

## **Coração Negro em Revestimentos Cerâmicos: Principais Causas e Possíveis Soluções**

**Juliano C. Damiani, Fabiana Perez,  
Fábio G. Melchades e Anselmo O. Boschi**

*Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)*

*Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa)*

*Laboratório de Revestimentos Cerâmicos (LaRC)*

*Rod. Washington Luiz, Km 235, 13565-905 São Carlos - SP*

*e-mail: daob@power.ufscar.br*

**Resumo:** O presente trabalho apresenta as principais causas que levam ao surgimento do coração negro assim como as principais variáveis que influenciam o seu desenvolvimento. Com base nessa informação apresenta-se alternativas para cada etapa do processo produtivo que contribuem para a eliminação ou redução da intensidade do coração negro em revestimentos cerâmicos.

**Palavras-chaves:** *coração negro, revestimentos cerâmicos, defeitos*

### **Introdução**

A presença de coração negro em peças cerâmicas é relativamente comum. Muito embora a literatura sobre essa característica seja bastante abundante, praticamente todos os livros de cerâmica se referem a ele e trazem “receitas” para a sua eliminação, a sua ocorrência ainda é muito comum hoje em dia.

Estudos recentes levaram a um melhor entendimento da origem e desenvolvimento do coração negro<sup>1-7</sup>. Com base nesses resultados é possível se identificar todas as alternativas para a eliminação do coração negro sabendo-se exatamente como cada uma delas atua. Dessa forma, o encarregado pelo processo produtivo pode escolher dentre as diversas alternativas aquelas que lhe são mais convenientes.

O objetivo do presente trabalho é apresentar de forma clara e didática o atual entendimento das causas e o desenvolvimento do coração negro em revestimentos cerâmicos, buscando identificar alternativas que permitam eliminar ou reduzir sua incidência.

### **O que é o coração negro?**

Como mostra a Figura 1, o coração negro consiste em uma região escura (geralmente cinza) que se estende, paralelamente à face e próxima a meia altura da espessura,

ao longo da peça. A região escura geralmente desaparece nas proximidades das bordas da peça.

Algumas das principais consequências danosas da presença do coração negro, que justificam os esforços para evitá-lo, são<sup>6</sup>:

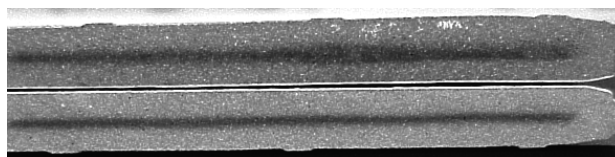
- Inchamento das peças;
- Deformações pirolásticas;
- Deterioração das características técnicas;
- Deterioração das características estéticas.

### **Coração negro: principais causas e seu desenvolvimento**

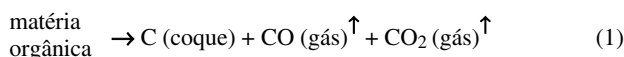
A origem do coração negro está associada à presença de compostos de carbono (matéria orgânica) e óxidos de ferro nas argilas<sup>1-7</sup>.

Resumidamente pode-se dizer que as principais reações responsáveis pelo desenvolvimento do coração negro são:

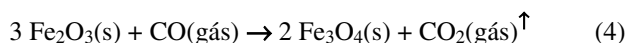
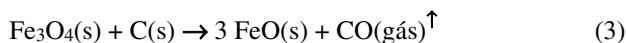
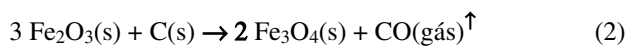
- A matéria orgânica sofre uma carbonização ou pirólise, catalizadas pelo silicato de alumínio também presente nos argilominerais, e se transforma em coque (C).



**Figura 1.** Revestimento apresentando coração negro.



- As elevadas capacidades redutoras do C e CO, produzidos pela reação acima, provocam a redução do ferro também presente nas argilas.



O ferro reduzido ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{FeO}$ ) apresenta coloração mais escura e é mais fundente do que no seu estado oxidado. Assim sendo, a fusibilidade da massa na região em que o ferro está reduzido (coração negro) é maior do que no restante da peça e isso dificulta a saída dos gases liberados pelas reações apresentadas acima.

## Desenvolvimento das Características Danosas

Com base nessas informações pode-se explicar a origem dos efeitos danosos do coração negro, apresentados anteriormente.

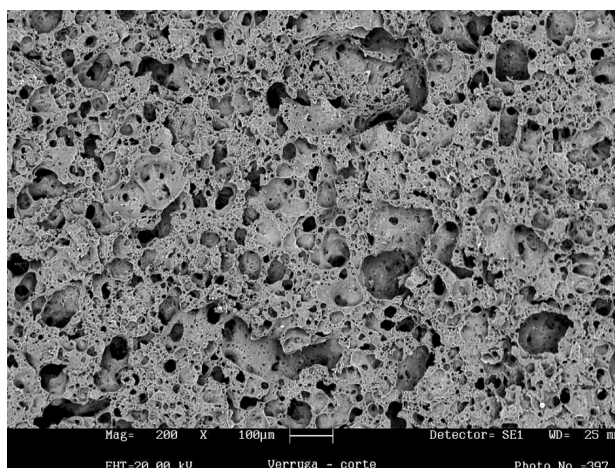
**Inchamento da peça cerâmica:** Em produtos vitrificados ou de média porosidade (absorção de água menor que 10%), a formação do coração negro pode causar grandes inchamentos. O inchamento é uma consequência da liberação de CO e  $\text{CO}_2$ , resultantes da redução dos óxidos de ferro e da sílica pelo carbono, a temperaturas relativamente elevadas, quando a permeabilidade da peça já foi bastante reduzida, dificultando a saída dos gases.

Quando essa condição se estabelece e a temperatura continua aumentando: a) a reação que dá origem aos gases prossegue e produz um volume cada vez maior de gases; b) os gases aprisionados tendem a se expandir, devido ao aumento do volume e da temperatura e aumentam a pressão exercida sobre as paredes que os contém, no interior da peça; c) uma fração cada vez maior da massa, no local, se funde e se transforma em líquido; d) a viscosidade da fase líquida diminui com a elevação da temperatura.

Portanto, o inchamento observado se deve ao aumento da pressão interna associada à maior tendência à deformação pirolástica. A Figura 2 mostra o tipo de estrutura encontrada na região.

**Deformações pirolásticas:** Na região da peça em que o coração negro é formado, o volume de fase líquida é maior e sua viscosidade é menor do que no restante da peça. Por isso, as peças em que o volume do coração negro é considerável apresentam maior tendência a se deformar durante a queima devido a deformação pirolástica.

**Deterioração das características técnicas:** O desprendimento de CO,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  durante a queima criam grandes



**Figura 2.** Estrutura de região que sofreu o inchamento resultante do coração negro vista ao microscópio eletrônico de varredura (MEV).

quantidades de “vazios” no interior da peça, se sua permeabilidade não permitir a saída dos gases. Esses “vazios”, por sua vez, podem comprometer as propriedades mecânicas da peça.

**Deterioração das características estéticas da peça:** Se os gases produzidos pelas reações mencionadas anteriormente conseguirem chegar à superfície esmaltada poderão comprometer a qualidade do esmalte. Por outro lado, a presença do coração negro pode levar à alteração da cor da superfície do suporte e provocar variações de tonalidade da superfície esmaltada além de afetar a cor característica dos suportes.

## Efeitos de Algumas Variáveis sobre o Desenvolvimento do Coração Negro

### Escolha das matérias-primas

Em vista do exposto acima pode-se concluir que quanto maiores forem as concentrações de Fe e C nas matérias-primas mais intenso será o desenvolvimento do coração negro.

As argilas com baixos teores de Fe são consideravelmente mais caras que as com teores elevados. Assim sendo, via de regra a substituição de argilas vermelhas, com elevados teores de Fe, por argilas mais claras, com baixos teores de Fe, implicam em uma indesejável elevação dos custos de produção.

Uma outra alternativa seria a utilização de argilas com baixos teores de matéria orgânica. Barba e outros<sup>6</sup> recomenda a utilização de argilas com teores de carbono de 0,5 e 0,1% (em peso) para revestimentos de massa branca e vermelha, respectivamente. Cabe salientar, entretanto, que os autores deixam claro que esses limites dependem das condições de compactação e queima e, no caso, foram estabelecidos tendo em vista as condições empregadas atualmente na Espanha. Nos casos em que a densidade do compacto cru é maior e/ou o ciclo de queima é mais rápido, esses valores deveriam ser ainda menores.

### Densidade do compacto prensado

A densidade do compacto prensado é de grande importância pois influencia fortemente a resistência mecânica a seco, a retração linear de queima e a absorção de água. Portanto, sob o ponto de vista dessas características é desejável se trabalhar com densidades as mais elevadas possíveis. Por outro lado, entretanto, quando se analisa a reação<sup>1</sup>, apresentada acima, pode-se perceber que as proporções entre os produtos (C, CO e CO<sub>2</sub>) dependem da concentração de oxigênio (pressão parcial de O<sub>2</sub>) na atmosfera em que se dá a reação, ou seja, quanto maior a concentração de O<sub>2</sub>, maior será o teor de CO<sub>2</sub> e menores os teores de C e CO. Entretanto, para que o coração negro se desenvolva é necessário que o ferro seja reduzido e para isso é necessária a presença de C e CO em concentrações relativamente elevadas. Assim sendo, se o oxigênio presente na atmosfera do forno conseguir permear a estrutura porosa da peça e chegar até o local da reação praticamente toda a matéria orgânica presente na argila será transformada em CO<sub>2</sub>, a redução do ferro não ocorrerá e portanto não haverá a formação do coração negro.

A facilidade ou dificuldade para que o oxigênio da atmosfera do forno possa chegar até o interior da peça sendo queimada depende da permeabilidade da estrutura porosa do compacto. A permeabilidade, por sua vez, depende da densidade aparente do compacto de modo que, quanto maior a densidade da peça prensada, menor a permeabilidade do compacto. Portanto, para uma mesma massa que apresenta tendência à formação do coração negro, quanto maior a densidade do compacto, maior será a área da peça que tomada pelo coração negro (Figura 3).

Portanto, nos casos em que a massa apresenta tendência ao desenvolvimento do coração negro, deve-se procurar trabalhar com densidades as mais baixas possíveis desde que a resistência mecânica a verde, retração linear de queima e absorção de água fiquem dentro de valores aceitáveis.

A densidade aparente do compacto depende da compactidade e da umidade da massa além das condições de prensagem. Portanto pode-se controlar as características da estrutura porosa, e conseqüentemente a sua permeabilidade, através do ajuste dessas variáveis. A compactidade, capacidade de aumentar a densidade aparente quando submetida a uma pressão de compactação, da massa é fortemente influenciada pela distribuição de tamanho das partículas. Portanto, pode-se alterar a permeabilidade do compacto prensado através do ajuste da razão plásticos/não plásticos e o controle das condições de moagem.

As massas processadas por via seca geralmente compactam menos do que as processadas por via úmida. Por isso, de um modo geral, a incidência de coração negro em produtos produzidos por via seca é consideravelmente menor do que na via úmida. Entretanto, na via seca as

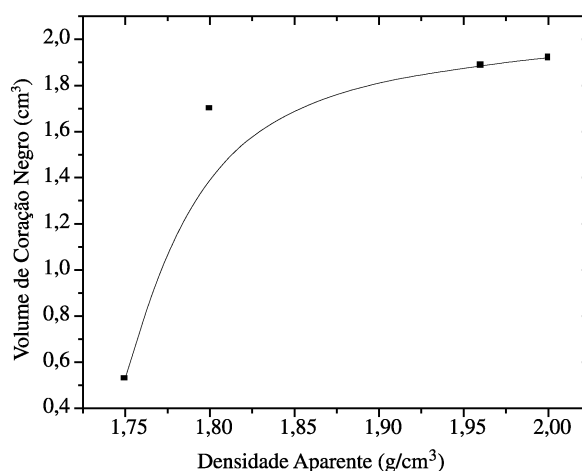


Figura 3. Efeito da densidade aparente do compacto prensado sobre a área de coração negro.

massas são mais fundentes e os ciclos de queima consideravelmente mais rápidos que na via úmida, o que pode levar ao desenvolvimento do coração negro.

### Queima

As condições de queima também afetam fortemente a formação do coração negro. Nos casos em que a massa apresenta tendência à formação do coração negro deve-se procurar um ciclo de queima que possibilite a oxidação de toda a matéria orgânica antes que a absorção de água diminua e dificulte a entrada de oxigênio e a saída do CO e CO<sub>2</sub>, na peça.

A oxidação da matéria orgânica se dá entre 200 e 500 °C. Portanto, na medida do possível, deve-se projetar o ciclo de queima de modo a assegurar a completa oxidação da matéria orgânica prolongando-se o estágio de pré-aquecimento. Nos casos de ciclos muito rápidos e/ou fornos muito curtos, a tendência ao aparecimento do coração negro se acentua.

No que se refere a queima cabe ainda ressaltar as diferenças de temperatura encontradas entre o centro e a superfície das peças que pode chegar a valores da ordem de 40 °C nesse intervalo de temperatura<sup>8</sup>.

### Espessura da peça

A espessura da peça determina a distância que o oxigênio tem de percorrer para produzir a oxidação da matéria orgânica situada no centro da peça. Assim sendo, quando maior for a espessura da peça, maior será a tendência a formação do coração negro (Figura 4).

Cabe lembrar ainda que a espessura da peça também influencia fortemente o gradiente térmico. Quanto maior a espessura da peça maior a diferença de temperatura entre a superfície e o centro da peça<sup>8</sup>.

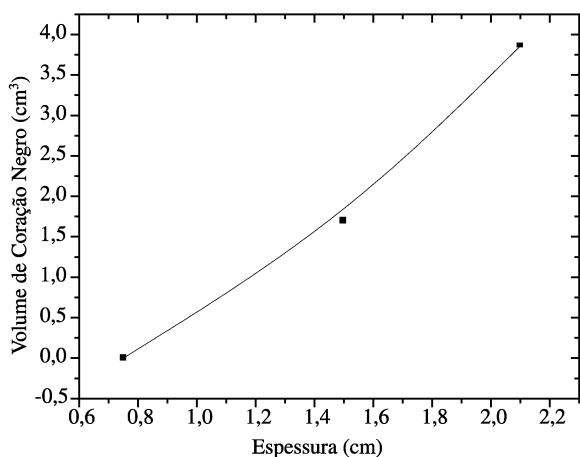


Figura 4. Efeito da espessura da peça sobre a área de coração negro.

### Método Para a Avaliação da Tendência à Formação do Coração Negro

O método apresentado é baseado no “Manual para el control de alcalidad de materias primas arcillosas” do Instituto de Tecnología Cerámica<sup>7</sup>.

- Prepara-se corpos de provas de aproximadamente e 2 cm de espessura, confeccionados com 5,5% de umidade (base seca) e prensados a 600 Kgf/cm<sup>2</sup>.
- Seca-se os corpos de provas em estufa a 110 °C por 24 horas.
- Queima-se os corpos de provas em uma mufla de laboratório, para ciclos rápidos, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 25 °C/min. até 1100 °C.
- Resfria-se as amostras no interior do forno com ventilação forçada (~75 °C/min).
- Corta-se o corpo de prova no sentido transversa.
- Avalia-se a área da seção transversal tomada pelo coração negro em relação a uma amostra de argila padrão.

Uma variante dessa metodologia, que foi utilizada para a obtenção dos resultados apresentados nas Figuras 3 e 4, é o empilhamento de três corpos de provas de cada argila durante a queima. Dessa forma dificulta-se ainda mais o acesso do oxigênio ao corpo de provas situado no meio. Nesse caso a avaliação da área ocupada pelo coração negro é realizada somente nos corpos de provas centrais.

É importante observar que o mesmo teste queimado em forno de produção só pode ser comparado ao padrão pois as condições de operação do forno variam consideravelmente e podem comprometer a comparabilidade dos resultados de amostras ensaiadas separadamente.

### Conclusões

Para finalizar, com base nas considerações acima, apresenta-se uma série de sugestões para cada uma das etapas

do processo de fabricação com o objetivo de eliminar (ou reduzir) a incidência e a intensidade do coração negro.

#### Massa

- Eliminar da composição, ou utilizar teores reduzidos, de argilas que contenham elevados teores de matéria orgânica e compostos de ferro;
- Utilizando-se argilas ricas em matéria orgânica, aumentar a participação de matérias-primas não-plásticas (quartzo, feldspato, calcita,...) para aumentar a permeabilidade do compacto verde;
- Em casos extremos, introduzir sais que apresentem decomposição em baixas temperaturas (cloreto de cálcio, hidróxido de amônio,...) em teores controlados para aumentar a permeabilidade da peça no início da queima.

#### Moagem

- Ajustar as condições de operação do moinho (carga de bolas, tempo de moagem,...) para assegurar a obtenção de uma distribuição de tamanho de partículas o mais estreita possível;
- Aumentar a % de resíduo da massa, através da redução do tempo de moagem, para aumentar a permeabilidade do compacto verde.

#### Prensagem

- Evitar a utilização de pressões de compactação demasiadamente elevadas, que conferem alta densidade aparente às peças e reduzem sua permeabilidade.

#### Secagem

- Ajustar o ciclo de secagem (tempo, temperatura e circulação de ar) de tal maneira a garantir um baixo teor de umidade residual (inferior a 1,5%) que permita a utilização de altas temperaturas na entrada do forno.

#### Esmaltação:

- Utilizar esmaltes de alto ponto de amolecimento, como os esmaltes de monoporosa, que permitem a entrada de oxigênio e a saída dos gases resultantes da decomposição da matéria orgânica, durante um maior intervalo de temperaturas no pré-aquecimento do forno.
- Dentre os esmaltes de alto ponto de amolecimento, dar preferência àqueles de mais baixa viscosidade e tensão superficial após o amolecimento, pois estas características favorecem a eliminação das eventuais bolhas presentes na camada de esmalte e ainda permitem o alisamento da superfície após sua eliminação.

#### Queima

- Respeitando os limites do forno, aumentar a temperatura na entrada do mesmo e introduzir um patamar de

degaseificação no intervalo de temperaturas compreendido entre 700 e 850 °C;

- Regular os queimadores para conferir uma atmosfera oxidante na zona de pré-aquecimento, para favorecer a oxidação dos compostos orgânicos. Em casos extremos, injetar oxigênio diretamente na atmosfera do forno para viabilizar e acelerar as reações de oxidação<sup>9</sup>;
- Trabalhando-se com esmaltes de baixo ponto de amolecimento e baixa viscosidade, aumentar a temperatura da rampa inferior de aquecimento em detrimento da rampa superior, para acelerar a decomposição da matéria orgânica presente na massa e retardar o amolecimento do esmalte;
- Aumentar ao máximo o ciclo total de queima, com maior ênfase no pré-aquecimento, dentro das limitações de custo e produção.

### Referências Bibliográficas

1. Beltran, V.; Blasco, A.; Escardino, A.; Negre, F. – “Formation of black core during the firing of floor and wall tiles” – *Interceram* n 3, p. 15, 1988.
2. Negre, F.; Barba, A.; Amorós, J.L.; Escardino, A. – “Oxidation of black core during the firing of of ceramic ware – 2. Process kinetics” – *Br. Ceram. Trans. J.*, 91, p. 5, 1992.
3. Barba, A.; Negre, F.; Orts, M.J.; Escardino, A. – “Oxidation of black core during the firing of of ceramic ware – 3. Influence of the thikness of the piece and the composition of the black core” - *Br. Ceram. Trans. J.*, 91, p. 36, 1992.
4. Escardino, A.; Barba, A.; Blasco, A.; Negre, F. – “Oxidation of black core during the firing of of ceramic ware – 4. Relationship between effective diffusivity of oxygen through oxidised layer and properties characterizing its porous structure” - *Br. Ceram. Trans. J.*, 94, p. 103, 1995.
5. Albero, J.L.A.; Porcar, V.B.; Fuentes, A.B.; Navarro, J.E.E.; Benloch, A.E.; Medall, F.N.- “Defectos de fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos” – Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, Espanha.
6. Barba, A.; Beltran, V.; Feliu, C.; Garcia, J.; Gines, F.; Sanchez, E.; Sanz, V. – *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas* – Instituto de Tecnología Cerámica.
7. Amorós, J.L.; Sanchez, E.; Garcia-Ten, J.; Sanz, V.; Monzó, M. – “Manual para el control de la calidad de materias primas arcillosas” – Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, Espanha, 1998.
8. Mechiades, F.G.; Silva, L.L.; Quinteiro, E.; Albers, A.P.; Baldo, J.B.; Boschi, A.O. – “Alternativas para eliminar (ou reduzir) os furos no esmalte causados por partículas de calcário em revestimentos fabricados por via seca” – *Ceram. Industrial*, 6 (1), p. 7, 2001.
9. Cava, S.; Longo, E.; Paskocimas, C.A.; Varela, J.A.; Tasca, A.; Mendonça, T. Herter, C.G.; Barbosa Jr., J.C. – “Influência da cinética de oxidação no controle da atmosfera de fornos de revestimentos cerâmicos” – *Cerâmica*, 46 (298), p. 56, 2000.