

# Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos

**Antonio Pedro Novaes de Oliveira**

*Centro de Tecnologia em Cerâmica - CTC*

*Rua Gal. Lauro Sodré, 300, Cx.P. 3247, Bairro Comerciário - 8802-330 Criciúma - SC*

*Universidade Federal de Santa Catarina*

*Cx.P. 476, Campus Universitário - Trindade, 88040-900 Florianópolis - SC*

**Resumo:** Este artigo apresenta inicialmente, em forma sintética e objetiva, um quadro geral relativo a classificação dos produtos porosos e as suas principais características técnicas e estéticas. Subseqüentemente, enfatiza-se, considerando as matérias-primas comumente empregadas, as tecnologias produtivas e os fatores fundamentais que influenciam no processamento e nas propriedades finais dos produtos de revestimento.

**Palavras-chaves:** *revestimentos cerâmicos, monoporosa, biqueima*

## Introdução

Nos últimos anos, em conseqüência do crescente interesse demonstrado pelo mercado e fabricantes através de novas soluções estéticas propostas em função do desenvolvimento de novas tipologias de esmaltes, grande importância assumiram os produtos porosos de revestimento. Pertencem a este grupo todos os produtos cerâmicos de revestimento que após queima apresentam, entre outras características comuns, absorção de água superior a 10%. Tais produtos cerâmicos encontram emprego geralmente no revestimento de interiores residenciais.

As cerâmicas de revestimento porosas são classificadas, na Europa, pelas normas EN 87. Pertencem mais especificamente ao grupo B III, e são definidas pela norma EN 159. Do ponto de vista comercial existem algumas famílias de produtos cuja as características típicas de produção e emprego serão apresentadas nos próximos tópicos. Do ponto de vista tecnológico, os revestimentos cerâmicos são obtidos por processos de biqueima tradicional, biqueima rápida e monoqueima porosa (monoporosa). A biqueima rápida é uma técnica de queima similar a biqueima tradicional, já que as peças cerâmicas são submetidas a duas queimas distintas. Entretanto, a diferença básica, como veremos mais detalhadamente nos tópicos subsequentes, está na velocidade de queima, nas fritas e esmaltes empregados e no processamento destes. Uma evolução ulterior da biqueima rápida é a monoporosa (embora ambas as técnicas sejam concorrentes). A monoporosa pode ser definida como o procedimento de fabricação de revesti-

mentos cerâmicos porosos através de prensagem a seco e ciclo de monoqueima rápida. A experiência adquirida ao longo dos anos, com relação a esta técnica, demonstrou que o processo de monoqueima rápida, além de ter recoberto um mesmo segmento de mercado, com custos relativamente moderados e com elevado potencial de difusão, permitiu a obtenção de produtos com características químicas, físicas e mecânicas melhores que os tradicionais produtos porosos obtidos com as antigas técnicas de biqueima.

Neste contexto, e considerando a importância das atuais tecnologias de produção de revestimentos cerâmicos, este artigo pretende inicialmente fornecer ao leitor, em modo sintético e objetivo, um quadro geral relativo a classificação dos produtos porosos e suas principais características técnicas e estéticas. Sucessivamente, enfatiza-se, considerando as matérias-primas comumente empregadas, as tecnologias produtivas e os fatores fundamentais que influenciam no processamento e nas propriedades finais dos produtos de revestimento.

## Características dos Produtos

### *Classificação dos Produtos*

Entre a classificação geral das cerâmicas de revestimento estão incluídos produtos obtidos seja pelo processo de biqueima que de monoqueima. Conforme a norma europeia UNI EN 87, as cerâmicas em geral são classificadas em vários grupos os quais por sua vez dependem do método de fabricação e do valor de absorção de água do produto acabado (veja tabela 1).

**Tabela 1.** Classificação e definição dos revestimentos cerâmicos segundo a norma CEN-EN 87.

Absorção de Água - E (%) Peças Cerâmicas Prensadas				
I	IIa	IIb	III	
$E \leq 3$	$3 < E \leq 6$	$6 < E \leq 10$	$E > 10$	
BI				
Não esmaltados	< 1,5	BIIa	BIIb	BIII
Não esmaltados e muito vitrificados	< 0,5			

Como se pode verificar através da análise da tabela 1, os materiais de revestimento pertencem ao grupo B III, isto é, apresentam valores de absorção de água (E) superiores a 10%. Por outro lado, conforme mostra a tabela 2, pode-se verificar uma classificação diversa, embora relacionada também aos valores de absorção de água, segundo as normas ASTM/ANSI A 137.1 (1980). Neste caso, os materiais de revestimento são considerados não vitrificados apresentando valores de absorção de água entre 7 e 18%.

#### Características Técnicas

Em geral, aos materiais de revestimento podem ser atribuídas as seguintes características:

- máxima estabilidade dimensional durante queima, com valores de retração praticamente nulos (inferiores a 1%);
- porosidade compreendida entre 3 e 18% (expressa como absorção de água);
- valores de módulo de ruptura do produto queimado entre 200 e 250 Kgf/cm<sup>2</sup>.

As características acima citadas devem ser consideradas indicativas e como parâmetros de enquadramento do produto sob o perfil mercadológico, para uma dada aplicação. As especificações complementadas pela norma UNI EN 159 grupo B III, conforme mostra a tabela 3, são relativas as características dimensionais, físicas e químicas dos produtos. Na mesma são relacionadas, além dos valores prescritos pelas normas, as características dos materiais comercializados para um confronto realístico.

#### Características Estéticas

**Formatos:** Entre os anos 60 e 70 os formatos produzidos através do processo de queima tradicional eram o 15 x 15 e o 20 x 20 cm. Com o emprego da biqueima rápida e também da monoqueima porosa (monoporosa) as dimensões foram adaptadas a formatos maiores, como 25 x 33, 33 x 45 cm e em alguns casos até mesmo 40 x 60 cm. Os formatos mais difundidos, de qualquer modo, são os 20 x 20, 20 x 25 e 25 x 33 cm, etc. Muito mais moderada, ao contrário, é a produção de grandes formatos que na maioria dos casos são considerados produtos exclusivos. A possi-

**Tabela 2.** Classificação e definição dos revestimentos cerâmicos segundo a norma ASTM-ANSI A 137.1 (1980).

Peças Cerâmicas Prensadas	Absorção de Água - E (%)			
	$E \leq 0,5$	$0,5 < E \leq 3$	$3 < E \leq 7$	$7 < E \leq 18$
Pavimentos	muito vitrificado	vitrificado	semi-vitrificado	não vitrificado
Revestimentos	—	—	semi-vitrificado	não vitrificado

bilidade de realizar grandes formatos é fundamentalmente atribuída a utilização de fornos “monostrato” quando não aos sistemas de automação e movimentação adotados nas novas indústrias cerâmicas de queima rápida.

**Peças cerâmicas especiais:** Um fato importante e de crescente difusão, é a utilização de peças especiais consideradas como elementos de complemento a produção de cerâmicas de revestimento padrão. Estas apresentam relevos obtidos por prensagem e normalmente são vendidas a terceiros que as finalizam através de processo de esmaltação e subsequente decoração e queima (terceira queima). Junto às peças especiais, descritas precedentemente, difundem-se sempre mais, particularmente nos países americanos e asiáticos, a procura por peças especiais (conhecidas como “trim”) com funções de ordem técnica, e utilizadas na oclusão de ângulos externos e internos e para o acabamento do perímetro de superfícies recobertas com peças cerâmicas. Geralmente estas peças são obtidas com prensas de potência limitada e estampas especiais. O processo de queima normalmente empregado é o de biqueima. As peças queimadas (ou abiscoitadas), na maioria dos casos, são revestidas com esmaltes padronizados e atualmente não passam por processo decorativo.

**Aspecto superficial:** A característica superficial base das cerâmicas de revestimento, na maioria dos casos, foi sempre aquela do brilho. Portanto, o aspecto dos esmaltes é geralmente transparente (frita “cristalina”) ou mesmo opaco (fundamentalmente brancos), raramente mates. No período compreendido entre os anos 60 e 70, no caso da queima tradicional, foram utilizadas fritas com alto teor de chumbo, boro e cério para obter efeitos decorativos. O efeito destas superfícies sob o perfil cerâmico era muito particular e interessante, enquanto a resistência à abrasão e aos agentes químicos era baixíssima. Adotando novas formulações químicas e substituindo parcialmente o chumbo por outros fundentes foram obtidas fritas “cristalinas” e esmaltes equivalentes aos precedentes e adequados às novas tecnologias. Nos últimos tempos o fluxo de soluções arquitetônicas das mais diversas, quando não ambientações particulares, tem requerido novas tipologias, caracterizadas por apresentarem um aspecto rústico ou envelhecido. Estes efeitos, em alguns casos, são realçados por particulares estratégias inseridos na própria peça cerâmica. O percen-

**Tabela 3.** Características técnicas de revestimentos porosos segundo a norma EN 159 grupo B III e valores reais relativos a produtos encontrados no mercado.

Características	Norma	Valores prescritos	Valores reais - produtos
Absorção de água	EN 99	> 10%	13-18%
Resistência à flexão	EN 100	$\geq 12 \text{ N/mm}^2$	$> 20 \text{ N/mm}^2$
Resistência à abrasão*	EN 154	Especificada pelo fabricante	Especificada pelo fabricante
Resistência ao gretamento	EN 105	Requerida	Requerida
Expansão térmica linear	EN 103	$\leq 9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$7 - 7,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Resistência a produtos químicos domésticos	EN 122	Classe B (mínimo)	AA/A
Choque térmico	EN 104	Requerida	Requerida
Dureza Mohs	EN 101	> 3 (revestimentos) > 5 (pavimentos)	4 5
Resistência a ácidos e bases	EN 122	Não requerida	Não requerida
Resistência à manchas	EN 122	Classe 2 (mínimo)	2

\* Caso se trate de pavimentos.

**Tabela 4.** Composição química indicativa de matérias-primas empregadas na fabricação de revestimentos cerâmicos (mais especificamente monoporosa).

Matérias-primas	Composição Química (%)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P.F. <sup>1</sup>
A-argilas carbonáticas	55	12	1	0,5	0,1	1	8	1	12
B-argilas gresificáveis	60	15	2	1	0,1	3	1	0,5	6
C-argilas plásticas <sup>2</sup>	55	22	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1	6
D-argilas caulínicas	50	25	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1	0,1	7
E-areias feldspáticas	80	9	2	1	1	1	1	0,5	2
F-quartzo	92	2	0,1	0,1	0,5	1	0,5	0,5	1
G-calcita	2	1	0,5	0,5	0,5	0,5	46	2	40

<sup>1</sup> Perda ao fogo. <sup>2</sup> Argilas plásticas brancas

tual mais elevado da produção, todavia, é sempre atribuído a esmaltes com efeitos brilhantes, enriquecidos com decorações análogas aquelas das pedras naturais tipo mármore.

## Matérias-Primas para Massas de Revestimento

Conforme uma classificação comercial as massas cerâmicas adequadas para a produção de cerâmica de revestimento podem ser distinguidas em vermelhas e brancas (tal aspecto é evidenciado principalmente após a etapa de queima). Em ambos os casos as matérias-primas utilizadas são constituídas por duas tipologias fundamentais:

- matérias-primas argilosas;
- matérias-primas complementares (feldspatos, areias feldspáticas, quartzo e calcitas).

As tabelas 4 e 5 apresentam um quadro típico das características químicas e físicas das matérias-primas fre-

**Tabela 5.** Características físicas (valores médios) de matérias-primas (A - argilas carbonáticas, B - argilas gresificáveis, C - argilas plásticas brancas, D - argilas caulínicas). A composição química e a mesma apresentada na tabela 4.

Características Físicas	Matérias-primas			
	A	B	C	D
Resistência à flexão à verde (Kg/cm <sup>2</sup> )	11	15	20	8
Resistência à flexão à verde (Kg/cm <sup>2</sup> ) (seco)	22	23	30	17
Queima a 1100°C				
Porosidade (%)	10	4	7	17
Retração linear (%)	3	5	4	3
Resistência à flexão (Kg/cm <sup>2</sup> )	210	250	215	100

quentemente utilizadas na formulação de massas seja para biqueima rápida que para monoporosa.

#### *Matérias-primas Plásticas*

**Argilas carbonáticas:** As associações mineralógicas presentes podem ser ilítico-cloríticas e eventualmente ilítico-cauliníticas (esta última em quantidades inferiores). A quantidade de calcita presente na matriz argilosa pode ser variável e alcançar valores muito elevados. Estas argilas contribuem também para conferir plasticidade a massa. Geralmente após queima estas apresentam uma coloração bege-laranja pela presença de minerais ferrosos.

**Argilas plásticas gresificadas (queima vermelha):** São caracterizadas pela ausência quase total de carbonatos. Os minerais argilosos podem ser associados aos tipos ilítico-cloríticos. Têm a função de conferir plasticidade ao sistema e portanto permitem a obtenção de valores interessantes de módulo de ruptura a verde (úmido e seco) e também após queima, já que geralmente dão origem a materiais gresificados.

**Argilas plásticas brancas (tipo ball-clay):** Dão origem a materiais ou produtos de coloração branca. A matriz argilosa é de tipo caulínica, com pouca ilita. A granulometria tendencialmente é fina. Consequentemente, tais argilas apresentam um comportamento plástico muito interessante. Após queima estes materiais evidenciam características de resistência mecânica e porosidade de grande interesse cerâmico.

**Argilas caulínicas (tipo china-clay):** O comportamento pirométrico é geralmente refratário. A modesta plasticidade depende essencialmente da granulometria intrínseca do material. É evidente que o emprego de argilas carbonáticas e/ou gresificáveis é limitado a obtenção de um suporte cerâmico de coloração bege-laranja, enquanto a utilização de argilas de tipo ball-clay e china-clay a suportes brancos.

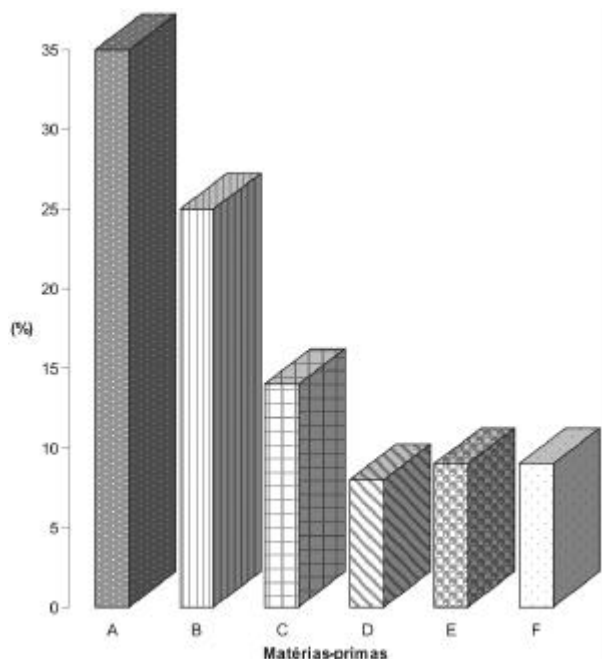
#### *Matérias-primas Complementares*

**Areias feldspáticas, feldspatos e quartzo:** São introduzidas na composição como materiais inertes ou refratários para facilitar a eliminação de compostos voláteis que se desenvolvem durante processo de queima. No caso da utilização de feldspatos é preferível o tipo potássico, porque é menos reativo que o sódico. A utilização de feldspatos contribui também para com a redução do coeficiente de expansão térmica global da massa cerâmica. O quartzo é também uma matéria-prima que fundamentalmente tem a função de ajustar o coeficiente de expansão térmica, o qual aumenta proporcionalmente a quantidade presente (quartzo). A reatividade do quartzo livre com relação aos óxidos presentes na massa é considerada modesta já que a granulometria deste geralmente é grossa e os ciclos de queima são também rápidos.

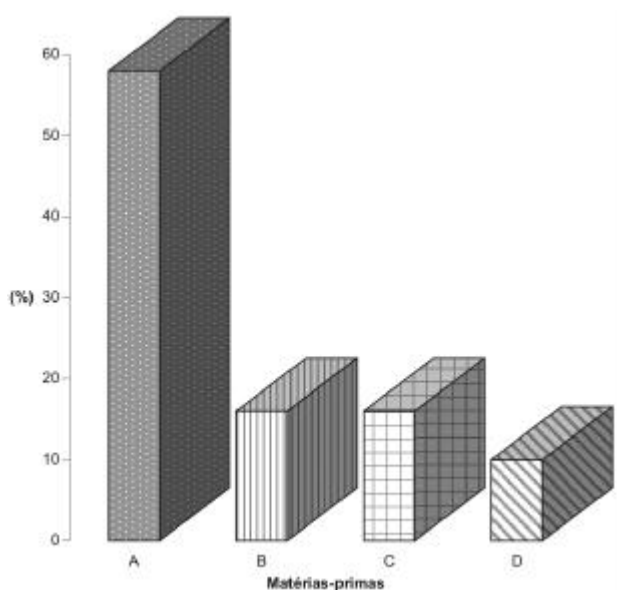
**Calcitas e/ou dolomitas:** São matérias-primas fundamentais nas massas de revestimento. Os percentuais presentes podem variar de 8 a 15%. Particularmente importante é a granulometria natural destas matérias-primas quando não após moagem. De fato, granulometrias muito finas favorecem as reações de síntese com os fragmentos dos materiais argilosos residuais, especialmente a sílica amorfa, tornando possível a formação de novos compostos cristalinos (a temperaturas superiores a 900 °C). Relevante é a cinética de decarbonatação e, portanto, a completa eliminação de gás CO<sub>2</sub>, antes do amolecimento da fase vítrea da superfície esmaltada. A evolução e a finalização das reações de síntese entre sílica, alcalinos terrosos e alumina, assumem ao contrário um papel importante na definição das características físico-mecânicas das peças cerâmicas após queima (resistência mecânica, coeficiente de expansão térmica, etc.). É evidente que as proporções quantitativas entre matérias-primas argilosas, calcita, feldspatos, quartzo são dependentes da natureza mineralógica e granulometria intrínseca das argilas. A título indicativo a figura 1 apresenta três composições de matérias-primas para massas de monoporosa (queima branca e vermelha) e de biqueima rápida (queima vermelha), respectivamente.

#### *Composição Química das Massas*

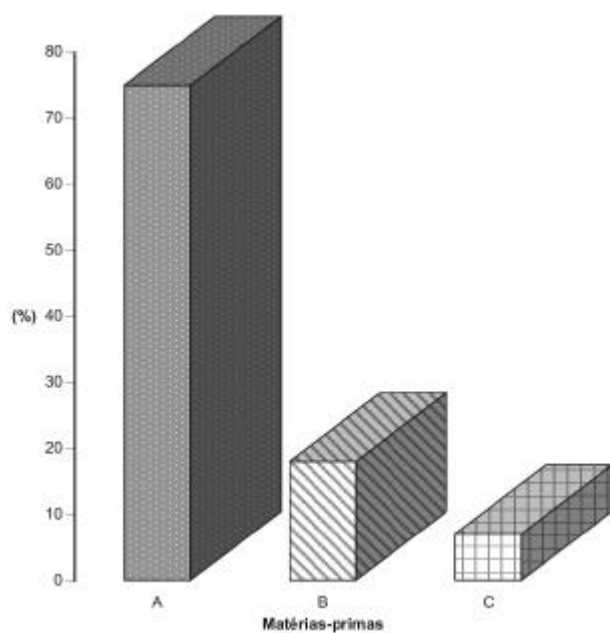
Como já discutido anteriormente, os materiais de revestimento podem ser obtidos através de processos de biqueima ou de monoqueima rápida. Além disso, as composições químicas das massas podem ser formuladas para a fabri-



**Figura 1a.** A - argilas brancas, B - argilas caulínicas, C - areias feldspáticas, D - feldspato, E - quartzo, F - calcita (monoporosa - queima branca).



**Figura 1b.** A - argilas carbonáticas, B - argilas gresificáveis, C - areias feldspáticas, D - feldspato (monoporosa - queima vermelha). Indicação de possíveis composições de matérias-primas para massas de monoqueima (branca e vermelha) e biqueima rápida (vermelha).



**Figura 1c.** A - argilas carbonáticas, B - argilas gresificáveis, C - chamote (biqueima rápida - queima vermelha). Indicação de possíveis composições de matérias-primas para massas de monoqueima (branca e vermelha) e biqueima rápida (vermelha).

cação de produtos que adquirem a coloração branca ou vermelha após queima. As massas que dão origem a produtos de coloração vermelha são compostas predominantemente por argilas mais ou menos carbonáticas com alto teor de ferro. As outras matérias-primas componentes da massa podem ser constituídas por areias feldspáticas, feldspatos e quartzitos e, quando necessário, calcitas e/ou dolomitas. A diferença mais relevante entre as composições brancas e vermelhas consiste na quantidade e tipologia da argila utilizada, enquanto a diferença percentual mais significativa entre as massas biqueimadas e monoqueimadas é que as primeiras podem apresentar teores de calcita e/ou dolomita elevados da ordem de 15 a 18% e em últimos casos, podem ser utilizadas matérias-primas de pureza levemente inferior. A tabela 6 apresenta, a título indicativo, diversas composições químicas de massas para monoqueima e biqueima rápida de queima vermelha e branca.

## Matérias-Primas para Esmaltes e Engobes

Os esmaltes mais frequentemente utilizados para cerâmica de revestimento são aqueles brilhantes, do tipo transparente e opacos (fundamentalmente brancos). Estes esmaltes são formulados a partir de fritas dos mais variados tipos dependendo da técnica de queima a ser empregada, isto é, biqueima tradicional, biqueima rápida ou monoporosa. Junto as fritas, cujo os percentuais utilizados são da ordem de 90 a 95%, são introduzidas na mistura também pequenas quantidades (5 a 10%) de matérias-primas plasti-

**Tabela 6.** Composição química indicativa de algumas massas utilizadas industrialmente na fabricação de revestimentos através das técnicas de monoqueima porosa e biqueima rápida. 1.(queima branca) e 2. (queima vermelha) são composições químicas relativas a massas de monoporosa, 3. (queima branca) e 4. (queima vermelha) referem-se à massas de biqueima rápida.

Óxidos Constituintes	Massas			
	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	65,4	54,8	60,3	59,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,9	16,0	13,4	11,6
K <sub>2</sub> O	0,72	2,40	1,20	2,50
Na <sub>2</sub> O	0,19	1,00	0,25	2,00
CaO	7,00	8,10	9,40	5,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,53	4,90	1,90	4,60
TiO <sub>2</sub>	0,29	0,90	0,57	0,63
MgO	1,30	0,80	0,31	3,10
P. F.	11,7	11,3	12,8	10,4

ficantes como caulins, argilas plásticas, quando não aditivos orgânicos (colas - CMC, PVA, etc.) para ajustar a viscosidade das suspensões (barbotinas) na fase de aplicação e ancoramento ao suporte.

### Biqueima Tradicional

Inicialmente (entre os 60 e 70) os esmaltes para biqueima tradicional eram formulados com fritas contendo altos

teores de chumbo e boro. Gradativamente estes fundentes foram substituídos por outros de tipo alcalino e a base de boro. Os esmaltes opacos tinham a mesma matriz vítrea das “cristalinas”, mais uma certa quantidade (8-12%) de silicato de zircônio ( $ZrSiO_4$ ). A temperatura ou ponto de amolecimento das fritas empregadas era muito baixo (750-850 °C), enquanto a temperatura de queima era da ordem de 950 °C.

### *Biqueima Rápida*

Os esmaltes adequados a esta tecnologia, cujo o ciclo de queima varia entre os 30 e 50 minutos, dispõem de tempos de maturação do vidro ou fase vítrea extremamente curtos (2 a 4 minutos). Em conseqüência, as fritas apresentam pontos de amolecimento a temperaturas moderadas e uma baixa viscosidade durante fusão a máxima temperatura de queima (aproximadamente 1050-1100 °C). Para alcançar estes objetivos, são utilizados na maioria dos casos, fundentes alcalinos a base de boro. Com a finalidade de otimizar ulteriormente os valores de viscosidade aos valores da temperatura máxima de queima as fritas mais atuais apresentam na formulação elevados teores de óxidos de cálcio (CaO) e zinco (ZnO), com uma diminuição principalmente do teor de óxido de sódio.

### *Monoporosa*

A necessidade de se utilizar nas composições de massas para revestimentos minerais carbonáticos úteis como portadores de óxidos de cálcio e magnésio, implicou em drásticos problemas tecnológicos no estudo de esmaltes para monoqueima porosa. As emissões de gases ( $CO_2$ ), atribuídas à utilização de calcita e/ou dolomita, em intervalos de temperaturas entre 750 e 950 °C (correspondentes a zona de maturação dos esmaltes tradicionais) foi um dos problemas maiores para o estudo e resolução deste processo. A exigência de se alcançar temperaturas de amolecimento, para os esmaltes, superiores a 950 °C requereu novas formulações conhecidas como “auto-fundentes”, baseadas em composições eutéicas. Isto foi possível pela diminuição de óxidos como  $B_2O_3$  e  $Na_2O$  e pela introdução de CaO, MgO, ZnO e  $K_2O$  como elementos ativos e capazes de formarem eutéicos a altas temperaturas. Além da temperatura de amolecimento outros fatores também importantes, úteis na definição do perfil térmico de uma frita para monoporosa, são por exemplo: a tensão superficial e a viscosidade a uma dada temperatura. Uma baixa tensão superficial favorece a eliminação de eventuais bolhas de gás, presentes na fase vítrea que formam o esmalte, durante queima. Baixos valores de viscosidade a uma dada temperatura, favorecem ao contrário uma melhor extensão do esmalte, melhorando também a sua molhabilidade quando em contato com o engobe e/ou suporte cerâmico. Um outro fator também importante e que influencia as características de um esmalte, além evidentemente

da reatividade com o engobe e/ou suporte, é o valor do seu coeficiente de expansão térmica. A compatibilidade dilatométrica com o suporte e/ou engobe é um fator indispensável no controle da planaridade das peças cerâmicas.

### *Engobes*

Como engobe se deve entender uma composição mais ou menos vítrea que normalmente é aplicada sobre um suporte cerâmico. A aplicação deste é praticamente indispensável na monoporosa e aconselhado na biqueima. Entre as funções principais do engobe pode-se mencionar:

- inibir eventuais reações entre o esmalte e impurezas cromóforas provenientes da massa;
- ajuste do acordo dilatométrico entre suporte e esmalte;
- diminuição do custo do esmalte aplicado já que a aplicação deste implica em menores quantidades de esmalte depositado.

Os engobes normalmente utilizados para monoporosa e biqueima rápida são constituídos por fritas (30-40%), argilas tipo “ball-clay”, silicato de zircônio, e eventualmente feldspato e quartzo. As funções específicas dos constituintes individuais podem ser resumidas da seguinte forma:

- as fritas contribuem para formar a matriz vítrea;
- as argilas contribuem com as características plásticas necessárias do sistema;
- o silicato de zircônio para realçar o branco (cor);
- o quartzo e o feldspato permitem o controle da fusibilidade da mistura e do coeficiente de expansão térmica.

As características finais de um engobe para monoporosa em geral consistem em:

- ausência de desenvolvimento de uma fase vítrea apreciável até 1000 °C e portanto inércia química até esta temperatura;
- nível de coloração branca elevado;
- impermeabilidade (não manchar) a soluções contendo corantes que possam entrar em contato com o suporte queimado;
- adesão ao suporte queimado e formação de uma camada intermediária entre suporte e esmalte, fortemente desenvolvida.

## **Parâmetros Tecnológicos Fundamentais**

Além da natureza química e das associações mineralógicas das matérias-primas, as características finais de um produto dependem fortemente dos parâmetros tecnológicos adotados durante o processo produtivo. Ao se definir portanto as condições de trabalho de um determinado processo é muito importante avaliar as interações entre os aspectos tecnológicos de natureza físico-química

e os parâmetros de processamento nas várias fases do processo.

### Moagem

A moagem tem por objetivo a cominuição e a homogeneização das matérias-primas. No caso de massas para monoqueima porosa o grau de moagem das matérias-primas, junto a outros fatores de ordem físico-químico, podem influenciar a velocidade de decomposição dos carbonatos durante queima e portanto, condicionar sensivelmente a temperatura em que não se verificam mais emissões de gás ( $\text{CO}_2$ ) provenientes do suporte cerâmico. Ao mesmo tempo o grau de moagem pode condicionar a reatividade entre os vários componentes durante queima e favorecer portanto a formação de novos compostos de modo mais ou menos intenso. Uma reatividade forte favorece a formação de cristais e contribui para melhorar as características mecânicas do material queimado. O gráfico da figura 2 evidencia claramente as variações de resistência à flexão que podem ser verificadas em materiais queimados e obtidos a partir de composições que apresentam valores de resíduo de moagem diferentes. No mesmo gráfico é possível verificar também, o percentual de  $\text{CaCO}_3$  presente no resíduo. Em linhas gerais o resíduo, após moagem, no caso de massas seja de monoporosa que de biqueima é da ordem de 4 a 6% (na peneira de 63 microns - 239 mesh). No caso de massas de queima vermelha, constituídas principalmente por matérias-primas argilosas, tais valores podem diminuir para 3 ou 4%.

### Atomização

Tal processo, em geral, é finalizado com a evaporação parcial da água contida na barbotina concomitantemente com a formação de aglomerados esféricos. A distribuição granulométrica de uma massa para revestimento não é particularmente diferente daquelas atomizadas empregadas na produção de pavimentos (monoqueima), gres porcelanato, etc. A figura 3 apresenta as distribuições granulométricas representativas de massas de monoporosa (M) e biqueima (B). Como se vê, não são verificadas diferenças substanciais entre os dois atomizados. Nota-se em ambos os casos uma forte concentração de partículas, aproximadamente 70 a 80%, na faixa granulométrica compreendida entre 425 e 180 microns.

### Prensagem (compactação)

O objetivo da compactação através da prensagem é obter elevada densidade a verde, porém compatível com os problemas de "coração negro" ou desgaseificação, que podem manifestar-se durante o processo de queima. É óbvio que pressões de compactação diferentes exercidas sobre os pós geram gradientes de densidade aparente nas peças prensadas e, conseqüentemente, levam a uma retração e porosidade diferenciada após queima. No caso de

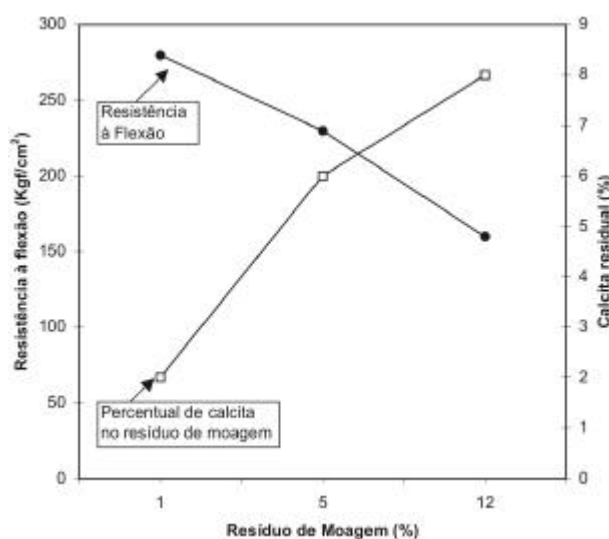


Figura 2. Variação da resistência à flexão após queima e do percentual de calcita presente no resíduo de moagem para diversos resíduos ou graus de moagem.

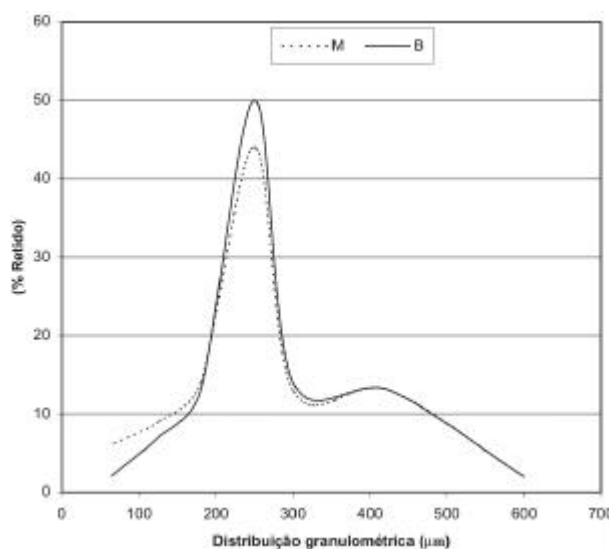


Figura 3. Distribuições granulométricas típicas de massas de monoporosa (M) e biqueima rápida (B).

produtos porosos a variação da densidade aparente a verde não compreende variações substanciais de contração já que os valores de retração para estes produtos são muito baixos (inferior a 1%). Valores de densidade aparente elevados (superiores a  $2,1-2,2 \text{ g/cm}^3$ ) podem dificultar a expulsão dos gases do suporte durante queima e causar portanto problemas de porosidade no esmalte, em conseqüência da formação de bolhas, já que tais gases são, neste caso, expulsos tardiamente quando o esmalte já se encontra fundido e estendido (monoporosa). Ao mesmo tempo, diferenças de densidade aparente na mesma peça cerâmica prensada (em conseqüência de problemas de preenchimento da matriz de compactação) podem levar a retenção de ar e conseqüentemente dar origem a gradientes

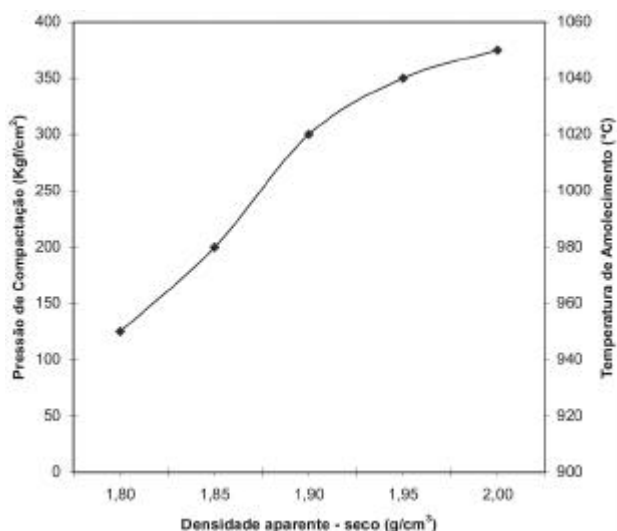
de porosidade que causam problemas de extensão e absorção dos esmaltes aplicados. O gráfico da figura 4 apresenta os valores médios dos parâmetros (pressão, densidade a verde, temperatura) ótimos, os quais as fritas com pontos de amolecimento diferentes não deveriam apresentar problemas decorrentes da descarbonatação. Geralmente a pressão específica de compactação para massas de revestimento é da ordem de 200-250 Kgf/cm<sup>2</sup>; para as massas vermelhas, tendencialmente mais plásticas, a pressão pode ser inferior (até 150 Kgf/cm<sup>2</sup>).

### Secagem

Esta operação é considerada atualmente aparentemente simples, já que os fenômenos físicos que se verificam durante a evaporação de umidade residual da massa (4-7%) são suficientemente evidentes e controláveis. Nesta fase, concomitantemente a evaporação de água residual, verifica-se um aumento de resistência mecânica da peça cerâmica, atribuída a uma densificação causada pelo empacotamento e atração de partículas que aumenta as forças de ligação entre as mesmas. Estes valores deverão ser suficientemente altos no caso da monoqueima. De fato, para suportar as solicitações mecânicas na fase de impressão serigráfica, os valores de resistência à flexão deverão ser superiores a 25 Kgf/cm<sup>2</sup>. Com os ciclos de secagem atualmente utilizados, para evitar problemas de “trincas” e pequenas fissuras localizadas preferencialmente no perímetro (bordas) das peças cerâmicas, é conveniente manter as variações dimensionais (retração) na fase de secagem a valores compreendidos entre 0 e 0,3% no máximo.

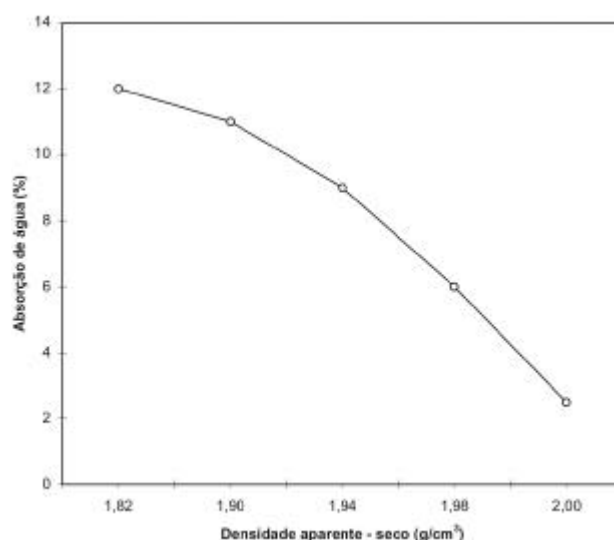
### Queima do suporte (biscoito)

Neste caso as curvas de queima e a temperatura de trabalho dos fornos devem permitir e favorecer a evolução

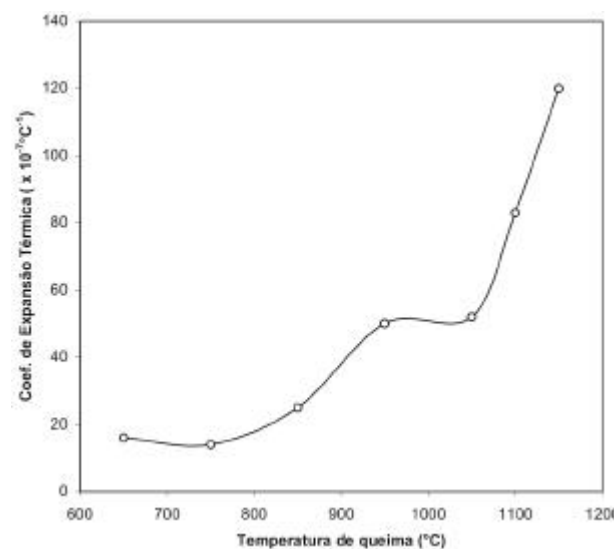


**Figura 4.** Relação entre os intervalos de densidade aparente a seco e pressão de compactação dentro dos quais as fritas com pontos (temperaturas) de amolecimento distintos não deveriam apresentar problemas associados com a descarbonatação.

das reações entre os diversos componentes tal que sejam obtidas as características finais do suporte, as quais são: porosidade, resistência mecânica, coeficiente de expansão térmica, etc. É fácil imaginar, com base nos aspectos até agora apresentados e discutidos que as reações de sinterização de uma massa cerâmica não dependem apenas da natureza físico-química de uma dada massa mas também do grau de moagem, da densidade aparente e da temperatura de queima. No gráfico da figura 5 verifica-se a influência da densidade a verde sobre a porosidade (expressa como absorção de água). O gráfico da figura 6, por outro lado, evidencia a variação dos valores do coeficiente de expansão térmica de amostras queimadas a diferentes tem-



**Figura 5.** Influência da densidade aparente a verde sobre a porosidade (absorção de água) após secagem.



**Figura 6.** Variação do valor do coeficiente de expansão térmica de amostras (suporte cerâmico de queima vermelha) queimadas a diferentes temperaturas.



peraturas. Em ambos os casos (gráficos) os dados referem-se a experiências efetuadas em massas de queima vermelha.

### Esmaltação

No caso de materiais de revestimento as tipologias de produtos mais comercializadas são direcionadas as seguintes famílias de esmaltes contendo fritas brilhantes: “cristalinas” transparentes e brancas lisas opacificadas. Atualmente assiste-se a comercialização de produtos com superfícies diversas, com efeitos rústicos e envelhecidos. Esta tendência, bastante usual no setor de pavimentos, está interessando também o mercado de revestimentos, mesmo se de maneira limitada. Os dispositivos mais frequentemente utilizados para a aplicação de esmaltes de revestimento são os grupos a campana. Estes dispositivos permitem a obtenção de superfícies lisas e especulares através da aplicação de um véu contínuo de esmalte com espessura e velocidade de queda constantes sobre o suporte verde (cru) ou queimado (biscoitados). Atualmente para otimizar a aplicação de esmaltes e para inibir as problemáticas relativas a esmaltação dos suportes crus (monoporosa) tende-se a reduzir ao máximo a quantidade de água na barbotina de esmalte. O comportamento reológico de tais suspensões se distancia daquele ideal para assumir características tendencialmente plásticas e frequentemente tixotrópicas. As características reológicas ótimas de um esmalte padrão tradicional, no caso de aplicação a campana, são: densidade elevada, limite de escoamento ou escorrimento mínimo, viscosidade constante e valores tixotrópicos muito baixos. Na tabela 7 são apresentadas algumas das características anteriormente mencionadas relativas a diferentes suspensões utilizadas industrialmente. Com a finalidade de minimizar as problemáticas relativas ao emprego de esmaltes de altíssima viscosidade, nos últimos tempos os dispositivos a campana tem sido significativamente modificados. Durante a esmaltação de suportes biscoitados se depara com a difusão (migração) de água do esmalte para o suporte dependendo da capilaridade do mesmo. Isto permite a absorção, facilita a aderência ao suporte e condiciona a extensão do esmalte, assim como o seu tempo de secagem. Isto implica na necessidade de controle da velocidade de absorção do biscoito, propriedade que depende da composição de base do suporte, do grau de sinterização ou queima do biscoito, da densidade

**Tabela 7.** Características reológicas típicas de esmaltes e engobes utilizados industrialmente.

Suspensões	viscosidade (CP)	Limite de Esc. (mPa.s)	Tixotropia (Pa/s.cm <sup>3</sup> )
engobe	185	3,5	125
esmalte branco	365	2,5	110
esmalte transparente	325	2,5	45

e viscosidade do próprio esmalte. No caso da esmaltação de monoporosa as variáveis de processo a serem controladas são numerosas e em particular mais restritas se tornaram em consequência das tolerâncias aceitas com relação:

- às características reológicas do esmalte;
- o correto funcionamento dos dispositivos de aplicação;
- às características das peças após secagem (resistência mecânica, umidade residual e temperatura das peças cerâmicas).

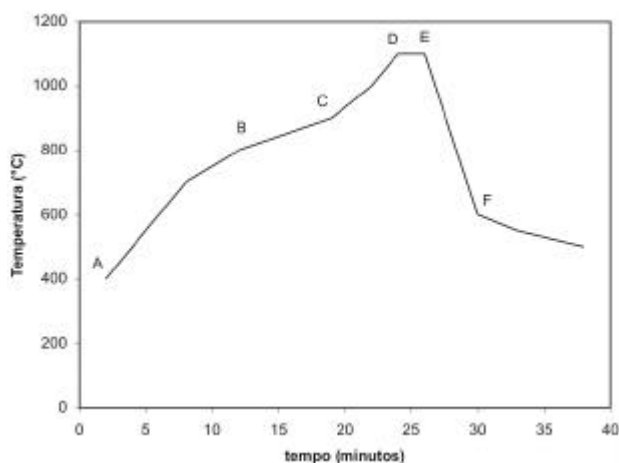
Um outro aspecto particularmente importante é o peneiramento dos esmaltes e a eliminação de partículas ferrosas. Para o peneiramento são empregadas peneiras vibratórias circulares de elevada eficiência. A separação magnética de impurezas cromóforas ferrosas é realizada através de dispositivos magnéticos tais como:

- barras magnéticas cilíndricas;
- em forma de colmeia,
- a rolos.

A eficiência dos dispositivos está relacionada com a quantidade e densidade dos esmaltes.

### Queima - Monoporosa

Este momento da produção é particularmente significativo já que é nesta fase que se desenvolvem todas aquelas reações que determinam as características do produto final. A dinâmica do processo de queima destes produtos merece sempre muita atenção já que a massa (suporte) contem materiais carbonáticos e portanto deve ser compatível com as características do esmalte. De fato, o esmalte deve conter uma frita de composição eutética, evidenciar uma certa refratariedade e portanto apresentar uma discreta permeabilidade aos gases até temperaturas compreendidas entre 950 e 1030 °C, para então fundir-se bruscamente. A estas alturas se evidencia a evolução dos parâmetros tecnológicos, relativos seja a massa que ao esmalte, no contexto de uma curva de queima típica de monoqueima porosa conforme mostra a figura 7. O primeiro trecho (A-B) da curva até 800 °C corresponde a fase de pré-aquecimento do material e a dissociação dos materiais argilosos. No intervalo da curva correspondente ao trecho (B-C) entre os 800 e 900 °C desenvolve-se a decomposição dos carbonatos com a emissão de CO<sub>2</sub>. É importante que neste intervalo térmico o esmalte mantenha uma certa porosidade para favorecer a expulsão dos gases. No intervalo (C-D) da curva entre 900 e 1100 °C desenvolvem-se as reações de síntese entre os óxidos alcalinos terrosos (CaO, MgO) provenientes da decomposição de carbonatos, com fases amorfas residuais. A formação destes novos compostos é de fundamental importância para o ajuste e a definição das características físico-mecânicas do produto. Na zona de máxima temperatura, trecho (D-E), completa-se o processo de sinterização

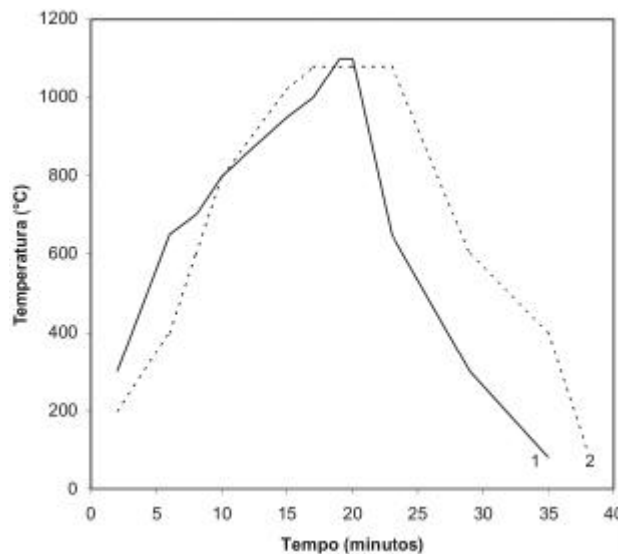


**Figura 7.** Curva de queima indicativa para monoporosa. (A-B) : decomposição dos materiais argilosos, (B-C) : expulsão total dos gases (CO<sub>2</sub>), (C-D) : início de formação de novos compostos, (D-E) : estabilização dos novos compostos cristalinos formados e fusão total do esmalte, (E-F) : resfriamento rápido das peças cerâmicas.

do suporte. Ao mesmo tempo, o esmalte se funde e se estende completamente. O intervalo (E-F) corresponde a fase de resfriamento rápido do esmalte que se estende até 600 °C. Em seguida o resfriamento prossegue lentamente para amenizar ou mesmo equilibrar as tensões atribuídas a transformação do quartzo livre, ainda presente no suporte queimado.

#### *Queima do Esmalte (biqueima rápida)*

No processo de biqueima geralmente são utilizados dois tipos de fritas que genericamente podem ser classificadas como “tipo tradicional” ou de “composição eutética”. A temperatura de queima das primeiras é da ordem de 1020 a 1050 °C, enquanto que para as fritas de tipo eutéticas de 1080 a 1120 °C. Em ambos os casos, todavia, a queima do material requer ajustes e curvas logicamente diferentes daquelas utilizadas no caso da monoporosa. Neste caso, as curvas de queima e as temperaturas de trabalho dos fornos devem permitir a completa “fusão” dos esmaltes e serem adequados às temperaturas de fusão das respectivas fritas. O suporte esmaltado é mantido por alguns minutos a máxima temperatura para favorecer a extensão e o brilho do esmalte. Independentemente do tipo de frita utilizada, após queima, se procede a uma fase de resfriamento rápido até aproximadamente 600 °C. Alcançando tal temperatura o resfriamento prossegue muito lentamente até os 500 °C para evitar tensões atribuídas a transformação do quartzo. Os ciclos de queima adotados oscilam entre 30 e 50 minutos conforme o formato da peça. Na figura 8 são apresentadas as curvas de queima correspondentes ao biscoito (1) e ao esmalte (2). A temperatura de queima, conforme o tipo de frita pode ser considerada da ordem de 1000-1050 °C para aquelas tradicionais e 1080-1100 °C para aquelas eutéticas.



**Figura 8.** Curvas de queimas indicativas, relativas ao biscoito 1 (suporte cerâmico) e esmalte 2 em processo de biqueima rápida.

Os ciclos adotados oscilam entre 30 e 50 minutos dependendo do formato das peças cerâmicas.

## Considerações Finais

A monoqueima porosa e a biqueima rápida, após os primeiros anos de experiência seguramente alcançou qualidades técnicas e estéticas confrontáveis e sem dúvida superiores aquelas de biqueima tradicional. A monoporosa e a biqueima rápida podem atualmente serem consideradas duas tecnologias complementares e somente uma profunda avaliação dos fatores técnicos, econômicos, culturais e ambientais em jogo poderá auxiliar e permitir a definição da planta cerâmica ideal para cada exigência.

Mesmo se os resultados estéticos obtidos possam ser considerados interessantes e impensáveis a 10 anos atrás, a pesquisa, seja técnica que gráfica, permitirá que se alcance resultados ainda mais eloquentes.

O aumento das dimensões dos formatos, de efeitos de superfície sempre mais similares aos mármore naturais, permitirá a estas tipologias de produtos cerâmicos de competir sempre mais com outros materiais naturais, com características técnicas de desempenho otimizadas para uma dada aplicação.

## Referências Bibliográficas

1. A. Fiandri, Tesi di Laurea: “*La Monoporosa nella Produzione di Rivestimenti Ceramici*”. Dipartimento di Chimica, Facoltà di Ingegneria, Università di Modena - Italia (1995).
2. S. Vandini, Tesi di Laurea: “*Impasti per Bicottura Rapida e Monoporosa con Materie prime Nazionali Macinate a Secco*”. Dipartimento di Chimica, Facoltà di Ingegneria, Università di Modena - Italia (1996).

3. *“Dalla Tecnologia alle Macchine ai Forni per la Piastrella SACMI”* - Note tecnologiche sulla fabbricazione delle piastrelle ceramiche, Vol. 1, Italia (1996).
4. F. Genel-Ricciardiello, C. Palmonari, In: *“Manuale dei Materiali per l’Ingegneria”* (pp. 389-424).

McGraw-Hill Publication Libri Italia srl - Milano - Italy (1996).

5. A.P. Novaes de Oliveira. *“Revestimentos Cerâmicos: Fundamentos Tecnológicos”*, Cerâmica Informação (n. 5) agosto/setembro 1999, pg. 29-39.