhabilidade adequada para cerâmica vermelha sinterizada em relativa baixa temperatura.

### 5.2.1 Moagem

A moagem foi realizada em moinho excêntrico (moinho rápido tipo periquito) da Servitech, Modelo: CT 242. Além do moinho utilizou-se para controle da etapa de moagem uma balança com precisão de 0,01 g Fabricante Marte e Modelos (01, 02 e 03) com capacidade de 1000g, 2000g, 5000g respectivamente e peneira malha de abertura 44  $\mu\text{m}$  (325 mesh).

Carregou-se o moinho de acordo com a composição padrão e tanto para o engobe como vidrado (esmalte) as cargas de material seco foram de 500g, para os moinhos de capacidade de 1000ml e programou-se o tempo de moagem de forma a se obter o resíduo padrão estipulado. A quantidade de água foi calculada em função da densidade desejada. Após a moagem, descarregou-se o moinho em um recipiente adequado, peneirando em malha de abertura de 44  $\mu\text{m}$  (325 mesh). Como elementos de moagem utilizou-se esferas de alta alumina de diâmetro 13 à 23mm e a quantidade total de esferas utilizadas foi de 750g (+/- 20g).

Na moagem foram utilizadas as seguintes quantidades de aditivos:

- Carboxi Metil Celulose (C.M.C) = 0,2%
- Tripolifosfato de Sódio (TPF) = 0,3%
- Adição da água para moagem = 35% a 45%

Como controle do processo de moagem utilizou-se o controle do resíduo retido em peneira. Para o resíduo do engobe de 0,5% a 1,0% retido em malha 325 mesh ( 44 $\mu\text{m}$  ); para o resíduo do vidrado de 3,0 a 4,0% retido em malha 325 mesh ( 44 $\mu\text{m}$  ).

### 5.2.2 Determinação da densidade

Outro parâmetro de extrema importância é a determinação da densidade. Para essa propriedade utilizou-se equipamento picnômetro ou densímetro marca Servitech, Modelo: CT 295 com capacidade volumétrica de 100cm<sup>3</sup> e tara de 200cm<sup>3</sup>. Além do picnômetro utilizou-se uma balança com precisão de 0,01 g Fabricante Marte e Modelos (1, 2 e 3) com capacidade de 1000 g, 2000 g, 5000 g. A mesma amostra também foi utilizada para a determinação do resíduo.

O resultado foi expresso utilizando a equação 05 que serve para calcular a densidade.

$$D = \frac{m}{V} \quad (\text{Equação 05})$$

Onde:

D = Densidade (g/cm<sup>3</sup>)

m = Pf - Pi, (Pf – peso final; Pi - peso inicial) (g).

V = Volume da amostra (no equipamento utilizado 100 cm<sup>3</sup>).

Obtido o valor da densidade, ajustou-se a barbotina de acordo com o padrão para processo de aplicação à disco. Utilizou-se para as fritas e esmaltes a densidade igual a 1,60 g/cm<sup>3</sup> e determinou-se a viscosidade em copo ford n°4 com tempo de escoamento de 12s. Controlou-se o resíduo em 3,0 à 4,0 % utilizando malha 325 mesh.

Para os engobes a densidade utilizada foi de 1,50 g/cm<sup>3</sup> e a viscosidade em copo ford n°4 com tempo de escorrimento de 10s. Controlou-se o resíduo em 0,5% a 1,0 % em malha 325 mesh. Quando foi necessário realizar ajustes para diminuir a densidade se utilizou a seguinte expressão (PEREZ, 1994):

$$V_a = \frac{d_1 - d_2}{d_2 - d_3} \times V_i \quad (\text{Equação 06})$$

Onde:

V<sub>a</sub> = Volume de água à adicionar (cm<sup>3</sup>)

d<sub>1</sub> = Densidade Inicial (g/cm<sup>3</sup>)

d<sub>2</sub> = Densidade Desejada (g/cm<sup>3</sup>)

d<sub>3</sub> = Densidade da água (1 g/cm<sup>3</sup>)

V<sub>i</sub> = Volume inicial da suspensão (cm<sup>3</sup>)

Quando foi necessário realizar ajustes para aumentar a densidade se utilizou a seguinte expressão: (PEREZ, 1994):

$$NPA = \frac{PAP \times DP}{DD} \quad (\text{Equação 07})$$

Onde:

NPA = Novo peso de Aplicação ( g/cm<sup>2</sup> )

PAP = Peso de aplicação Padrão ( g/cm<sup>2</sup> )

DP = Densidade Padrão ( g/cm<sup>3</sup> )

DD = Densidade Disponível ( g/cm<sup>3</sup> )

Para a determinação do resíduo de moagem se utilizou uma peneira com abertura de 44  $\mu\text{m}$  (325 mesh); uma proveta de vidro de 10 ml; e pissete.

Transferiu-se a amostra utilizada para a determinação da densidade para uma peneira malha 44 $\mu\text{m}$  (325 mesh). Lavou-se até não apresentar mais passagem de material pela peneira. Recolheu-se o resíduo para uma proveta de 10 ml com o auxílio de um pissete e anotou-se o volume ocupado pelo resíduo. O resultado é expresso em  $\text{cm}^3$  da proveta ocupados pelo resíduo.

### **5.2.3 Aplicação de engobes e/ou vidrados**

Para a aplicação tanto do engobe como dos vidrados se utilizou a cabine de aplicação, fabricada pela Servitech, Modelo: CT 269. Utilizou-se ainda uma balança com precisão de 0,01 g - Fabricante Marte e Modelos (1, 2 e 3) com capacidade de 1000g, 2000g, 5000g e uma estufa – Fabricante, Servitech – Modelo CT 035/3 com a temperatura de  $70 \pm 5$  °C.

No procedimento para a aplicação dos engobes e vidrados adotou-se o seguinte procedimento: Retirou-se a peça da estufa e limpou-se a peça com pincel. Após a peça foi levemente umidificada com auxílio de uma esponja. Na sequência pesou-se a peça e rapidamente foi levada a cabine de aplicação e com o uso de uma pistola aplicou-se o engobe. A quantidade foi estipulada pelo peso da camada e controlada com o uso da balança. Aguardou-se por alguns segundos e em seguida aplicou-se o esmalte também à pistola. Posteriormente rebarbou-se a peça.

### **5.2.4 Determinação da viscosidade de fusão de forma prática - botão de escorrimento**

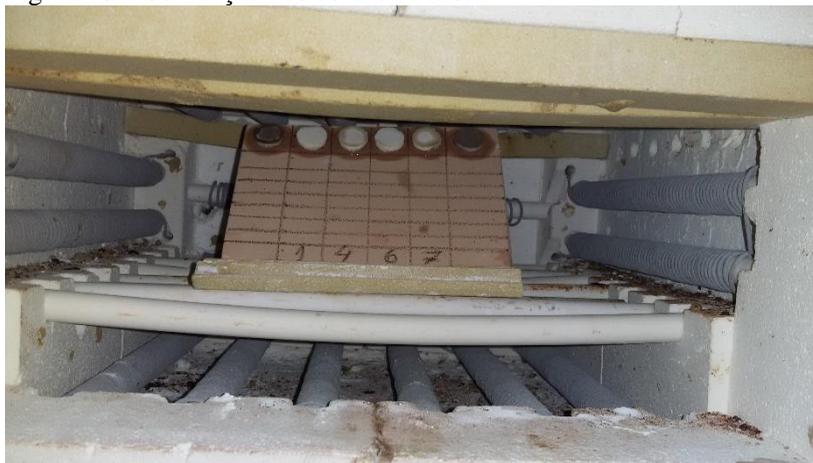
Para a comparação da viscosidade de fusão (método do “botão de escorrimento”) se utilizou um anel metálico cilíndrico, de aço inox com as seguintes dimensões:

- Diâmetro externo: 25 mm
- Diâmetro interno: 20 mm
- Altura: 25 mm

Inicialmente preparou-se um suporte cerâmico poroso com escala impressa. Depositou-se 3 g da amostra moída no anel cilíndrico, posicionado sobre o suporte e previamente untado com óleo vegetal na parte interna. Aguardou-se para que ocorresse a absorção da água pelo

biscoito e retirou-se o anel com cuidado. Apoiou-se o substrato (com os botões de escorrimento) em uma base refratária proporcionando um ângulo de inclinação de  $70^{\circ}\pm 3$ , e queimou-se em forno mufla à temperatura de  $965^{\circ}\text{C}$  com patamar de queima de uma hora. Após retirou-se do forno e procedeu-se a leitura do comprimento do escorrido diretamente na escala impressa no substrato. Na figura 16 se mostra um exemplo da confecção dos botões de fusão.

Figura 16 – Confeção dos botões de fusão



Fonte: Autor, 2019

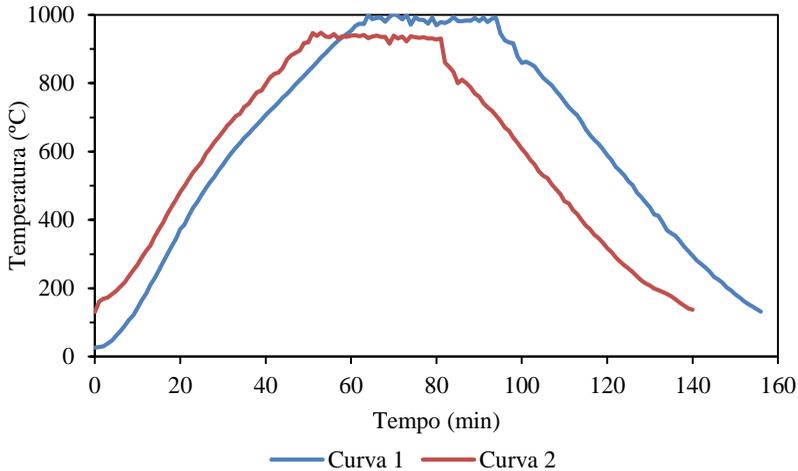
### 5.2.5 Queima

Para o processo de queima se utilizou um forno queima rápida, fabricado pela Fortelab, Modelo: Forno MC 1200/450.

Adotou-se a curva de queima para o engobe (curva 2) e para esmalte (curva 1) o que pode ser observado na Figura 17.

Foram utilizados o mesmo ciclo para a massa, engobe e esmalte ou seja 3h. Para engobe e esmalte utilizou-se patamar de queima 60 min com temperatura de  $965^{\circ}\text{C}$  e para a massa se utilizou o mesmo patamar de queima de 60min, com temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$ . Primeiramente foram queimados a massa, após, esmaltado e queimado o engobe e vidrado, ou seja, processo de biqueima.

Figura 17 – Curva de queima



Curva 1 em azul, engobe e vidrado (esmalte), Curva 2 em vermelho para massa.

Fonte: Autor, 2019

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FRITAS E MATÉRIAS PRIMAS

As fritas e as matérias primas foram caracterizadas pelos seguintes métodos: FRX (análise química); DRX (composição mineralógica), Dilatação térmica linear, análise dilatométrica.

#### 5.3.1 Análise dilatométrica (DL)

Analisou-se o comportamento das matérias-primas durante a queima, determinando as variações de suas dimensões em função da temperatura e a velocidade com que se produzem estas variações. Desta forma permite, na maioria dos casos, uma identificação fácil das espécies minerais, uma determinação das transformações polimórficas e as reações do estado sólido que ocorrem durante o processo de queimas, fenômenos que frequentemente vem acompanhados de um aumento ou redução de volume.

Estes dados são importantes para o estabelecimento do processo de queima para determinada massa cerâmica.

O registro gráfico do dilatômetro produz curvas de dilatação e contração do material que são características e, com isto, permite a

identificação destas através de seu comportamento mecânico frente ao aumento ou diminuição da temperatura.

Utilizou-se equipamento Misura Flex modelo ODLT 2015, com taxa de aquecimento 5 graus por minuto e utilizou-se como atmosfera ar ambiente. O ensaio foi realizado no IDT-UNESC no laboratório CERTEC.

### **5.3.2 Análise Térmica Diferencial (ATD)**

Essa análise se baseia na diferença de temperatura que pode existir entre a substância analisada e a substância de referência ou inerte, quando ambos materiais se submetem, ao mesmo tempo, a um aquecimento e resfriamento controlado.

A análise térmica diferencial de uma substância conduz a termogramas com infinidades de alterações e estas alterações se apresentam tanto por fenômenos físicos como químicos.

Os dados que podemos obter de uma curva de (ATD) são a altura, forma, temperatura máxima e área dos picos e o tipo de troca térmica (endotérmica ou exotérmica).

Este método analítico tem as seguintes aplicações:

- A identificação dos minerais;
- A estimação do conteúdo de alguns minerais em compostos;
- Apreciação das principais reações e as temperaturas que se apresentam os materiais cerâmicos durante a queima.

Utilizou-se equipamento da marca Netzch modelo STA 449F3 com taxa de aquecimento 10°C/min e utilizou-se como atmosfera ar sintético. O ensaio foi realizado no IDT-UNESC.

### **5.3.3 Análise Térmica Gravimétrica (TG)**

Intimamente ligada ao ATD, determina as perdas de massa que sofre uma amostra no transcurso de seu aquecimento.

Para isto se registram as perdas de peso, mediante a termobalança seja em função do tempo a temperatura constante, seja em função de uma elevação gradual de temperatura. Podemos determinar, por exemplo, as zonas ou intervalos sensíveis que devemos observar quando se estabelece a curva temperatura vs tempo numa curva de queima industrial.

Utilizou-se equipamento da marca Netzch modelo STA 449F3 com taxa de aquecimento 10°C/min e utilizou-se como atmosfera ar sintético. O ensaio foi realizado no IDT-UNESC.

### **5.3.4 Difração de Raio X (DRX)**

Para investigar a natureza amorfa do vidro (esmalte) e as fases cristalinas presentes nas matérias primas, bem como, as fases cristalinas formadas após as diferentes condições de queima das composições.

As amostras foram moídas com gral e pistilo, até passarem em peneira de 200 mesh (0,074mm). Os ensaios foram realizados utilizando-se um difratômetro de raios X (marca Shimadzu, modelo XRD-6000), com tubo de cobre de comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 1,5406 Å do IDT/UNESC. O passo utilizado foi de 2°/min, com as medidas realizadas entre 3 a 80°, com 30 kV de voltagem e 30 mA. Identificou-se as fases por comparação de um perfil desconhecido com o conjunto de difração padrão coletado e mantido pelo Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

### **5.3.5 Análise Química Mediante Fluorescência de Raio X (FRX)**

Esse método de análise elementar proporciona verificar a constituição química do material, porém não sua estrutura. Permite analisar a natureza química dos átomos, íons, moléculas, contidos no material. Para a determinação da composição química das matérias-primas, foi utilizada a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raio- X marca Panalytical modelo Axios Max por dispersão de comprimento de onda (WDXRF).

### **5.3.6 Temperatura de Meia Esfera**

A temperatura de meia esfera foi mensurada utilizando o Equipamento Misura Modelo HSN ODHT 2013 do Laboratório CERTEC IDT UNESC. A taxa de aquecimento foi de 5°C/min.

### **5.3.7 Método para Determinação do Acoplamento Esmalte/Suporte Cerâmico**

Em materiais multicamada, deformações podem ser geradas a partir do diferente comportamento entre camadas sobrepostas durante as fases de aquecimento e resfriamento.

O acoplamento de materiais com diferentes comportamentos térmicos origina inevitavelmente um sistema de tensões na interface destes, devido à incompatibilidade térmica entre as camadas.

Este problema foi resolvido por Timoshenko em 1925, quando ele desenvolveu uma equação que calcula a deformação de tiras bimetalicas em função da temperatura.

Ao contrário das tiras bimetalicas, que dobram apenas devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica (CET) dos dois metais sobrepostos, no caso de um material cerâmico vidrado é necessário se considerar as transformações físicas que ocorrem no corpo cerâmico e no esmalte.

Em um material bimetalico, cada camada metálica obedece à lei de Hooke e a flexão depende apenas do CET. No entanto, em uma cerâmica esmaltada, a flexão ocorre devido à diferença nos CETs e às transformações térmicas ocorridas nas interfaces esmalte/engobe /suporte cerâmico.

Um ponto característico do sistema esmalte/suporte cerâmico é a temperatura de acoplamento ( $T_a$ ), que representa a temperatura na qual o esmalte “amolece” no aquecimento (relaxando tensões) e enrijece durante o resfriamento (acumulando tensões).

$T_a$  não é obtido com uma aproximação; é experimentalmente determinado a partir da curva de flexão do material vidrado e realizado com o auxílio de um Flexímetro.

Este parâmetro, combinado com as curvas dilatométricas das camadas individuais (esmalte e suporte cerâmico) permite um estudo quantitativo do estado de tensão estabelecido entre o esmalte e o corpo após a queima.

O método simplificado é:

- 1) Realização do ensaio de fleximetria (Flexímetro Óptico TA Instruments Flex ODLT, taxa de aquecimento de 10 °C/min) do corpo cerâmico esmaltado queimado para determinação de  $T_c$ ;
- 2) Obtenção da curva de dilatométrica individualmente do esmalte e do suporte cerâmico;
- 3) Superposição das curvas de dilatométrica em  $T_c$ ;
- 4) Obtenção de  $\Delta c$  conforme Equação 05:

$$\Delta c = \left[ \left( \frac{\Delta L}{L_0} \right) \right]_{\text{esmalte}} - \left[ \left( \frac{\Delta L}{L_0} \right) \right]_{\text{suporte cerâmico}} \quad (\text{Equação 08})$$

- 5) A diferença entre as duas curvas na temperatura ambiente representa a tração ( $\Delta c < 0$ ) ou a compressão ( $\Delta c > 0$ ), que se estabeleceu entre o

esmalte e o suporte cerâmico imediatamente após a queima. (TIMOSHENKO, 2019).

### 5.3.8 Calculo de viscosidade

O cálculo da viscosidade, serve para nos indicar a influência que exercem os distintos óxidos adicionados em uma formulação de vidro, frita, esmalte, etc. sobre a viscosidade do fundido. Para se interpretar de uma maneira mais geral possível o comportamento viscoso real dos vidros, tem sido proposto diversas fórmulas empíricas e de todas estas, a mais frequentemente empregada e que melhor se ajusta experimentalmente aos vidros industriais, é a de Vogel-Fulcher-Tamman, apresentadas nas equações de 9 a 12

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (\text{Equação 09})$$

$$T_0 = \frac{13T_0 - 4,55T_3 + (10,25T_2 - 13T_1) \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}}{8,45 - 2,75 \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}} \quad (\text{Equação 10})$$

$$A = \frac{10,25T_2 - 13T_1 + 2,75T_0}{T_2 - T_1} \quad (\text{Equação 11})$$

$$B = (T_1 - T_0)(13 - A) \quad (\text{Equação 12})$$

Onde

T = Temperatura de trabalho desejada.

E as constantes A, B e  $T_0$  são calculadas a partir dos valores de  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$ , através das seguintes equações:

$T_1$  = Tg (Temperatura de Transformação)

$T_2$  = Tr (Temperatura de Amolecimento Dilatométrico)

$T_3$  = Tm (Temperatura de meia esfera – molhabilidade do vidro)

A Figura 18, apresenta uma das formas que será avaliado as formulações de esmaltes definidas, e os corpos de provas destas, que foram preparados para realização dos ensaios de dilatação térmica

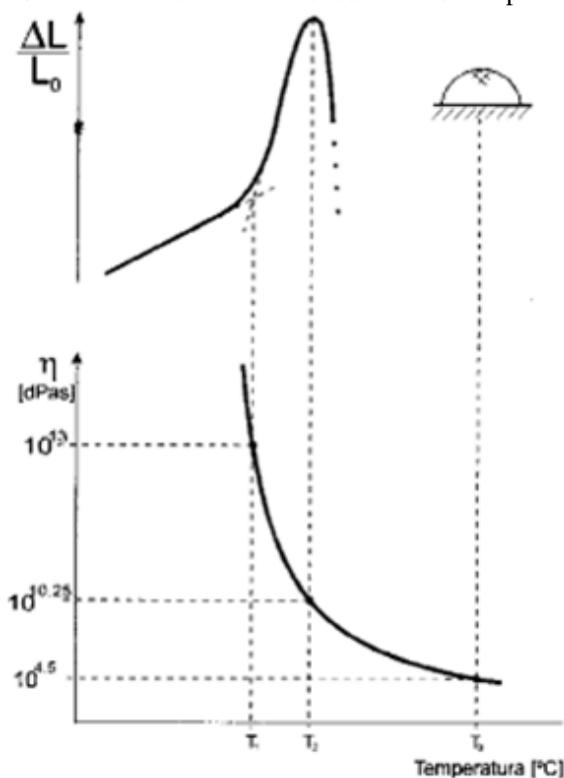
(dilatômetro Misura Flex) dos esmaltes obtidos. E, para o ensaio da temperatura de meia-esfera (botão de fusão) dos esmaltes definidos utilizamos o equipamento misura modelo HSN ODHT 2013. Através destes ensaios, foi possível correlacionar as temperaturas e pontos encontrados nos ensaios dilatométricos ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) com as temperaturas e pontos fixos de viscosidade, correspondendo aos três pontos característicos (NEVES, *et al* 1998):

$\eta = 10^{13}$  dPa.s, para o ponto de transformação ( temperatura  $T_1$  ) na curva dilatométrica ;

$\eta = 10^{10.25}$  dPa.s, para o ponto de amolecimento ( temperatura  $T_2$  ) na curva dilatométrica;

$\eta = 10^{10.25}$  dPa.s, para o ponto de meia esfera ( temperatura  $T_3$  ) na curva dilatométrica.

Figura 18 – Curva de dilatometria e viscosidade vs. temperatura



Fonte: Neves, *et al* 1998.



## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta sessão serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho.

### 6.1 ESTUDOS PRELIMINARES

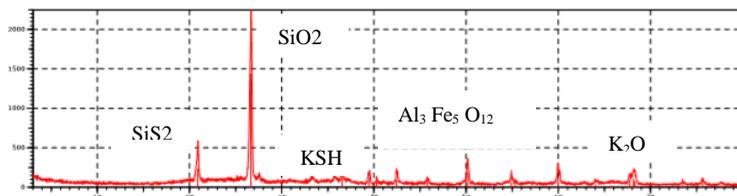
#### 6.1.1 Base Cerâmica

Nos estudos preliminares foram utilizados tijolos de dois lotes diferentes normalmente produzidos pela empresa parceira deste projeto e encaminhou-se os mesmos para testes dilatométricos. O objetivo deste teste era verificar se o coeficiente de dilatação térmica da cerâmica base se aproximava dos valores normalmente encontrados na literatura e das cerâmicas produzidas na região. Estes testes serviram para balizar o desenvolvimento do engobe e do esmalte aplicados neste trabalho.

Os resultados dos ensaios de dilatometria que se encontram nos Apêndices III e Apêndice IV mostram que o coeficiente de dilatação térmica de ambos é de aproximadamente  $53,0 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Esse valor está de acordo com os valores encontrados na literatura para esse tipo de material (GERMIAS, 2003). Na região sul de Santa Catarina esse valor é encontrado em lotes de diversos fabricantes.

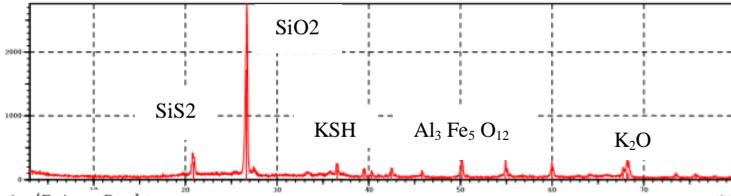
As análises de DRX da composição da massa do tijolo 1 e tijolo 2 são apresentadas nas figuras 19 e 20. Os difratogramas obtidos mostram que em ambos as fases presentes são as mesmas indicando como forma majoritária a formação da fase cristalina da sílica  $\text{SiO}_2$  (cartão JCPDS 46-1045). A presença da sílica é bastante comum em cerâmica vermelha pois está vinculada a matéria prima (argilas) e sua presença torna a mistura estável.

Figura 19 – DRX do bloco cerâmico 1



Fonte: Autor, 2019

Figura 20 – DRX do bloco cerâmico 2



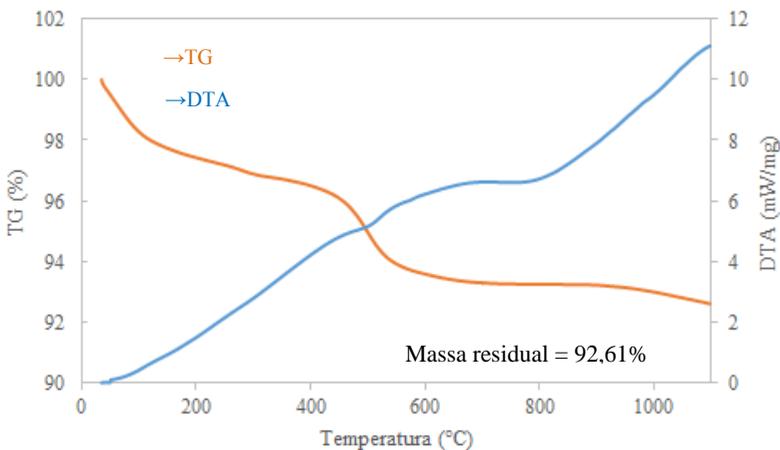
Fonte: Autor, 2019

Para complementar as informações sobre o substrato da cerâmica vermelha, foram realizados ensaios de Análise Térmica Dilatométrica e Termogravimétrica das argilas para observar as principais reações e as temperaturas onde ocorrem durante a queima dos materiais cerâmicos. O objetivo foi esclarecer e também, determinar, por exemplo, as zonas ou intervalos sensíveis que devem ser observados quando se estabelece a curva temperatura x tempo numa curva de queima industrial.

Para cada argila da composição da massa também foram realizados ensaios (ATD E ATG), que se encontram nos Apêndice V (A, B, C e D).

Na figura 21 se apresentam as respectivas análises (ATD E ATG) da composição utilizada pela unidade fabril e utilizada para realizar o presente trabalho.

Figura 21 - Análise Térmica Dilatométrica e Termogravimétrica da Composição da Base ou Suporte



Fonte: Autor, 2019

Na curva de TG se observa que ocorre inicialmente a perda de massa até os 110 °C que possivelmente está vinculada a perda de umidade absorvida. Na faixa de 400 °C até 580 °C ocorre uma perda de massa mais acentuada e possivelmente está vinculada a água de constituição pois na curva de DSC não ocorre nesta faixa o surgimento de pico exotérmico que indicaria a possível presença de matéria orgânica. Os resultados mostram uma perda de massa de 7,39 % que é característica de perda de água de constituição das argilas plásticas da composição e ocorre quase que na totalidade na faixa de 400°C à 550°C.

A massa cerâmica utilizada neste estudo é composta por argilas regionais identificadas como: Argila amarela, Taguá, Argila preta, e Resíduo cerâmico.

As características geológicas da argila amarela são identificadas como pertencentes à formação Rio do Bonito e tem a função de proporcionar a massa cerâmica plasticidade, densidade aparente elevada, resistência cerâmica e fundência e queima em tons de bege escuro. A dilatação térmica linear característica possui valores de aproximadamente  $65,0 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}^{-1}$ . Estas argilas têm como argilominerais predominantes a caulinita e a illita e quando predomina a caulinita, a argila queima mais clara.

O que é chamado de taguá refere-se a uma rocha pelítica composta por siltito e argilito estratificados. Esta rocha pelítica pertence a formação Rio do Sul e tem a função de proporcionar a massa cerâmica fundência e resistência mecânica após a queima; esta matéria-prima é rica em elementos alcalinos e ferro. A dilatação térmica linear possui valores de aproximadamente  $80,0 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}^{-1}$ ; queima em tons de marrom avermelhado. Tem como argilomineral predominante a illita e preserva parte do feldspato potássico presente na rocha mãe.

A argila preta tem relação com os sedimentos continentais quaternários e tem como a função básica proporcionar plasticidade e por consequência aumentar a densidade aparente do material antes da queima. São argilas puramente caulínicas, por isto a cor de queima é bem clara, oscilando do bege claro ao branco. A dilatação térmica linear é baixa apresentando valores de aproximadamente  $45,0 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

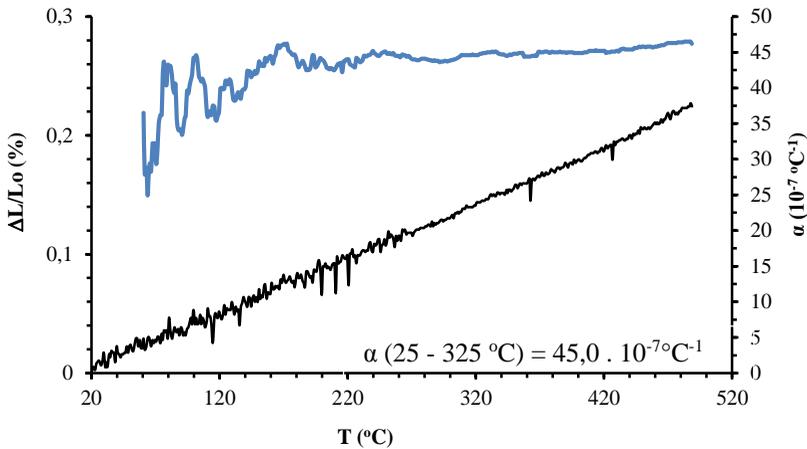
Os resíduos cerâmicos são materiais inertes, pois já foram queimados anteriormente em temperaturas superiores a 900 °C e entram na massa cerâmica apenas como carga.

Quando essas matérias primas são formuladas para formar a composição da massa a mesma apresenta dilatação térmica linear com valores de aproximadamente  $60,0 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}^{-1}$  (GEREMIAS, 2003).

## 6.2 FORMULAÇÃO DO ENGOBE

Utilizando uma frita base da empresa parceira Colorificio Ômega Cristal procedeu-se ajustes para formular uma composição de engobe que apresentasse fundência adequada para as condições de queima exigidas no processo que é conduzido em relativa baixa temperatura. O indicativo de quantidades foi apresentado na tabela 10. Pode ser observado que a adição do feldspato de lítio teve papel importante na redução da temperatura de sinterização. A função do silicato de zircônio foi conferir opacidade ao engobe. A composição do engobe formulado se apresentou adequada ao propósito, e conforme apresentado na figura 22 a dilatação térmica mostrou valores próximos a  $45,0 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$ . Conforme será mostrado posteriormente o mesmo se apresentou perfeitamente adequado para o acoplamento massa-vidrado.

Figura 22- Dilatação térmica do engobe formulado



Fonte: Autor, 2019

Na figura 23 se mostra o aspecto do engobe aplicado sobre a massa cerâmica. Pode-se perceber que o engobe possui aspecto branco e opaco. A textura é aquela esperada do engobe.

Figura 23 Fotografia do engobe aplicado ao substrato cerâmico.



Fonte: Autor, 2019

### 6.3 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS FRITAS COMERCIAIS E MATÉRIAS PRIMAS

Utilizou-se como base para a seleção das fritas comerciais e matérias primas a dilatação térmica apresentada pela base cerâmica queimada que é de aproximadamente  $53,0 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Verificou-se inicialmente 6 fritas comerciais cujas características foram apresentadas no apêndice 2.

Pode-se verificar que apesar de algumas das fritas apresentarem dilatação térmica compatível com a massa cerâmica, entretanto, as mesmas possuem ponto de fusão bem acima do que o processo exige. As confecções dos botões de fusão apresentaram-se muito refratários e sem aderência ao suporte, inviabilizando o uso. Por razão de interesse comercial optou-se por desenvolver uma frita transparente, fundente sem a presença de óxido de chumbo com dilatação térmica abaixo de  $53 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Assim buscou-se como base a frita fundente sem chumbo e através de cálculos de composições ajustou-se uma nova frita. Na figura 24 se apresenta o processo de fabricação em escala laboratorial da frita formulada.

Figura 24 - Fusão da Frita OFA04/1



Fonte: Autor, 2019

Na figura 25 pode ser observado o aspecto da frita obtida. Observa-se na frita poucos infusos, ausência de cordões, destacado brilho que é característico de uma frita transparente de boa qualidade.

Figura 25 - Fotografia da Frita fundida OFA04/1



Fonte: Autor, 2019

Na figura 26 pode ser observado a confecção dos botões de fusão dos esmaltes 1, 4, 6 e 7. Nas duas extremidades, sem marcação, tem-se os botões do engobe.

Figura 26 – Botões de fusão dos esmaltes e engobe



Fonte: Autor, 2019

Se observa nas figuras 26 e 28 o aspecto de fundência dos esmaltes formulados. Inicialmente a temperatura foi de 965°C por sessenta minutos de patamar. Observa-se que houve um início de fundência em todos os esmaltes testados. O esmalte 1 foi composto pela frita desenvolvida e caulim sem a presença de SrO.

O esmalte 4 é composto pela frita desenvolvida onde foi adicionado óxido de cálcio e caulim. O mesmo mostrou um início de escorrimento mostrando ser possível o uso do óxido de cálcio para esta formulação.

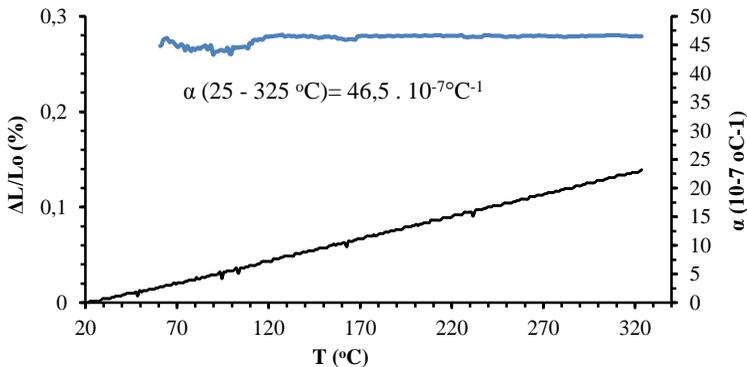
No esmalte 6 se utilizou a frita desenvolvida onde se adicionou o óxido de estrôncio mais caulim. Observa-se que novamente obteve-se um início de fluidez.

O esmalte 7 é composto pela frita desenvolvida e adicionado de óxido de cálcio e óxido de estrôncio e caulim. A mesma apresentou boa fluidez. O teste complementar que determinou a escolha da melhor opção dos esmaltes, foi a textura, brilho, ausência de poros e estiramento do vidrado quando esses esmaltes descritos foram aplicados nas peças e posteriormente queimados na temperatura de 965°C.

Na figura 27 são apresentadas as curvas de dilatação dos esmaltes 1, 4, 6 e 7. Pode ser facilmente constatado que os valores das curvas de dilatação dos esmaltes ficaram em torno de  $45,0 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , enquanto o coeficiente de dilatação do substrato foi próximo a  $53,0 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Esse aspecto é positivo uma vez que se busca no esmalte um coeficiente de dilatação menor daquele do substrato pois essa característica trará efeito de compressão o que aumenta a resistência a gretagem (OLIVEIRA, 2010).

Figura 27 – Curvas de dilatação (A) Esmalte 1; (B) Esmalte 4; (C) Esmalte 6; e (D) Esmalte 7.

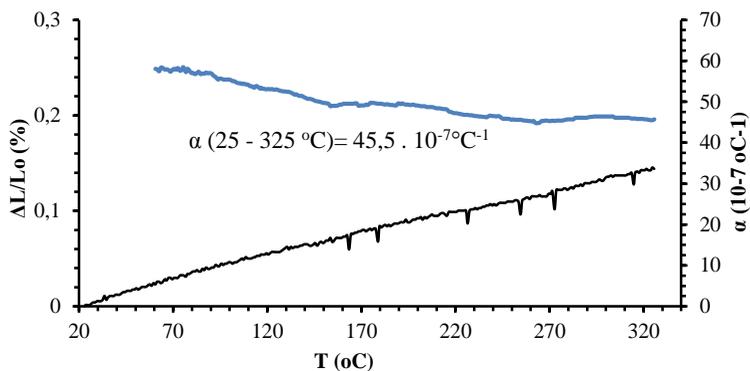
#### (A) Esmalte 1



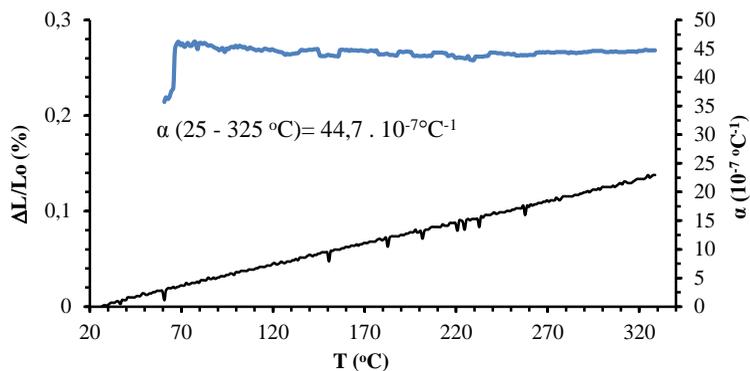
*Continua...*

Continuação da Figura 27.

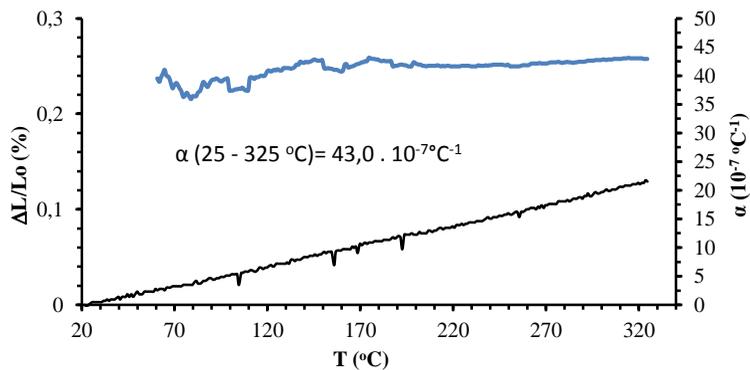
**(B) Esmalte 4**



**(C) Esmalte 6**



**(D) Esmalte 7**



Após a comparação entre eles foi realizado mais um teste dobrando a quantidade dos óxidos (SrO esmalte 6x), CaO (esmalte 4x), e CaO e SrO (esmalte 7x). Dessa nova comparação, observando os parâmetros descritos, optou-se por utilizar 0,50% de SrO na formulação 6X.

Na figura 28 pode-se observar o aspecto de fluidez desses esmaltes, para uma a temperatura de 965°C por sessenta minutos de patamar. Dessa forma observa-se que o melhor resultado de fluidez foi o esmalte 6X. Observa-se ainda que no aspecto de aplicação sobre a peça o mesmo manteve todas as características estéticas após a queima.

Figura 28 Aspecto de fundência dos esmaltes



Fonte: Autor, 2019

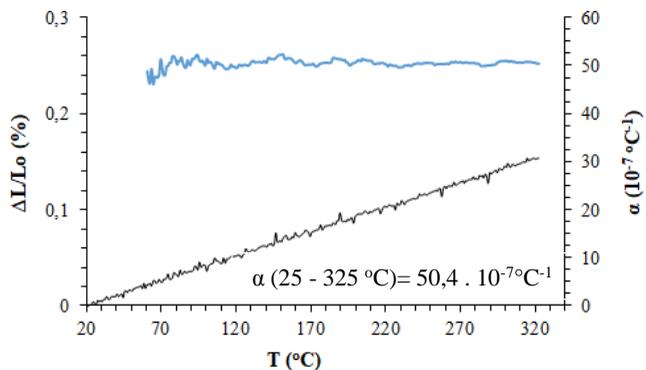
As peças aplicadas com o esmalte 4x também apresentaram ótima textura enquanto que as peças onde se aplicou o esmalte 7x apresentaram textura com qualidade inferior as anteriores sendo observado a presença de “pin holles”.

Na figura 29 se apresenta os coeficientes de dilatação dos esmaltes 4x, 6x e 7x. Os valores do coeficiente de dilatação sofreram um acréscimo com relação aos valores obtidos anteriormente. Observa-se um aumento de 4,9 pontos percentuais na dilatação para o esmalte 4x; para o esmalte 6x foi de 6,3 pontos percentuais e para o esmalte 7x, 10,2 pontos percentuais. Salienta-se, entretanto, que a fusibilidade (escorrimento) do esmalte 6x aumentou consideravelmente com relação as formulações anteriores e mesmo tendo um acréscimo de 6,3 pontos na dilatação, este

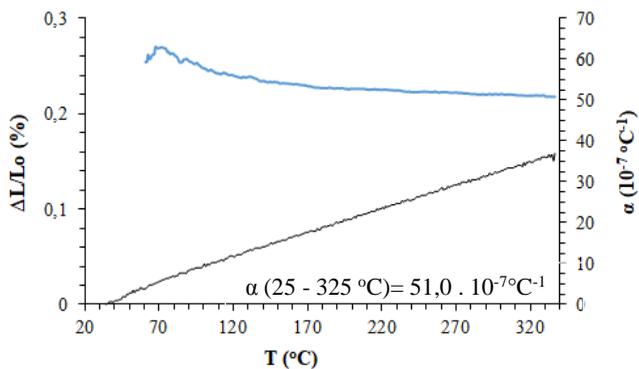
foi escolhido, pois apresenta um valor de dilatação  $\alpha = 51,0 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  inferior a dilatação da massa, que corresponde à  $\alpha = 53,0 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Figura 29: Curvas de dilatação (A) Esmalte 4x; (B) Esmalte 6x; (C) Esmalte 7x

**(A) Esmalte 4x**



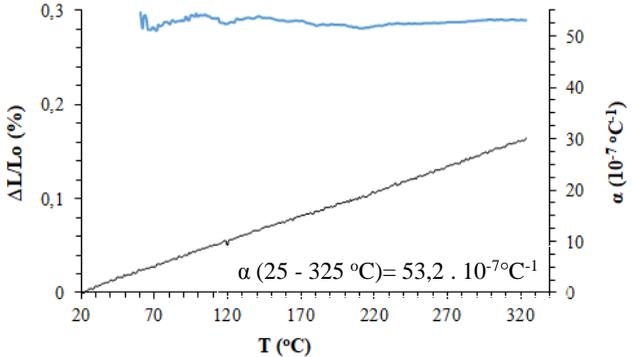
**(B) Esmalte 6x**



*Continua...*

Continuação da Figura 29.

**(C) Esmalte 7x**

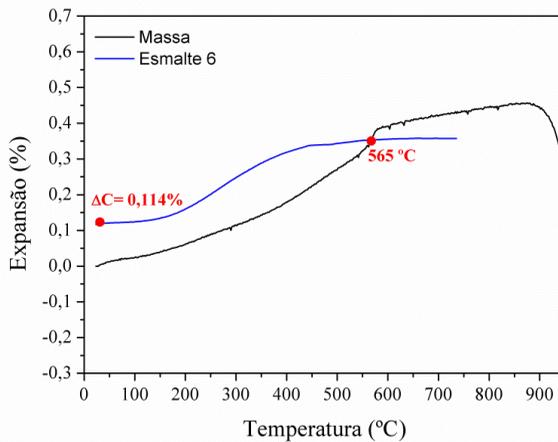


Fonte: Autor, 2019

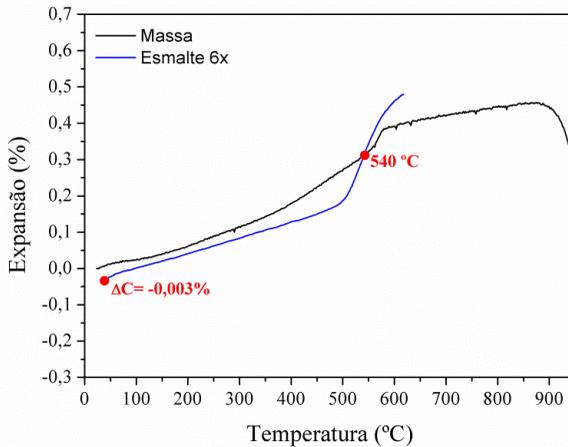
Na figura 30 se apresentam os gráficos mostrando o acoplamento massa vidrado, para a formulação escolhida Esmalte 6 com SrO, bem como as adições de óxido de estrôncio ao esmalte (6x e 6x<sup>-4</sup>), com o objetivo de baixarmos a viscosidade do fundido dentro da melhor zona de molhabilidade (trabalhabilidade). Observando os acoplamentos mostrados na Figura 30, nota-se que o esmalte 6, apresenta-se sob efeito de compressão ( $\Delta C = +0,114 \%$ ), o que nos indica que o esmalte possui resistência a gretagem. Dobrando-se a quantidade de SrO, esmalte 6x, o esmalte apresenta uma leve tendência ao gretamento ( $\Delta C = -0,003 \%$ ) esmalte sob efeito da tração, e no esmalte 6x-4 onde aumentamos em 4 vezes a quantidade de SrO o esmalte mostra uma forte tendência a gretagem ( $\Delta C = -0,114 \%$ ), esmalte sob efeito da tração. Mas pela análise dos gráficos, observa-se que quadruplicando a quantidade de SrO a dilatação do esmalte 6x e 6x<sup>-4</sup>, teve um pequeno incremento 0,5 pontos percentuais, mas a temperatura da viscosidade do fundido baixou consideravelmente, de 1035 °C esmalte 6x para 858 °C esmalte 6x<sup>-4</sup>, para uma viscosidade de fundido dentro da faixa de trabalhabilidade adequada para estiramento, molhabilidade, a viscosidade de  $\eta$  (dPa s) =  $10^{4,0}$  até  $10^{6,0}$  segundo Navarro *et al.* (1994). Quanto as temperaturas de acoplamento os resultados obtidos foram de 565 °C para o esmalte 6; de 540 °C para o esmalte 6x e de 560°C para o esmalte 6x<sup>-4</sup>.

Figura 30 – Acoplamento massa x vidro: (A) Esmalte 6, (B) Esmalte 6x, (C) Esmalte 6x-4

**(A) Esmalte 6**



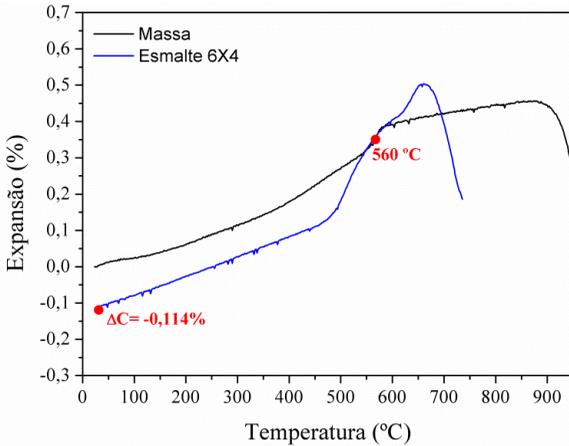
**(B) Esmalte 6x**



*Continua...*

Continuação da Figura 29.

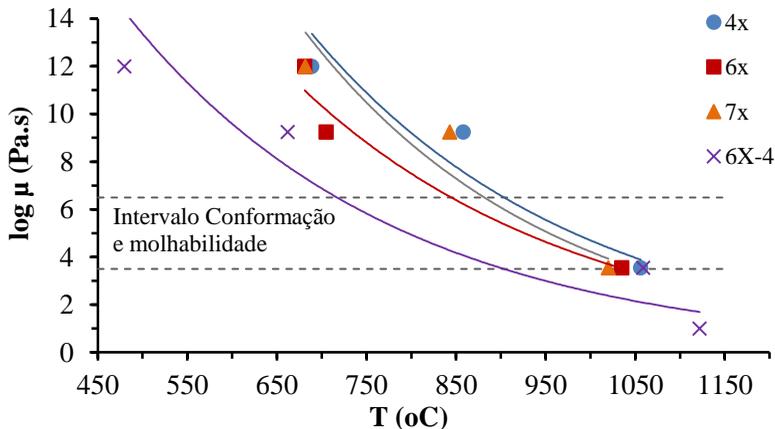
**(C) Esmalte 6x-4**



Fonte: Autor, 2019

A partir dos resultados dos ensaios dilatométricos e dos botões de fusão obteve-se as curvas características de comportamento da viscosidade em função da temperatura, que estão apresentadas na figura 31. Na Tabela 13 se apresentam as temperaturas de sinterização, transição vítrea, de amolecimento, de esfera e de meia esfera e ainda a temperatura de fusão.

Figura 31 - Viscosidade da formulação: 4x, 6x, 7x e 6X<sup>-4</sup>



Fonte: Autor, 2019

Os valores de  $\log \eta$  (Pa.s) foram fixados próximos aos valores encontrados na figura 11 (valores teóricos dos pontos fixos e intervalos de viscosidade) sendo as temperaturas a variável de resposta.

Tabela 13 - Temperaturas características dos esmaltes

Temperatura (°C)	Amostra 4X (°C)	Amostra 6X (°C)	Amostra 7X (°C)	Amostra 6X-4 (°C)	$\log \eta$ (Pa.s)
$T_g$	689	681	682	480	12
$T_{\text{Sint}}$	708	702	717	669	10,8
$T_{\text{Amol}}$	858	705	843	675	9,25
$T_{\text{Esfera}}$	948	933	957	816	5,1
$T_{\text{Meia esfera}}$	1056	1035	1020	858	3,55
$T_{\text{Ensão}}$	1131	1101	1065	903	1

Fonte: Autor, 2019

Quando se analisa o aspecto do comportamento plástico-viscoso de um vidro sabe-se que quando tratados em altas temperaturas pode-se trabalhar em uma ampla faixa térmica. Importante salientar que para poder ser trabalhado deve estar na faixa de trabalhabilidade e então pode ser facilmente processado. No presente trabalho procurou-se desenvolver o esmalte para ser aplicado em temperaturas abaixo de 1000°C.

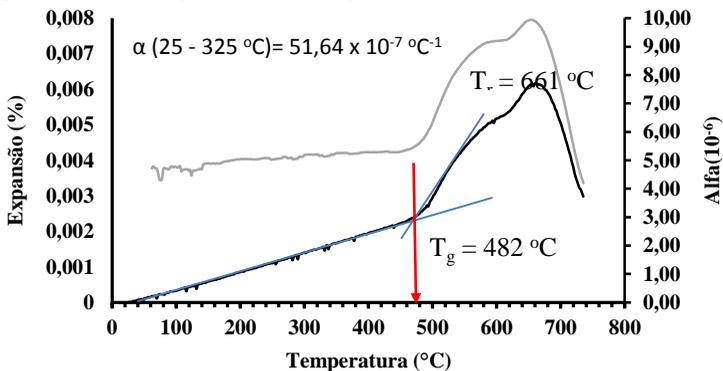
Assim esses resultados corroboram no sentido de demonstrar que o esmalte desenvolvido utilizando a adição de óxido de estrôncio deixa o vidro na faixa adequada à trabalhabilidade. Navarro indica para os vidros que a faixa de trabalhabilidade adequada para estiramento a viscosidade de  $\eta$  (dPa s) =  $10^{4,0}$  até  $10^{6,0}$ . Pode-se facilmente perceber observando a figura 31 que todos os esmaltes testados apresentam o amolecimento em temperaturas abaixo da utilizada neste trabalho. O esmalte 6X-4 apresenta o início da trabalhabilidade (dentro do intervalo de conformação) à 816°C; o esmalte 6x inicia em 933°C; o esmalte 7x tem início em 957°C; o esmalte 4x inicia a trabalhabilidade em 948°C. Esses resultados foram corroborados com o observado na figura 28 onde o vidro aparece perfeitamente estirado, com brilho e textura característicos de um esmalte comercial.

Entretanto um dos objetivos do trabalho era baixar ainda mais a temperatura de queima do esmalte. Esse fato fez com que se formulasse o esmalte 6X-4. Com esse esmalte a queima poderia ser realizada por

exemplo na faixa de 700 °C até 900 °C e esta característica permite outros desenvolvimentos e aplicações.

Pode-se observar na figura 32 a curva de dilatação e a curva mostrando os pontos de amolecimento e a transição vítrea do esmalte 6X-4. Esses resultados demonstram que apesar da temperatura de trabalho ter baixado muito em relação a formulação 6X, o coeficiente de dilatação térmica teve um incremento de 0,5 pontos percentuais, o que representa um excelente resultado. Entretanto, o percentual adicionando de estrôncio foi 4 vezes maior em relação ao esmalte 6X o que levou também a um valor de viscosidade de fundido perto da zona de fervimento, e com forte tendência a gretagem o que deve ser evitado. Assim se acredita que se pode trabalhar com quantidades menores de adição de óxido de estrôncio, para permanecer próximos ao intervalo de conformação (zona de trabalhabilidade) obtida com a formulação 6x, ou seja,  $\eta$  (dPa s) =  $10^{4,0}$  até  $10^{6,0}$ .

Figura 32 - Dilatação da formulação 6X-4

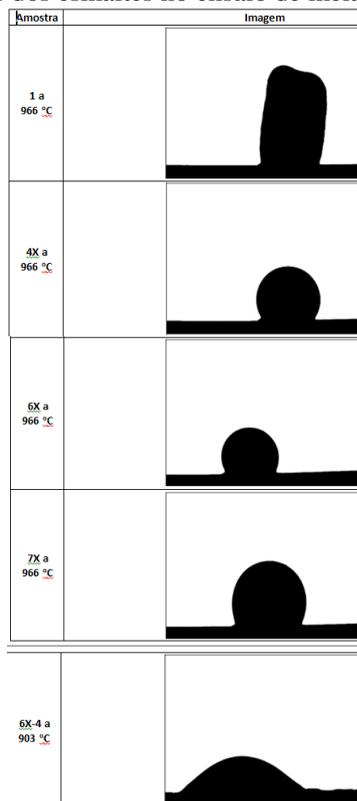


Fonte: Autor, 2019

Na figura 33 se apresenta as imagens realizadas no dilatômetro óptico no ensaio de temperatura de meia esfera onde foram selecionadas as imagens a temperatura de 966 °C, próxima a temperatura escolhida para este trabalho. Sob o ponto de vista de tensão superficial e sua correlação com as características do vidro pode-se afirmar no esmalte 1 o botão não iniciou o amolecimento. Nos esmaltes 4x, onde foi dobrada a quantidade de CaO; esmalte 6x, onde dobrou-se a quantidade de SrO e esmalte 7x onde foi dobrado CaO + SrO, o ângulo fica próximo a 90 graus

o que corrobora com o observado na tabela 13 para as temperaturas que indicam que o vidrado pode ser trabalhado.

Figura 33 – Imagens dos esmaltes no ensaio de meia esfera



Fonte: Autor, 2019

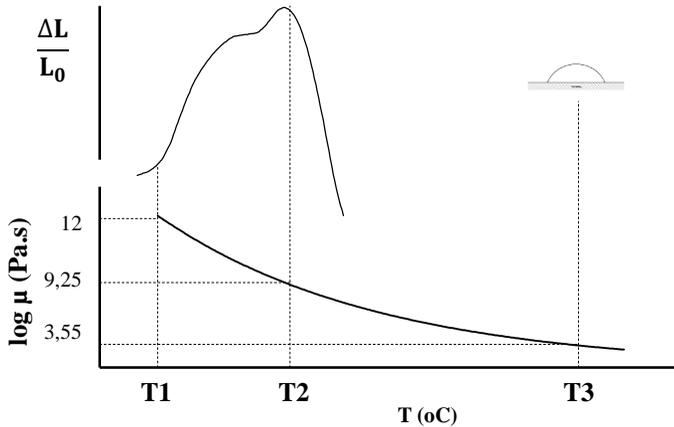
Essa constatação também pode ser visualizada observando a figura 28 onde são mostradas as peças com o esmalte aplicado e queimado.

Já o esmalte 6X<sup>-4</sup> com a temperatura de 858 °C apresentou uma excelente molhabilidade o que possibilita trabalhar em temperaturas menores.

Observando os valores encontrados na tabela 13, e correlacionando com as figuras 34 e 11, observa-se que o esmalte 6X<sup>-4</sup> apresenta  $T_1 = 480$  °C e uma viscosidade de  $10^{12}$  dPa.s que pode ser considerado na figura 11 dentro do intervalo de relaxação ou requieima. Neste intervalo de

temperatura o esmalte começa a passar da fase sólida para a fase líquida, isto é, com o aumento de temperatura o material fica gradativamente mais mole. Na temperatura  $T_2 = 675 \text{ }^\circ\text{C}$  o esmalte apresenta uma viscosidade de  $10^{9,25}\text{dPa.s}$ , o que indica que a partir deste ponto, o amolecimento do vidroado é tão alto que o corpo de prova se deforma totalmente. Na temperatura  $T_3 = 858 \text{ }^\circ\text{C}$  o esmalte  $6X^{-4}$  apresenta uma viscosidade de  $10^{3,55}\text{dPa.s}$  o que corresponde na figura 11 dentro do intervalo de conformação, e muito próximo do ponto de imersão onde a viscosidade é indicada como  $10^{4,0}\text{dPa.s}$  conhecido como intervalo de molhabilidade do vidro (Navarro *et al*, 1985 ).

Figura 34 Gráfico da dilatação vs viscosidade do fundido para esmalte  $6X^{-4}$ .



Fonte: Autor, 2019

## 7 CONCLUSÕES

Neste trabalho procurou-se desenvolver um vidrado para processos a baixa temperatura, sem a presença de óxido de chumbo, que apresentasse viscosidade de fundido adequada com resistência a gretagem dentro de parâmetros aceitáveis, para aplicação no segmento de cerâmica vermelha.

Todo o trabalho foi desenvolvido no processo de biqueima, ou seja, primeiro foi queimado o suporte, depois uma camada de engobe, e após a camada de vidrado (esmalte).

Na evolução do trabalho se desenvolveu um engobe com as características que possibilitaram um perfeito acoplamento entre o substrato de cerâmica vermelha e o vidrado. Como principal característica do engobe pode-se apontar que apresentou boa fusibilidade, estando diretamente relacionada com o feldspato de lítio, e a argila plástica utilizada neste trabalho. O engobe formulado possibilitou eliminar os defeitos superficiais de formação da peça, apresentado ainda opacidade adequada proporcionando assim uma melhor superfície para a deposição do esmalte.

Quanto aos esmaltes desenvolvidos ao menos 4 composições atingiram o objetivo buscado neste trabalho. Como diferencial pode-se apontar o uso do óxido de estrôncio que baixou consideravelmente a temperatura de trabalho a viscosidade do fundido, melhorou a molhabilidade o que proporcionou um estiramento do esmalte e conseqüentemente melhorou a textura do mesmo com coeficiente de dilatação térmica adequado (menor do que  $53 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) para a aplicação em substrato de cerâmica vermelha.

Os esmaltes aplicados apresentaram após a queima cor, brilho, opacidade e/ou transparência adequadas para o substrato testado.

Dentre os esmaltes desenvolvidos destaca-se o 6X<sup>4</sup> por apresentar a menor temperatura de trabalho, e como a adição do óxido de estrôncio foi 4 vezes maior comparado ao esmalte 6X isto levou também a um valor de viscosidade de fundido perto da zona de trabalhabilidade, molhabilidade e um incremento de 0,5 pontos no coeficiente de dilatação térmica que poderá levar o vidrado ao defeito de gretagem, o que não é desejado. Assim pode-se trabalhar com quantidades menores de adição de óxido de estrôncio, para permanecer próximo a zona de trabalhabilidade ( molhabilidade) obtida com a formulação 6x, ou seja, uma viscosidade,  $\eta$  (dPa s) =  $10^{4,0}$  até  $10^{6,0}$ .



## 8 REFERÊNCIAS

ABC ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Anuário Brasileiro De Cerâmica. SÃO PAULO, 1979, P. 53.

ACERTUBOS (Associação Latino Americana dos Fabricantes de Tubos Cerâmicos). A história da cerâmica. Site institucional. Tambaú (SP), sd. Disponível em: <http://www.acertubos.com.br/hist.htm>>. Acesso em: 2 mar. 2017.

AMARO, JOÃO PEDRO DA COSTA. O tijolo cerâmico na arquitetura: concepção e estudo de paredes “filtro”. Dissertação de Mestrado Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de Mestre em Arquitectura Construção e Tecnologia - Universidade do Minho – Portugal 2016.

AMORÓS J.L et al. Acuerdo esmalte-suporte I,II,III,IV,V,VI – Seminário II – Qualicer anoxxx

Apostila Tecnologia Ceramica, Volume VI.3 – Calculo de Composiciones de Esmaltes pag 872 – Instituto de Tecnologia Cerâmica – Universidad de Valencia, 1994.

Apostila Tecnologia Ceramica, Volume VI.4 – Fritas Cerâmicas pag 884 – Instituto de Tecnologia Cerâmica – Universidad de Valencia, 1994.

ASOCIACIÓN CHILENA DE SEGURIDAD (ACHS) COMISIÓN NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE REGIÓN METROPOLITANA -Guía para el control y prevención de la contaminación industrial - Fabricación de vidrio y de productos de vidrio.Santiago 2000.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA CERÂMICA (ANICER). Solução Cerâmica Minha Casa Minha Vida. Vantagens. Disponível em: <http://www.anicer.com.br/solucao-vantagens.htm>. Acesso em: agosto de 2016.

AVANCINI,TALES GONÇALVES. Reciclagem de garrafas de vidro transparentes sob forma de fritas cerâmicas. Trabalho de conclusão curso para obtenção do Grau de Engenheiro de Materiais do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.Porto Alegre 2016.

BECKER, EDERSON. Utilização de caulim ativado em substituição a argila ball clay em engobe de revestimento cerâmico. Dissertação mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UNESC 2014

BRICEÑO,JUAN JESÚS SANIZ E MERMA,DAVID CCALA. Formulación de una fritas de baja temperatura para obtener un esmalte transparente a partir material reciclado”. Para optar el título profesional de ingeniero de materiales - Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa ,Facultad de ingeniería de procesos, Escuela profesional de ingeniería de materiales. Arequipa Perú – 2014

CARVALHO, ROMÁRIO ALVES. Estudo da molhabilidade de vidrado composto de resíduo de rochas ornamentais em cerâmica vermelha. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo. Alegre 2017

CENTRO CERÂMICO DO BRASIL - Palestra “A indústria cerâmica de placas para revestimento: qualidade e evolução tecnológica” apresentada nas VIII Jornadas Técnicas Internacionais sobre Inovação Tecnológica na Indústria de Revestimentos Cerâmicos, organizadas pela Faenza Editrice do Brasil Ltda. e realizado em Rio Cla- ro entre 24 e 25/11/2003.

DAL BÓ, M, et al. Efeito das propriedades dos esmaltes e engobes sobre a curvatura de revestimentos cerâmicos. Cerâmica, Ano LVIII - Vol 58, 345, JAN/FEV/MAR 2012 - ISSN-0366-6913.

Disciplina de Tecnologia Inorgânica – Engenharia Química e Química Industrial – UNISUL ( Universidade do Sul de Santa Catarina ), 1987.

DURÁN ALÍCIA, et al. Introducción a los esmaltes cerámicos. cap 2, pag 21. ed. faenza editrice ibéria s.l , 2002.

FERNANDÉZ NAVARRO, J. MA .; Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas 2a ed. Madrid, 1991.

FERREIRA, ANDRÉ FILIPE SANTOS. Análise de defeitos em vidrados de pavimento. Dissertação mestrado - Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vid -Universidade de Aveiro 2011.

GENNARI, R. C. et al. A Influência das Características do Engobe na Curvatura Central das Placas Cerâmicas Parte I : Desenvolvimento dos Engobes. Cerâmica Industrial, v. 16, n. 5–6, p. 12–14, 2011.

GENNARI, RONALDO CROSSIO. Estudo da Influência da Camada de Engobe Sobre a Curvatura Central de Revestimentos Cerâmicos. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos 2017.

GEREMIAS, MARCIO LUIZ. Caracterização das argilas da bacia do Paraná, no sul de Santa Catarina, para uso na fabricação de pisos cerâmicos. 2003. 225 f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. Disponível em: <http://www.bib.unesc.net/biblioteca/sumario/000026/00002625.pdf>

GONÇALVES, PAULO SÉRGIO et al. Reformulacao de Engobes Visando a Substituição de Zirconita. Artigo Cerâmica Industrial, 5 (1) Janeiro/Fevereiro, 2000

KALIL, S. B.; LEGGERINI, M. R. Alvenaria Estrutural. Curso de Graduação. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. Disponível em: [http://www.feng.pucrs.br/professores/soares/Topicos\\_Especiais\\_\\_Estruturas\\_de\\_Madeira/Alvenaria.pdf](http://www.feng.pucrs.br/professores/soares/Topicos_Especiais__Estruturas_de_Madeira/Alvenaria.pdf). Acesso em: agosto de 2016.

KASPER, ANGELA CRISTINA .et al. Caracterização de Sucatas Eletrônicas Provenientes de Baterias Recarregáveis de Íons de Lítio, Telefones Celulares e Monitores de Tubos de Raios Catódicos. Revista Brasileira de Ciências Ambientais - Número 12 - Abril/2009

LEVIN E. M, ROBBINS, C. R, McMURDIE, H. F, Phase Diagrams for Ceramists. American Ceramic Society, 3o Edição, 1974.

LTDA, M. & S. DO B. Contribuição da Preparação de Massa a Seco no Desenvolvimento de Novas Tecnologias na Indústria de Cerâmica Estrutural. Cerâmica Industrial, v. 7, n. 6, p. 34–41, 2002.

MACHADO, MARY ESTER SANTIAGO  
[https://www.academia.edu/7599003/AN%C3%81LISE\\_T%C3%89RMICA\\_DIFERENCIAL\\_E\\_TERMOGRAVIM%C3%89TRICA](https://www.academia.edu/7599003/AN%C3%81LISE_T%C3%89RMICA_DIFERENCIAL_E_TERMOGRAVIM%C3%89TRICA), Novembro 2008

MAGRINI, F.; FERRARI, R.; BRUNETTI, P.; Ceramica Informazione 1979, 171, 391.

MAIA, FERNANDA DOS SANTOS. Avaliação de massas cerâmicas, processamento e propriedades dos produtos de cerâmica vermelha do pólo cerâmico de campos dos Goytacazes. Universidade Estadual do Norte Fluminense - Campos dos goytacazes – RJ - agosto – 2012.

MARÇAL ,RUBENS LINCOLN SANTANA BLAZUTTI . Fabricação de vidros especiais a partir de resíduos da indústria de rochas ornamentais. Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia.

Rio de Janeiro 2011.

MARTIN BÖRNCHEN: STRONTIANIT (2005, em alemão), "um guia de exposição da biblioteca da Unviersidade Livre de Berlim, Original: Strontianit, Von der Entdeckung des Strontiums im Strontianit durch Klaproth und Hope 1793 über den Bergbau im Münsterland 1880 zu modernen Anwendungen von Strontium und seinen Verbindungen in Technik und Medizin, Nov. de 2005, em PDF: Ausstellungsführer der Universitätsbibliothek der Freien Universität Berli

MELCHIADES, F. G.; BARBOSA, A. R. D.; BOSCHI, A. O. Relação entre a Curvatura de Revestimentos Cerâmicos e as Características da Camada de Engobe. *Cerâmica Industrial*, v. 5, n. 2, p. 29–33, 2000.

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

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, *Cerâmica Industrial*, v. 5, n. 4, p. 21-25, 2000.

MELCHIADES, F.G.; SILVA, L.L.; SILVA, V.A.; ROMACHELLI, J.C.; VARGAS, D.D.T.; Boschi, A.O. Evitando la Formacion de la Mancha de Água Mediante Ajustes de las Características de la Capa de Engobe, *Qualicer*, P.GI 435 – 450 Castellón, Espana, 2002.

MELCHIADES, F.G.; SILVA, L.L; ROMACHELLI, J.C.; VARGAS, D.D.T.; BOSCHI, A.O. Sobre engobes e mancha d'água, *Cerâmica Industrial*, v. 7, n. 4, p. 31-39, 2002.

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (2011a). Perspectiva mineral – Avançar e melhorar na organização e modernização do APLs de base mineral. Número 5, outubro – 2011, ano III.

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (2011b). Plano Nacional de Mineração 2030 (PMN – 2030). Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Brasília. Maio/2011.

MODESTO, Claudio Oliveira – IMG - Instituto Maximiliano Gaidzinski Centro de Assessoria Técnica ( CAT ) – Curso de Capacitação e Qualificação de Pessoas ( CCQP ) – Curso de Qualificação Profissional de Nível Avançado em Cerâmica de Revestimentos – Módulo 5 – Esmaltes e Esmaltação – Serra – ES. 2016.

MONTE, MÁRCIA VALÉRIA ROCHA DA CRUZ - Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais – São Paulo 2008.

MONTE, MVC , et al. Avaliação de engobes no aparecimento da mancha de água em revestimentos cerâmicos. 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 24 a 28 de Novembro de 2008, Porto de Galinhas, PE

MOTTA, J.F.N; ZANARDO, A; CABRAL JUNIOR, M. As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos. Cerâmica Industrial, 6 (2) março/abril, 2001

NANDI, VITOR DE SOUZA . Produção de fritas para engobe a partir de resíduos sólidos gerados em estação de tratamento de efluentes de fabricação de revestimentos cerâmicos. Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis 2013.

NAVARRO, Fernandes, Maria, José – El Vidrio. Consejo Superior de Investigaciones Científicas – Instituto de Cerámica y Vidrio. Madrid España, 1985.

NAVARRO, Jose Enrique; MEDALL, Francisco Negre. et al. - Apostila Tecnologia Ceramica, Volume VI.3 – Calculo de Composiciones de Esmaltes pag 872 – Instituto de Tecnologia Cerâmica – Universidad de Valencia, 1994.

NAVARRO, Jose Enrique; MEDALL, Francisco Negre. et al. - Apostila Tecnologia Ceramica, Volume VI.4 – Fritas Cerâmicas pag 884 – Instituto de Tecnologia Cerâmica – Universidad de Valencia, 1994.

NETO, JOSÉ DA SILVA RABELO. Efeitos da substituição iônica por estrôncio na morfologia de cristais de fosfatos de cálcio e no polimorfismo da hidroxiapatita hexagonal e monoclinica. Dissertação Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 2015.

NEVES, ETNEY, et al. Efeito da adição de  $\text{Na}_2\text{O}$  na viscosidade e devitrificação do vidro obtido a partir de cinzas volantes e  $\text{Li}_2\text{O}$ . Labmat - Departamento de Engenharia Mecânica - UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina. Artigo Revista Quimica Nova 21/04/1998.

OLIVEIRA, PEDRO NOVAES DE. esmaltes cerâmicos Disciplina: emc 6101 emc 6101-014 014 – Materiais Vítreos: Vidros, Vitrocerâmicos e Esmaltes Cerâmicos. Universidade Federal de Santa Catarina - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis 2010.

OLIVEIRA DE, ANTONIO PEDRO NOVAES E DACHAMIR HOTZA. Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos -2a edição – Ed. UFSC, 2015.

OLIVEIRA, HELDER J. Esmaltes e Engobes para Monoporosa. Artigo Cerâmica Industrial, 7 (2) Março/Abril, 2002.

OLIVEIRA, HELDER JOSÉ COIMBRA . Evolução da composição de vidrados mates para revestimento de monoporosa e pavimento de grés

porcelânico:substituição do ZnO. Dissertação mestrado. Departamento de Engenharia de Cerâmica e do Vidro - Universidade de Aveiro 2008.

PEDROTI, L. G. et al. Desenvolvimento de Massa Cerâmica para Blocos Queimados e Prensados. *Cerâmica Industrial*, v. 16, p. 25–30, 2011.

PEREIRA ,DAIANE PEREIRA, et al. Reaproveitamento dos resíduos sólidos gerados em ensaios laboratoriais (restos de esmaltes) e fusão industrial. *Revista Ciência e Tecnologia*, v. 19, n. 34, p. 43 - 47, jan./jun. 2016 - ISSN: 2236-6733.

PEREIRA, MANOEL ALFREDO. Determinação de parâmetros da qualidade para a avaliação de recobrimentos superficiais de telhas cerâmicas. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, Area de concentração, Materiais Particulados – UFSC – Florianópolis, SC 2006.

PÉREZ, Enrique Algora. 3. Apuntes De Esmaltes Y Colores Cerámicos. Valencia: Generalitat Valenciana, 1991. 107 p.

PEREZ, Henrique Algora, Galindo, Rafael - Seminario -esmalte y esmaltado. Instituto de Formacion Profesional nº2 – Valencia – España 1994.

PIERRI, J.J. ET AL. Dispersão de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> visando produção de nanocompósitos de ZrO<sub>2</sub> em matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Cerâmica*, v. 51, p. 08-12, 2005.

PIRES, M. et al. Análise das Propriedades Físicas e Mineralógicas da Argila Vinculada a Qualidade e Desempenho Mecânico de Blocos Estruturais Cerâmicos Fabricados no Estado de Mato Grosso. v. 21, n. 4, 2016.

ROCHA, BRUNO RODRIGO. Validação e automação de uma balança termogravimétrica pressurizada . Projeto de Dissertação 2 - Faculdade de Tecnologia – Departamento Engenharia Mecânica , Brasília, 2012.

RODRIGUES, BRUNO CAIO. Estudo da curvatura central das placas cerâmicas para revestimentos: a influência da fusibilidade e coeficiente de expansão térmica da camada de engobe nas curvaturas desenvolvidas durante e após a queima. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos 2017.

SALVADOR, M.D. et al. Recubrimiento ceramicos obtenidos mediante proyeccion termica por plasma atmosferico a partir de polvos reconstituídos nanoestruturados. In: III Congreso Nacional de Pulvimetalurgia, Valencia, junio. p 469-482, 2010.

SANTOS, CLÁUDIA DE SOUZA. A indústria cerâmica em barra bonita (sp) e suas relações com a usina hidrelétrica de bariri: panorama e perspectiva. 2003. Dissertação (mestrado em geociências) – instituto de geociências da universidade estadual de campinas (unicamp). Campinas, 2003.

SILVA, Maria de Fátima Dantas. Pigmentos a base de Xisto retortados impregnados com metais para aplicação em esmalte cerâmico. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal 2017.

SMITH, William F. Structure and properties of engineering alloys. New York: McGraw-Hill series in materials science and engineering, 1993. Ed. 2. 630p.

SOARES, FELIPE MASCARENHAS DOS SANTOS. Síntese e caracterização do aluminato de estrôncio dopado via sol-gel modificado

para aplicação como pigmento cerâmico. Dissertação de Mestrado submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais da Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvan 2016.

TELHABRAS - Sombrio SC – Visto em fevereiro 2019 -  
<https://telhabras.com.br/home>

TENA, M<sup>A</sup> PILAR GÓMEZ. Esmaltes para baldosas cerâmicas preparados con una nueva materia prima borácica. Transformaciones físico-químicas que se desarrollan durante la cocción. Dissertação de Doutorado – Universitat Jaume I de Castelló Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales. Departamento de Ingeniería Química, Castellón, 2013

TIMOSHENKO,S. Analysis of Bi-Metal Thermostats - Journal of the Optical Society of America, v. 11 (3), pp. 233-255, (1925).  
[doi.org/10.1364/JOSA.11.000233](https://doi.org/10.1364/JOSA.11.000233).

TOBAR,RAUL JULIAN REBELO. Reformulação de Esmaltes Cerâmicos apartir de Vidros de CRT. Dissertação Mestrado – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos 2014.

## **APÊNDICE**



APÊNDICE I - FORMULAÇÕES DE ENGOBES: EM PESO PERCENTUAL ( % )

<b>M.P.</b> / <b>Formulações</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>
<b>Frita Branca ( T )</b> $\alpha=60 \times 10^{-7}$ P.F.=1.160°C	50	X	X	X	25	25	X	X	25	25	X	X	X	X
<b>Frita Mate ( T )</b> $\alpha=53 \times 10^{-7}$ P.F.= 1450°C	X	50	X	X	X	X	25	25	X	X	X	X	X	X
<b>Frita Transparente ( T )</b> $\alpha=63 \times 10^{-7}$ P.F.= 1156°C	X	X	X	X	X	X	X	X	25	X	25	X	25	X
<b>Frita Alcalina ( T )</b> $\alpha=65 \times 10^{-7}$ P.F.= 1067°C	X	X	X	X	X	X	X	X	X	25	X	25	X	25
<b>Frita Branca ( O )</b> $\alpha=53 \times 10^{-7}$ P.F.= 1240°C	X	X	50	X	X	X	X	X	X	X	25	25	X	X
<b>Frita Branca ( E )</b> $\alpha=63 \times 10^{-7}$ P.F.= 1110°C	X	X	X	50	X	X	X	X	X	X	X	X	25	25
<b>Quartzo ( # 500 )</b>	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
<b>Zircônio ( # 500 )</b>	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
<b>Caulim ( # 325 )</b>	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>Feldspato Sódico</b>	X	X	X	X	25	X	25	X	X	X	X	X	X	X
<b>Nefelina</b>	X	X	X	X	X	25	X	25	X	X	X	X	X	X

Fonte: Autor (2019)



APÊNDICE II - FORMULAÇÕES DOS VIDRADOS ( ESMALTES ): EM PESO PERCENTURAL ( % )

<b>Formulações</b> M.P.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>Frita Branca ( T )</b> $\alpha=60 \times 10^{-7}$ P.F.=1.160°C	90	85	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
<b>Frita Mate ( T )</b> $\alpha=53 \times 10^{-7}$ P.F.= 1450°C	X	X	90	85	X	X	X	X	X	X	X	X
<b>Frita Transparente ( T )</b> $\alpha=63 \times 10^{-7}$ P.F.= 1156°C	X	X	X	X	90	85	X	X	X	X	X	X
<b>Frita Alcalina ( T )</b> $\alpha=65 \times 10^{-7}$ P.F.= 1067°C	X	X	X	X	X	X	90	85	X	X	X	X
<b>Frita Branca ( O )</b> $\alpha=53 \times 10^{-7}$ P.F.= 1240°C	X	X	X	X	X	X	X	X	90	85	X	X
<b>Frita Branca ( E )</b> $\alpha=63 \times 10^{-7}$ P.F.= 1110°C	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	90	85
<b>Caulim ( # 325 )</b>	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>Quartzo ( # 500 )</b>	X	X	X	2,5	X	5	X	5	X	X	X	X
<b>Zircônio ( # 500 )</b>	X	5	X	2,5	X	X	X	X	X	5	X	5

Fonte: Autor (2019)



## APÊNDICE III – ENSAIO DILATOMÉTRICO DO TIJOLO 1

<b>Code:</b>	00040H	<b>Test type:</b>	Horizontal dilatometer
<b>Description:</b>	Tijolo 1 900C	<b>Min. temperature:</b>	22 °C
<b>Date:</b>	03/05/2017	<b>Max. temperature:</b>	900 °C
		<b>Initial length:</b>	50450 µm

N.	Temp. (°C)	Time	Dilat. (%)	Dilat. (mic.)	Alpha (10 <sup>^7</sup> )	Width (%)	Width (mic.)	Softening
1	97	0:16:40	0,035	17,856	52,039			
2	148	0:26:40	0,060	30,066	50,275			
3	198	0:36:40	0,077	38,762	45,375			
4	249	0:47:00	0,094	47,559	42,098			
5	299	0:57:00	0,119	59,940	43,360			
6	349	1:07:00	0,147	74,152	45,313			
7	399	1:17:00	0,183	92,403	49,404			
8	449	1:27:00	0,222	112,130	52,923			
9	499	1:37:00	0,264	133,374	56,487			
10	549	1:47:00	0,312	157,459	60,319			
11	599	1:57:00	0,386	194,859	68,249			
12	649	2:07:00	0,410	206,708	66,656			
13	699	2:17:00	0,431	217,419	64,748			
14	749	2:27:00	0,446	225,012	62,441			
15	799	2:37:00	0,468	236,258	61,144			
16	849	2:47:00	0,491	247,932	60,204			
17	900	2:57:20	0,512	258,105	59,357			



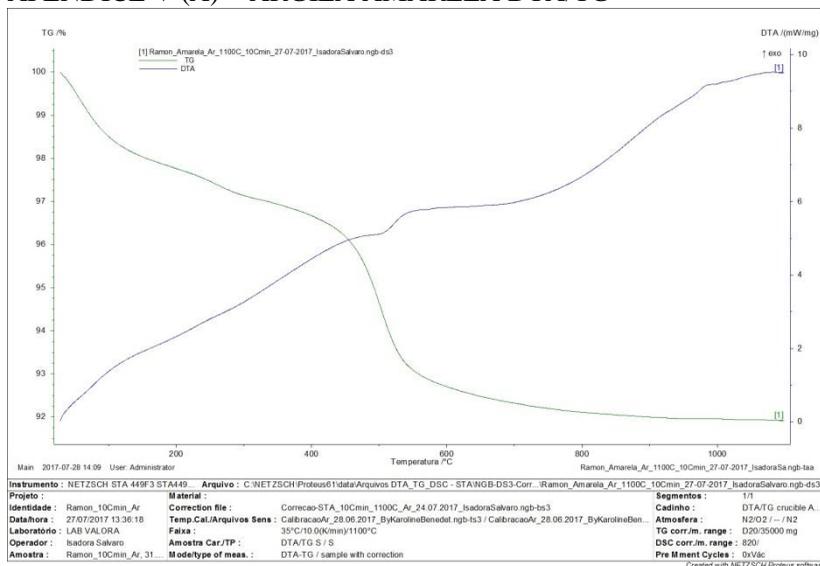
## APÊNDICE IV – ENSAIO DILATOMÉTRICO DO TIJOLO 2

<b>Code:</b>	00041H	<b>Test type:</b>	Horizontal dilatometer
<b>Description:</b>	Tijolo 2 ate 900C	<b>Min. temperature:</b>	23 °C
<b>Date:</b>	04/05/2017	<b>Max. temperature:</b>	901 °C
		<b>Initial length:</b>	52600 µm

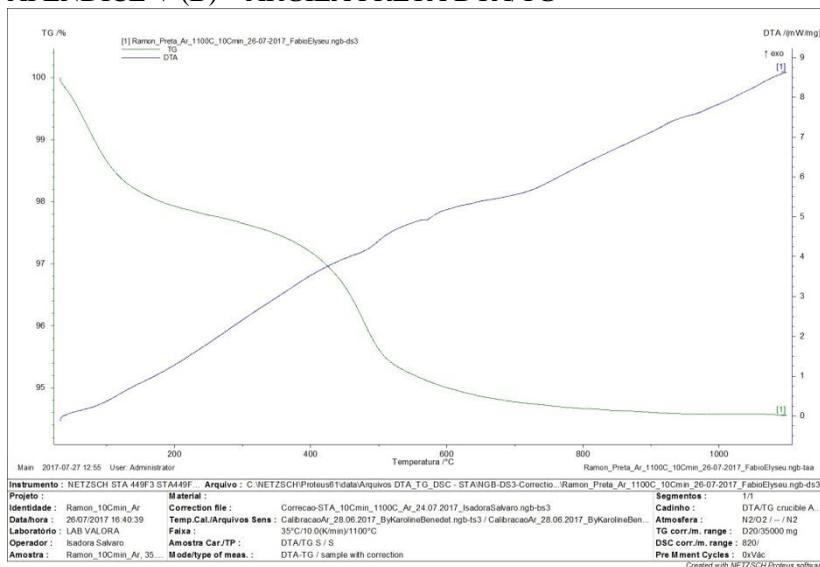
N.	Temp. (°C)	Time	Dilat. (%)	Dilat. (mic.)	Alpha (10 <sup>-7</sup> )	Width (%)	Width (mic.)	Softening
1	182	0:33:20	0,025	12,936	11,638			
2	232	0:43:20	0,043	22,731	18,813			
3	282	0:53:20	0,069	36,045	25,787			
4	332	1:03:20	0,102	53,541	32,982			
5	382	1:13:20	0,137	72,175	38,770			
6	432	1:23:20	0,176	92,756	43,939			
7	482	1:33:20	0,220	115,505	48,804			
8	532	1:43:20	0,267	140,492	53,723			
9	582	1:53:21	0,367	193,140	66,984			
10	632	2:03:20	0,400	210,427	67,462			
11	682	2:13:20	0,420	220,658	65,091			
12	732	2:23:20	0,435	229,066	62,713			
13	783	2:33:40	0,454	238,729	60,751			
14	833	2:43:40	0,473	248,984	59,344			
15	883	2:53:40	0,495	260,561	58,434			



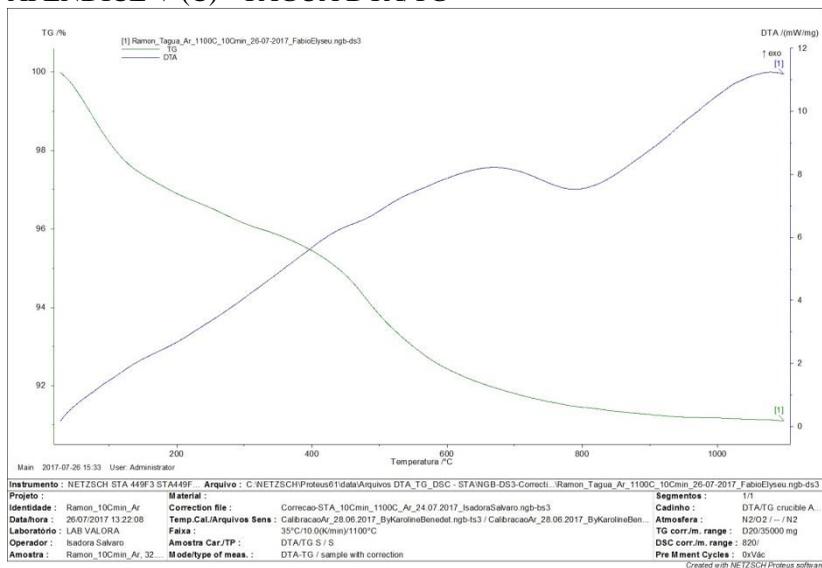
## APÊNDICE V (A) - ARGILA AMARELA DTA/TG



## APÊNDICE V (B) – ARGILA PRETA DTA/TG



## APÊNDICE V (C) - TAGUÁ DTA/TG



## APÊNDICE V (D) – RESÍDUO ELIANE

