

Estudo dos Esmaltes Cerâmicos e Engobes

Sebastião Pracidelli*

Rua José Benediti, 150, Bairro Santo Antônio, São Caetano do Sul, CEP: 09531-000

*e-mail: spracidelli@uol.com.br

Resumo: Este artigo tem como finalidade apresentar os conceitos fundamentais de esmaltes cerâmicos, abordando desde os óxidos constituintes dos vidrados, passando pelas propriedades mecânicas, ópticas e químicas, considerando o acordo massa-esmalte e os controles de preparação, aplicação e queima dos esmaltes cerâmicos. Na segunda parte, este artigo aborda o mecanismo de coloração dos vidrados com a utilização de corantes e pigmentos cerâmicos, e também apresenta os conceitos fundamentais de engobe, desde as matérias-primas utilizadas até os defeitos que podem ocorrer e os efeitos na preparação, tais como efeitos de aplicação e de queima. A parte final deste artigo trata sobre a formulação de esmaltes cerâmicos e engobes.

Palavras-chave: esmaltes cerâmicos, engobe, formulação.

1. Introdução ao Estudo dos Esmaltes Cerâmicos

Definem-se vidros e esmaltes como sendo líquidos de altíssima viscosidade sub-resfriados. Na temperatura ambiente eles têm aparência de sólidos, devido a sua rigidez mecânica, dada pela sua elevada viscosidade. Neste caso não podem ser considerados sólidos, já que possuem sua estrutura amorfa, carecendo portanto de uma estrutura cristalina, que caracteriza e define o estado sólido.

Do ponto de vista mecânico, os esmaltes assemelham-se aos sólidos, mas se considerada sua estrutura, atendem aos líquidos.

Tendo em vista a estrutura amorfa e o processo de obtenção, pode-se defini-los como “corpos amorfos obtidos de uma massa fundida”.

Resumindo: os esmaltes são obtidos por fusão de determinadas substâncias capazes de formar vidro, seguida do resfriamento, ou seja, passa-se de uma estrutura cristalina para uma amorfa, ou mistura das duas fases.

2. Diferenças entre Cristal e Vidrado

A diferença entre ambos está na sua estrutura.

- **Cristal:** na estrutura cristalina as celas elementares são dispostas no espaço em ordem geométrica, formando uma rede perfeitamente definida. Os constituintes da rede estão distribuídos no espaço (três direções) em módulos repetidos.
- **Vidrado:** tem estrutura reticular ao acaso, sem nenhuma ordem. Nele só se encontra uma unidade ordenada, que é a cela elementar (tetraedro Si-O). Os constituintes de um vidrado acham-se irregularmente dispostos no espaço, formando uma estrutura mais ou menos distorcida, porque nas condições de resfriamento de sua formação, as celas unitárias não se reordenaram com regularidade geométrica de um cristal.

Os vidrados estão formados com as mesmas unidades estruturais que os sólidos cristalinos de composição idêntica, embora a diferença se radica na diferente distribuição destas no espaço.

- **Cristais:** estrutura cristalina ordenada.
- **Vidrados:** estrutura amorfa desordenada.

3. Fusão dos Vidrados (Esmaltes)

Os vidrados carecem de um ponto de fusão determinado, o que os diferencia dos sólidos cristalinos. Isto se deve às quantidades variáveis de energia requeridas para romper os diferentes tipos de enlace (ligação) que formam a rede.

Os sólidos cristalinos têm ponto de fusão determinado (propriedade física do sólido); nos vidrados temos intervalo de amolecimento, isto é, aumentando-se a temperatura vão se rompendo ou enfraquecendo os enlaces progressivamente.

4. Constituição dos Vidrados (Esmaltes)

Combinação de vários óxidos (química).

Formados por:

- uma estrutura vítrea: unidades estruturais que não se repetem a distâncias regulares. Unidade básica: tetraedro: Si-O ou triangular: B-O Formadores de rede.
- elementos modificadores de rede, que ocupam os interstícios da rede enfraquecendo os enlaces, diminuindo a energia de rompimento. Propriedades afetadas: fusibilidade, dureza, estabilidade da rede, etc.
- elementos estabilizadores da rede: evitam que o estado amorfo passe para o estado cristalino, isto é, dá estabilidade a estrutura amorfa, evitando-se devitrificação (R_2O_3).

5. Propriedades dos Vidrados (Esmaltes)

As propriedades dependem da composição química, das condições de aplicação e dos fatores pertinentes ao processo (temperatura de maturação, ciclo de queima, atmosfera do forno, etc).

Propriedades desejáveis nos vidrados:

- propriedades físico-químicas: afetam diretamente ao uso que se deve dar ao produto acabado e as variáveis relacionadas com o processo de fabricação. São elas: impermeabilidade, resistência ao desgaste e risco, resistência aos agentes químicos, resistência a manchas, resistência mecânica e térmicas, etc;
- propriedades na aplicação: com relação ao processo: viscosidade do material fundido, fusibilidade entre os limites de temperatura estabelecidos, homogeneidade na superfície (tensão superficial adequada), granulometria, reologia da suspensão, etc;
- propriedades estéticas: propriedades que condicionam o resultado estético do produto acabado: brilho, opacidade, transparência, cor, textura.

Logicamente a seleção de matérias-primas é feita de acordo com as propriedades desejadas do produto acabado e compatível com as diversas etapas do processo de fabricação.

6. Propriedades dos Vidrados na Fusão

Os vidrados na fusão apresentam uma ou mais fases líquidas e em vários casos apresentam fases gasosas e cristalinas em suspensão.

Portanto, comportam-se como líquido viscoso na temperatura de maturação.

Propriedades na fusão:

- Capacidade de cristalização;
- Tensão superficial; e
- Viscosidade do fundido.

Os vidrados fundidos podem cristalizar-se em certos intervalos de temperatura e sob certas condições. A cristalização consiste na formação de estruturas cristalinas (estruturas ordenadas no meio de uma estrutura amorfa – desordenada).

Esta cristalização ocorre em duas etapas:

- a) Formação de núcleos ou centros de cristalização; e
- b) Crescimento dos cristais.

Está determinada pelo número de centros de cristalização e pela velocidade de crescimento dos cristais. A capacidade de cristalização depende de certos fatores:

- Condições de resfriamento;
- Viscosidade do fundido;
- Tensão superficial; e
- Composição química do esmalte.

Ciclos de resfriamento longos, portanto, baixas velocidades de resfriamento favorecem a obtenção de vidrados cristalizados. A viscosidade e a tensão superficial influenciam bastante na cristalização, devendo estas ser baixas. A composição química do vidro também tem papel importante; como sabemos a alumina inibe a formação de estruturas cristalinas. Portanto, quanto mais simples for a composição de um vidro, maior é sua tendência à devitrificação.

Tensão superficial: trata-se da tensão na superfície dos líquidos, devido à atração que sofrem as moléculas superficiais por parte do restante das moléculas. Portanto, a tensão superficial é a força que se exerce na superfície dos líquidos por unidade de comprimento (din/cm).

A tensão superficial tem papel importante nos vidrados fundidos, a fim de se obterem superfícies lisas e brilhantes, isentas de defeitos. É uma propriedade a ser controlada nas fritas destinadas aos esmaltes para monoporosa. Tem influência na molhabilidade do esmalte ao suporte, isto é, no poder de cobertura. A tensão superficial baixa facilita o nivelamento dos furos, devido à desgasificação.

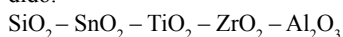
Influe nas seguintes características dos esmaltes:

- torna a superfície lisa e brilhante;
- quando alta, impede a formação de grandes bolhas, devido à desgasificação do suporte/vidrado;
- tensão superficial inferior a 300 din/cm, as crateras devido às bolhas superficiais se fecham com facilidade;
- tensão superficial alta impede a formação de camada intermediária entre suporte e vidro fundido; e
- tensão superficial muito elevada dá problemas de repelência no vidro.

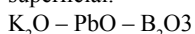
A tensão superficial depende da temperatura e da atmosfera do forno: diminui com o aumento da temperatura e aumenta com a atmosfera redutora.

Classificação dos óxidos, segundo sua ação na tensão superficial:

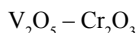
- a) **Tensoativos:** aumentam a tensão superficial do vidro fundido.



- b) **Intermediários:** diminuem extraordinariamente a tensão superficial.



- c) **Não tensoativos:** diminuem a tensão superficial.



Os alcalinos e alcalinos terrosos diminuem a tensão superficial, nesta ordem:



7. Viscosidade do Vidrado Fundido

A viscosidade de um vidro fundido é definida como sendo a força necessária para deslizar duas superfícies paralelas a uma dada distância e uma velocidade determinada:

$$F = \mu \times A \times (V/X) \quad (1)$$

onde: F = força em dina; μ = viscosidade: poise = $\text{din} \times \text{seg} \cdot \text{cm}^{-2}$; A = superfície das duas camadas; V = velocidade entre as duas superfícies; e X = distância entre as duas superfícies.

A viscosidade influi na reatividade do esmalte com o suporte e na eliminação de bolhas gasosas oclusas no suporte e no vidro durante a queima. Controla a uniformidade da camada do vidro e influencia na formação de cristais. Depende da temperatura e da composição química do vidro.

Influência da composição química na viscosidade: não é possível tratar esta relação de forma quantitativa, porém se constata o efeito das matérias-primas na viscosidade do fundido (botão de fusão).

Influência dos óxidos alcalinos: reduz a viscosidade na seguinte ordem: $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$.

Óxidos de fórmula RO: efeito variável depende do óxido:

- BaO e PbO → reduzem a viscosidade
- CaO → em temperaturas acima de 1000°C aumenta a viscosidade
- MgO → aumenta a viscosidade em todas as temperaturas
- $\text{PbO} > \text{BaO} > \text{CaO} > \text{MgO}$
- SiO_2 , Al_2O_3 e ZrO_2 → sempre aumentam a viscosidade do vidro fundido
- B_2O_3 → reduz a viscosidade em altas temperaturas
- B_2O_3 → aumenta a viscosidade em baixas temperaturas (teores < 15%)

8. Propriedades do Vidrado Acabado

- a) **Mecânicas:** Elasticidade, resistências à flexão, compressão, tração, dureza (risco, abrasão e impacto);
- b) **Térmicas:** Condutividade térmica, dilatação térmica;
- c) **Ópticas:** Brilho, opacidade, cor, matização; e
- d) **Químicas:** Resistência aos ácidos e álcalis; resistência à ação da água.

8.1 Propriedades mecânicas

Elasticidade: capacidade de um corpo para recuperar sua forma primitiva, cessada a força deformante. A deformação é proporcional à força deformante e obedece a lei de Hooke. $F = K \cdot x$, onde F é a força deformadora aplicada. K é a constante de proporcionalidade e x é a deformação relativa.

Módulo de elasticidade: módulo de Young: quociente entre a força aplicada por unidade de superfície e a deformação específica que o corpo experimenta. $E = P/(L/L_0)$.

Coefficiente de elasticidade: $\varphi = 1/E$.

O coeficiente de elasticidade será tanto maior quanto menor for o alongamento produzido no ensaio de tração. A elasticidade é uma propriedade importante dos vidrados. Um esmalte com grande elasticidade, E pequeno, poderá resistir bem às tensões de resfriamento entre suporte e esmalte.

Fatores que afetam a elasticidade dos esmaltes:

- composição química;
- presença de opacificantes;
- presença de bolhas gasosas;

- espessura da camada de esmalte; e
- condições de queima e temperatura.

Composição química: os óxidos alcalinos diminuem o módulo de elasticidade neste sentido: $\text{Li}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$

Os óxidos alcalinos terrosos, alumina e boro, aumentam o módulo de elasticidade.

Opacificantes, bolhas gasosas e cristais aumentam o módulo de elasticidade.

Estruturas vítreas resfriadas rapidamente apresentam módulo de elasticidade menor do que naquelas com resfriamento lento.

O módulo de elasticidade diminui com o aumento de temperatura.

Resistência à tração: carga de ruptura aplicada em uma barra de vidro de mm^2 de seção, submetida a forças de tração. $R_{tr} = F/S$ (N/m^2 ou Kgf/cm^2)

Influenciam na resistência à tração:

- bolhas gasosas, opacificantes: reduzem a resistência;
- tempo de carga maior: menor resistência;
- temperatura: varia com a temperatura; e
- umidade ambiente: ambiente seco apresenta valores superiores.

Resistência à compressão: os vidrados têm de 15 a 20 vezes maior resistência à compressão em relação à resistência à tração. Os mesmos fatores acima têm influência na resistência à compressão.

Resistência à flexão: depende da composição química e do estado da superfície do vidro. Óxidos alcalinos aumentam a resistência. Os alcalinos terrosos PbO , ZnO e B_2O_3 aumentam, quando adicionados até certa porcentagem (caso do boro 15%), e depois diminuem se aumentarmos a porcentagem; Al_2O_3 diminui a resistência. A resistência também depende da espessura e das tensões presentes no vidro.

Dureza: é a resistência que opõe um corpo ao ser penetrado por outro. Tipos de dureza: resistências ao risco, à abrasão e ao choque ou impacto.

Resistência ao risco: A dureza nos dá idéia da coesão reticular do vidro. Escala de Mohs: Valores padrão de dureza: Talco - 1; Gipsita - 2; Calcita - 3; Fluorita - 4; Apatita - 5; Feldspato - 6; Quartzo - 7; Topazio - 8; Corindon - 9; Diamante - 10.

Tenta-se riscar o esmalte com um pedaço do mineral. A amostra tem dureza de um ponto inferior ao mineral que a risca. Os esmaltes cerâmicos apresentam dureza entre 5 e 7 na escala de Mohs.

Influência dos óxidos na dureza dos esmaltes:

- Na_2O e K_2O reduzem a resistência ao risco; e
- Substituindo o SiO_2 por B_2O_3 (até 15%) aumenta a dureza; acima desta porcentagem a dureza diminui.
- Opacificantes aumentam a dureza.

Resistência à abrasão: perda de massa na superfície do esmalte (textura e brilho), ocasionada por materiais abrasivos e agentes químicos. É uma propriedade importante para os vidrados de pavimentos, sanitários e louças de mesa. Depende da composição do esmalte: esmaltes opacos são resistentes, esmaltes transparentes e mates têm resistência média e aqueles à base de chumbo apresentam baixas resistências à abrasão.

Resistência ao impacto: força mecânica (Joule) necessária para danificar a superfície do esmalte após o impacto. Depende das tensões internas do vidro, quanto maiores forem estas, menor será a resistência ao impacto. Os vidrados em compressão apresentam maior resistência se comparados àqueles que estão em tração. Esta propriedade é avaliada deixando-se cair sobre o esmalte uma bolinha de aço de massa conhecida, de diferentes alturas, até se romper o vidro.

8.2 Propriedades térmicas

Dilatação térmica: variação dimensional produzida com o aumento de temperatura (origem: vibração molecular). Coeficiente de dilatação linear: $\alpha = 1/L_0 \cdot \Delta l/\Delta t$ ($^\circ\text{C}^{-1}$).

A dilatação cúbica é dada como sendo três vezes a dilatação linear: $\delta = 3 \times \alpha$. O α de dilatação é expresso entre duas temperaturas, por exemplo, entre 25°C e 325°C . Este coeficiente varia com a temperatura, com as condições de elaboração do corpo de prova e com o tipo de resfriamento deste.

A dilatação térmica está influenciada por:

- Óxidos alcalinos: aumentam a dilatação na seguinte ordem: $\text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{Li}_2\text{O}$;
- Óxidos alcalinos terrosos, PbO e ZnO : têm efeito intermediário e variável; BaO e SrO apresentam coeficientes de dilatação altos; CaO e PbO : médio-alto; e MgO , ZnO : baixos. $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{PbO} > \text{MgO} > \text{ZnO}$;
- Opacificantes: diminuem o α nesta ordem: $\text{ZrO}_2 > \text{SnO}_2 > \text{TiO}_2$;
- SiO_2 : no estado vítreo, diminui o α enquanto que a sílica cristalina aumenta;
- Al_2O_3 : diminui o α ; e
- B_2O_3 : diminui o α , além de ser fundente.

9. Acordo Esmalte – Suporte Cerâmico

Acima da temperatura de amolecimento do esmalte não se desenvolvem tensões, pois o esmalte acompanha os movimentos do corpo cerâmico. No resfriamento podem desenvolver uma série de tensões de tração e compressão, causadas por diferentes coeficientes de dilatação, quando o esmalte passa de um amolecimento para um vidro rígido. A resistência que o vidro oferece a essas tensões depende de suas propriedades mecânicas, já vistas anteriormente.

Vidrado em tração: $\alpha_v > \alpha_s \rightarrow$ tração \rightarrow gretamento do vidro.

Na monoqueima este defeito é menos freqüente dada a melhor interface entre esmalte-suporte.

Vidrado em compressão: $\alpha_v < \alpha_s \rightarrow$ compressão.

O defeito provocado no esmalte por forte compressão durante o resfriamento é o lascamento. Este defeito dificilmente ocorre em monoqueima do vidro-suporte.

Deseja-se que o vidro tenha um coeficiente de dilatação inferior ao do suporte (de $30 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ menor), levando-se em conta que o vidro deve suportar uma posterior expansão por umidade.

10. Curvas de Dilatação Térmica de Vidrados-Suporte (Figura 1)

Quando ΔC for positivo o vidro está sob tração (gretamento) e quando for negativo o vidro está sob compressão - neste caso não ocorre o gretamento.

Abaixo da temperatura de acoplamento (T_{ac}) o vidro deixa de ser viscoso e se comporta como um sólido. A partir desta temperatura, devido às diferenças de contração, ocorrem curvaturas nas peças queimadas. À medida que se aumenta a temperatura de queima da peça cerâmica, a dilatação diminui ligeiramente.

10.1. Propriedades ópticas

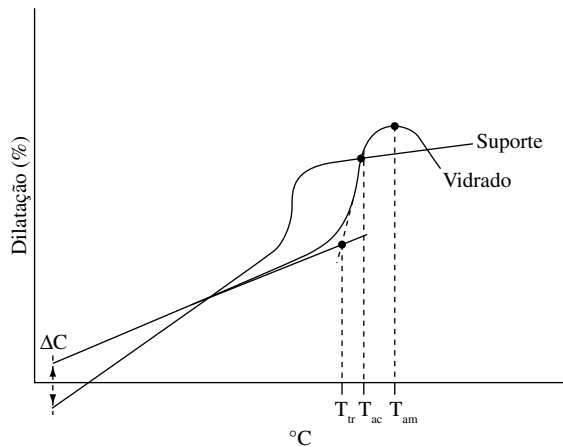
Brilho, opacidade, cor e matização. Estas propriedades afetam o vidro quanto à estética e estão relacionadas com variáveis do processo de fabricação e da composição química do vidro.

Brilho: caracterizado pelo coeficiente de reflexão.

$$r = I - I_d/I_0 \quad (2)$$

onde: I = intensidade da luz refletida; I_d = intensidade da luz difusa; e I_0 = intensidade da luz incidente.

Quanto maior for a luz refletida em relação à incidente, o vidro será mais brilhante. O índice de refração (n) influi no coeficiente de reflexão, portanto, o brilho do vidro aumenta para valores altos de n .



ΔC = diferença de contração entre vidro-suporte
 T_{tr} = temperatura de transformação do vidro
 T_{ac} = temperatura de acoplamento do vidro-suporte
 T_{am} = temperatura de amolecimento do vidro
 $T_{ac} = (T_{tr} + T_{am}) / 2$
 $\Delta C = \%D_v - \%D_s$

Figura 1. Exemplo de curvas de dilatação térmica de vidro e suporte.

Opacidade: produzida pela dispersão da luz num meio heterogêneo uniformemente distribuído. Chama-se fase dispersa as partículas sólidas ou cristalinas em suspensão. Num vidro transparente (100% de fase vítrea e homogêneo) o raio luminoso o atravessa linearmente e, portanto, pode-se ver a superfície do suporte cerâmico (Figura 2).

A opacificação depende da velocidade de propagação da luz entre os componentes do esmalte, que é caracterizada pelos seus índices de refração além do tamanho das partículas e sua quantidade no esmalte.

Cor de um vidro: resultado da absorção de parte da radiação visível incidente nele e a reflexão somente de determinados comprimentos de onda, dando lugar às diversas cores que vemos. Por exemplo: o vermelho é visto porque o vidro absorve todos os comprimentos de onda da radiação incidente, menos o da cor vermelha que é refletido.

Fundamentos da cor:

- a) Pigmentos calcinados (corantes) na estrutura do vidro; e
- b) Desenvolvimento da cor na própria estrutura do silicato:
 - íons coloridos solúveis ; e
 - colóides distribuídos nos vidrados.

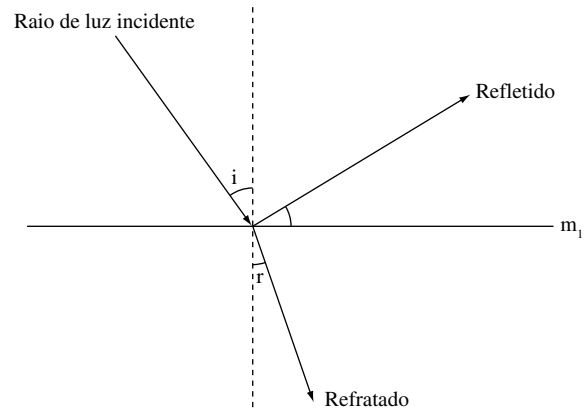
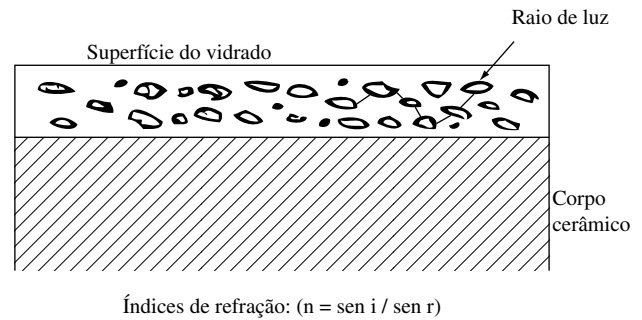
10.2. Classificação dos esmaltes quanto aos aspectos tecnológicos do processo

- a) esmaltes de aplicação a úmido: moagem e preparação conhecida e cabinas de esmaltação acondicionadas
- b) esmaltes de aplicação a seco: técnica de aplicação distinta do grupo anterior;
- c) esmaltes para decoração: serigrafia, pincelado, etc; e
- d) esmaltes de monoqueima.

Do ponto de vista químico, através da formulação dos esmaltes podemos modificar suas propriedades estéticas e técnicas, pois determinados grupos de óxidos exercem uma ação marcante nas suas propriedades, tais como: opacidade, transparência, brilho, mate, resistências química e mecânica, dilatação térmica linear, temperatura de amolecimento, viscosidade, tensão superficial, etc.

Opacidade: teores altos de ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 , CaO , MgO , etc.

Brilho e matização: depende da cristalização produzida na superfície; quantidades elevadas de CaO ; MgO , BaO , ZnO , TiO_2 .



- $SnO_2 \rightarrow 1,99 - 2,09$
- TiO_2 - anatásio $\rightarrow 2,50 - 2,90$
- TiO_2 - rutilo $\rightarrow 2,60 - 2,70$
- $ZrO_2 \rightarrow 2,19 - 2,20$
- $ZrSiO_4 \rightarrow 1,90 - 2,05$
- $CeO_2 \rightarrow 2,10 - 2,33$

Anatásio e rutilo são obtidos a partir da Ilmenita ($FeTiO_3$).

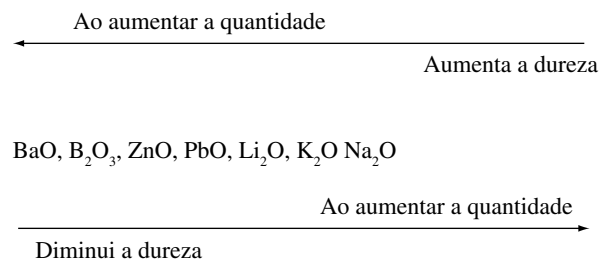
Figura 2. Interação da luz incidente com as fases cristalinas presentes no esmalte.

Resistência química:

- aos ácidos: substituição de Na_2O por K_2O e K_2O por Li_2O ; substituição de alcalinos e PbO por ZnO , CaO , MgO , SrO , BaO . Os óxidos TiO_2 , ZrO_2 e SnO_2 aumentam a resistência; e
- Aos álcalis: ZrO_2 e teores elevados de Al_2O_3 .

Resistência à abrasão: ZrO_2 e SiO_4Zr

MgO , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , CaO , TiO_2 , SrO , BaO ,



Dilatação térmica: fatores que exercem influência no acordo massa-vidrado:

- a) proporção e natureza das fases presentes no esmalte; dissolução de componentes, as devitrificações e separações de fases

imiscíveis são fenômenos que dependem do resfriamento do vidrado; e

- b) porosidade do suporte, espessura da camada de esmalte e a temperatura de queima que modifica os módulos de elasticidade dos materiais.

$(\text{Li}_2\text{O}), \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{SrO}, (\text{Al}_2\text{O}_3), \text{CaO}, (\text{BaO}), \text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$

← Aumento da proporção
Aumenta o coeficiente do vidrado

$\text{PbO}, (\text{BaO}), \text{ZrO}_2, \text{SnO}_2, \text{ZnO}, (\text{Al}_2\text{O}_3), (\text{MgO}), \text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3$

Aumento da proporção →
Diminui o coeficiente de dilatação do vidrado

Os óxidos entre parênteses apresentam efeito muito variável, segundo a composição restante do esmalte e a sua concentração e formação de fases cristalinas separadas do vidro.

Viscosidade do vidrado: depende da composição química e da temperatura de queima. Os vidrados com boro e chumbo variam a viscosidade lentamente, ao aumentar a temperatura, por isso são mais estáveis nas oscilações de temperatura.

$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{MgO}, \text{SnO}_2, \text{ZrO}_2, \text{TiO}_2, \text{CaO}, \text{ZnO}, \text{BaO}, \text{SrO}$

Aumento da proporção →
Aumenta a temperatura de fusão

$\text{PbO}, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}$

Aumento da proporção →
Diminui a temperatura de fusão

$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2, \text{SiO}_2, \text{SnO}_2, \text{TiO}_2, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{ZnO}, \text{SrO}$

Aumento da proporção →
Aumenta a viscosidade

$\text{BaO}, \text{PbO}, \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Li}_2\text{O}$

Aumento da proporção →
Diminui a viscosidade

Esmaltes de base: componentes

- Fritas;
- Matérias-primas opacificantes, matizantes e modificadores de fundência; e
- Aditivos: suspensores, defloculantes, ligantes, fluidificantes, etc.

Propriedades desejáveis numa boa mistura de fritas:

- fundência adequada à temperatura e ciclo de queima, a fim de se obter uma boa interfase, na temperatura de maturação (monoqueima);
- coeficiente de dilatação adequado ao suporte;
- resistência química; e
- textura brilhante ou mate, em função do produto que se quer obter.

Características das matérias-primas opacificantes e matizantes:

- granulometria para se obter uma boa opacificação; e
- pureza constante (ausência de ferro);

Os modificadores de fundência requerem os seguintes controles:

- constância na sua composição química;
- granulometria; e
- mínimo teor de impurezas corantes.

10.3. Critérios para formulação

- Propriedades reológicas: 4 a 10% de caulins e argilas brancas; uso de defloculantes e ligantes, permitindo uma correta aplicação na peça a esmaltar;
- Coeficiente de dilatação: emprego de opacificantes e matizantes, mistura de fritas através do teor de alcalinos;
- Resistência química: adições de ZnO , através de fritas com elevado teor de zinco; e
- Resistência mecânica: matérias-primas de dureza elevada: quartzo, coríndon, silicato de zircônio de granulometria grossa; conteúdo elevado de matérias-primas cristalizadas (manter em suspensão na barbotina).

O uso de fritas de baixa viscosidade no fundido, ajuda na baixa porosidade interna, melhorando a resistência à abrasão do produto final.

Propriedades ópticas de opacidade e transparência: modificação através da variação de tamanho de partículas e quantidade de opacificante e matizante na fórmula.

10.4. Esmaltes de decoração

Aplicações de esmaltes em camadas muito finas e de forma superficial, que cumpre as características técnicas para os esmaltes de base.

- Esmaltes de base coloridos: aplicados debaixo dos anteriores; não são afetados pela ação abrasiva durante o uso, nem pelos agentes químicos.
- Esmaltes gotejados: coloridos ou não.
- Esmaltes pulverizados em camada fina, com grande concentração da cor; a aplicação entre os esmaltes de base melhora bem os resultados.

10.5. Serigrafias

Técnica de decoração mais utilizada, de baixo custo e grande versatilidade de desenho. Aplicação de camada muito fina; a uniformidade de aplicação é difícil em peças grandes.

A formulação compreende:

- fritas, corantes calcinados ou naturais; e
- matérias-primas opacificantes, matizantes e modificadores de fundência.

10.5.1. Critérios de formulação

As fritas usadas são quase sempre transparentes, de baixo ponto de amolecimento, baixa viscosidade de fusão, com alto teor de chumbo, boro e alcalinos, alta porcentagem de corantes (não fundentes).

Tamanho de partículas inferior a 45 micras (serigrafia e pulverização) para permitir boa aplicação nas telas e pistolas de pulverização.

Quando a aplicação é entre dois esmaltes de base, deve-se estudar a compatibilidade dos mesmos. O uso de matérias-primas é reduzido para se obter um alto desenvolvimento da cor no esmalte.

10.5.3. Controles de engobes e esmaltes

A moagem é feita em moinhos de bolas, via úmida, com adição de ligantes e defloculantes, adequados à técnica de aplicação. O tempo de moagem é determinado pela granulometria da barbotina (resíduo em malha 325). Em seguida os esmaltes são armazenados para serem utilizados na linha de esmaltação. São necessários vários

controles nas etapas do processo de fabricação, devido ao grande número de variáveis que influenciam no resultado final dos esmaltes e engobes.

Controles mais importantes: na preparação, na aplicação e na queima.

Controles na preparação: moagem e comportamento reológico.

- a) Granulometria: determina a qualidade de fusão dos esmaltes e engobes; permite determinar o final da moagem. É feita de duas formas:

- resíduo na malha 325;
- curvas granulométricas pela pipeta de Andreasen.

Como os pesos específicos dos componentes se apresentam diferentes, é conveniente expressar o resíduo em porcentagem sobre o peso seco retido:

- determinar o conteúdo em sólidos (%) da barbotina;
- pesar a barbotina necessária para se obter 100 g de esmalte sólido.

peso da barbotina = 104/% de sólido.

- peneirar na malha 325, secar e pesar o resíduo sólido;
- o resultado expressará diretamente a porcentagem de resíduo sólido maior que 45 µm.

- b) Curva de deflocação: trata-se da relação entre a viscosidade aparente e a porcentagem de defloculante necessária para se conseguir uma adequada viscosidade, para uma determinada concentração de sólidos.

- c) Densidade do sólido: picnômetro: determinar as possíveis variações nos componentes da fórmula.

- d) Velocidade de formação de camada: (parede) influenciada pelo estado de deflocação da barbotina e pelo tipo de partículas que a compõem. Se a barbotina (engobe) está floculada, na secagem há grande retenção de água entre as partículas (dificulta a secagem de posteriores aplicações). Sua estrutura é demasiado esponjosa, pouco compacta e apresenta pouca aderência ao suporte. Este controle é realizado em moldes de gesso e determina-se a espessura de parede em diferentes tempos (engobe).

Controles de aplicação:

- a) Gramaje: quantidade de engobe ou esmalte aplicada/peça. Pesa-se o esmalte ou engobe depositado sobre o suporte não esmaltado ou ainda sobre uma placa metálica nas mesmas dimensões que o suporte.

A espessura pode ser realizada com um instrumento provido de lupa graduada, que efetua o corte com ângulo constante. A espessura está relacionada com as condições da barbotina do esmalte e do suporte, de modo que as variações na deflocação da barbotina ou a porosidade e temperatura do suporte durante a aplicação podem alterar as espessuras, mesmo com uma mesma gramaje.

- b) Viscosidade: determinada com copo Ford ou Mariotte. Tem por finalidade ajustar a viscosidade ao tipo de máquina a ser utilizada.

- c) Conteúdo em sólidos: válido por um mesmo engobe. É um controle similar ao da densidade.

- d) Consistência: (Teste de Irwin) usado para aplicações do engobe em campana. Esta consistência está relacionada com a viscosidade, o conteúdo de sólidos e sobretudo com o limite de deslizamento. O equipamento é constituído por uma taça cilíndrica de latão, sem fundo, acoplada a uma superfície de vidro polido na parte inferior, tendo uma escala milimétrica.

- e) Textura superficial: característica importante do engobe, devido a sua refratariedade afetará em muitos casos o aspecto final da peça. Avalia visualmente comparando com um padrão

mediante uma lupa, onde se aprecia a disposição das partículas e a estrutura superficial que produz o esmaltado.

Controles de queima:

- a) Botão de fusão: compara-se a fusão de um determinado peso de material prensado em forma de pastilha ou botão, queimado na posição horizontal ou inclinada, a fim de ver a cor, viscosidade e tensão superficial do fundido, e a textura (brilho ou mate) de duas amostras. O método nos permite comparações quantitativas.

- b) Faixa de queima: para engobes pode-se usar o mesmo método utilizado para massas, traçando um diagrama de queima (AA em função da temperatura). O ensaio é feito num forno gradiente, onde se compara o aspecto superficial nas diferentes temperaturas e determina-se a temperatura de maturação.

- c) Opacidade/cor: determina-se visualmente, por comparação com um padrão estabelecido. As aplicações devem ser cuidadosas para que não interfiram nos resultados. Pode-se usar um brilhaômetro, que indica o índice de refração nos vários ângulos de incidência. O colorímetro que mede quantitativamente os desvios nas coordenadas cromáticas.

- d) Dilatação: investiga a variação de comprimento de um corpo de prova, em função da temperatura ou do tempo. Quando a temperatura de um corpo sólido é elevada de uma temperatura T à $T + \Delta T$, seu comprimento (L_0) sofrerá um aumento ΔL . O coeficiente de dilatação médio entre as temperaturas é dado pela relação:

$$\alpha = 1/L_0 \cdot \Delta L / \Delta T \quad (^\circ\text{C}^{-1}) \quad (3)$$

11. Matérias-Primas

Função dos óxidos nos vidrados.

Crítérios para seleção: a formulação de um vidrado ou um engobe exige uma seleção adequada das matérias-primas, com base nas suas características funcionais.

A seleção das matérias-primas deve atender aos seguintes parâmetros: granulometria, composição química, composição mineralógica, presença de impurezas, fusibilidade, solubilidade em água, toxicidade, comportamento na barbotina, comportamento durante seu armazenamento, disponibilidade no mercado, preço, cor de queima, dilatação térmica, área específica, etc.

As matérias-primas empregadas para vidrados e engobes são classificadas conforme os óxidos que se introduzem na composição e suas funções, assim como seguem:

- formadores de vidro: SiO_2 , B_2O_3 ;
- estabilizadores da rede: Al_2O_3 ;
- modificadores da rede: ZnO , PbO , alcalinos e alcalinos terrosos.
- opacificantes: TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , SnO_2 ; e
- corantes: óxidos dos metais de transição.

Matérias-primas que fornecem SiO_2 : areias quartzíferas, quartzo, argilas, silicatos (feldspatos, caulim, wolastonita, talco, etc). Na natureza a sílica encontra-se em duas formas:

- cristalina: quartzo, tridimita e cristobalita; e
- amorfa: diatomita, opala, etc.

A forma amorfa tem maior atividade química que a cristalina.

SiO_2 :

- formador de vidro - regula a temperatura de maturação;
- eleva a viscosidade dos vidrados;
- melhora a resistência química e mecânica; e
- quando faz parte da estrutura do silicato (vidro) diminui o coeficiente de dilatação e na forma cristalina aumenta o coeficiente.

Matérias-primas que introduzem B_2O_3 :

- ácido bórico: H_3BO_3 → usado em fritas.

- bórax (anidro, pentahidratado, decahidratado) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ → usado em fritas.
- Colemanita: $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ → pode ser usado em esmaltes crus.

B_2O_3 :

- formador de vidro - é fundente, iniciador da fusão;
- aumenta o brilho - diminui a tensão superficial, que facilita a eliminação de bolhas durante a queima;
- exerce uma poderosa ação dissolvente sobre o suporte, possibilitando uma interação íntima (interfase) entre a massa e o vidro;
- solubiliza facilmente os óxidos corantes;
- exerce uma ação fundente e diminui o coeficiente de dilatação;
- aumenta o índice de refração;
- aumenta a elasticidade do esmalte;
- limita a cristalização (devitrificação) do vidro;
- em elevada proporção apresenta opalescência.

Matérias-primas que introduzem Al_2O_3 : a alumina reaciona tanto com óxidos básicos como com óxidos ácidos, portanto atua como estabilizador da rede.

- Alumina calcinada, coríndon e hidróxido de alumínio [$\text{Al}(\text{OH})_3$].
- α alumina → coríndon → uso em esmaltes rústicos (coríndon 90 e 100).
- δ alumina → alumina

É importante conhecer as aluminas que se encontram no mercado em várias granulometrias, composições e impurezas.

- Caulim e feldspatos.

A granulometria dos caulins comerciais usados em cerâmica é muito variável, assim como sua composição química (Ferro, Titânio, alcalinos e alcalinos terrosos, como impurezas).

Al_2O_3 :

- é um estabilizador da rede;
- diminui a tendência à devitrificação;
- diminui a fundência;
- aumenta a viscosidade do fundido;
- coeficiente de dilatação médio/baixo;
- aumenta a resistência mecânica e química;
- melhora a opacidade; e
- melhora o desenvolvimento da cor, sobretudo pigmentos Mg/Al e Cr/Al.

Matérias-primas que fornecem os óxidos alcalinos:

- feldspato sódico: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ - Não há necessidade de ser fritado;
- nefelina: $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ - Insolúvel em H_2O ;
- carbonato sódico: Na_2CO_3
- bórax: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- feldspato potássico: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ - Insolúvel em H_2O ;
- carbonato potássico: K_2CO_3
- hidróxido potássico: KOH e nitrato potássico KNO_3
- petalita: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ - Insolúvel em H_2O ;
- espodumênio: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ - Insolúvel em H_2O ; e
- carbonato de lítio: Li_2CO_3 (funde a 735°C).

Alcalinos:

- modificadores da rede cristalina - atuam como fundente Na_2O , K_2O , Li_2O ;
- aumentam o brilho do esmalte;
- diminuem a resistência ao ataque químico;
- aumentam o coeficiente de dilatação na ordem: $\text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{Li}_2\text{O}$;
- diminuem a viscosidade do fundido na ordem: $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$;
- diminuem a resistência química e mecânica; e

- aumentam a solubilidade em água do vidro.

Matérias-primas que fornecem óxido de cálcio:

- Feldspato cálcico: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$;
- Calcita: CaCO_3 ;
- Dolomita: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; e
- Wolastonita: CaSiO_3 é importante, pois não desenvolve gases.

Alcalinos terrosos: CaO :

- funções no vidro:
- acima de 1.150°C aumenta a fundência;
- aumenta a viscosidade do fundido;
- melhora a aderência ao suporte;
- coeficiente de dilatação médio;
- tendência a devitrificar. Formando cristais de silicato de cálcio (mate); e
- melhora a resistência mecânica do vidro.

Matérias-primas que introduzem MgO:

- carbonato de magnésio (magnesita): MgCO_3 , se decompõe a 350°C - é higroscópico;
- talco: $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; e
- dolomita: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

MgO: funções no vidro:

- eleva a viscosidade dos vidrados;
- diminui o coeficiente de dilatação; e
- em porcentagem baixa, diminui a tendência à devitrificação do cálcio.

Matérias-primas que fornecem BaO:

- carbonato de bário (witherita): BaCO_3 - é tóxico e insolúvel em H_2O ;
- sulfato de bário (barita): BaSO_4 ; e
- feldspato de bário (celsiana): $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

BaO: funções no vidro:

- fundente enérgico à temperatura elevada;
- dá brilho ao vidro;
- alto índice de refração;
- coeficiente de dilatação médio/alto; e
- proporciona uma elevada interfase com o suporte.

Matérias-primas que introduzem PbO: deve-se usar o chumbo na forma fritada (silicatos e aluminosilicatos de chumbo) que é insolúvel em ácidos. O chumbo começa a volatilizar a partir dos 900°C .

PbO: funções no vidro:

- atua como fundente - aumenta o brilho do vidro;
- diminui a viscosidade do fundido;
- confere um extraordinário desenvolvimento da cor;
- em porcentagens elevadas dificulta a cristalização do vidro;
- abaixa a resistência química; e
- coeficiente de dilatação intermediário.

Óxido de Zinco: introduzido nos vidrados na forma de óxido, normalmente calcinado a 1.165°C (cores cinza e branco). Em temperaturas altas e com vidrados de caráter básico, dá esmaltes cristalizados (cristais de willemita), em resfriamento especial. Também produz vidrados mates, de baixa resistência química, quando usado em altas porcentagens.

Óxido de Titânio:

- opacificante: diminui a fundência do vidro;
- aumenta a viscosidade do fundido;
- melhora a resistência química e mecânica;
- reduz a solubilidade do chumbo; e
- coeficiente de dilatação médio/alto.

É usado como opacificante em presença de boro e em vidrados ricos em alumina. Apresenta-se como minerais: rutilo, anatásio e Brookita (Tabela 1).

- Esfênio: CaTiSiO_5
- Ilmenita: FeTiO_3

Matérias-primas que introduzem ZrO₂:

- mineral natural: badeleyita: ZrO₂ em diferentes granulometrias (99% < 45 µm). Impurezas Hafnio 2 a 3%; e
- Silicato de Zr: SiO₄Zr.

Tipos de silicato de Zr que se encontram no mercado:

- areia de Zr: uso em esmaltes rústicos;
- farinha de Zr: moagem da areia de Zr: uso em fritas;
- micronizados: Zircosil #300 e zircosil five: usados para opacificação.

ZrO₂: funções no vidro:

- opacificante;
- aumenta a temperatura de maturação do vidro;
- reduz o coeficiente de dilatação;
- aumenta a viscosidade do fundido, aumentando a possibilidade de apresentar defeitos superficiais;
- aumenta a resistência mecânica; e
- aumenta a resistência química e a abrasão.

Corantes e Pigmentos Cerâmicos:

Mecanismo de coloração dos vidrados:

- a) O corante se dissolve no vidro fundido, colorindo-o. Estas substâncias são chamadas de corantes, que desenvolvem cores transparentes. Functionam da mesma forma que um sal solúvel que colore por dissolução;
- b) O corante não se dissolve no vidro fundido, ficando em suspensão e opacificando-o. Estas substâncias são chamadas de pigmentos e desenvolvem cores opacas.

Corantes:

a) Vanádio: V

- pentóxido de vanádio V₂O₅; e
- metavanadato de amônio NH₄VO₃.

É utilizado na obtenção de pigmentos amarelos e azuis (Zr. Si.V).

b) Cromo: Cr

- óxido de cromo: Cr₂O₃ - cor verde, insolúvel na maioria dos vidrados (pigmento); e
- cromatos: dicromato de potássio, cromato de zinco, dicromato de ferro.

É utilizado na preparação dos pigmentos verdes, rosa (Cr. Sn), marrons (Fe. Cr. Zn), pretos e vermelhos.

c) Manganês: Mn

- pirolusita: MnO₂, decompõem-se a 573 °C, em MnO + ½ O₂;
- carbonato de manganês: MnCO₃.

É componente essencial de pigmentos marrons, violáceos, púrpura e pretos.

Reduz a viscosidade do vidro.

d) Ferro: Fe

- hematita: Fe₂O₃ → vermelho;
- magnetita: Fe₃O₄ → preto; e
- Fe(OH)₃: hidróxido de ferro → amarelo.

É usado na obtenção de pigmentos marrons e rosa (Zr. Si. Fe). A cor desenvolvida depende da atmosfera de queima do vidro:

- atmosfera redutora: cinza, amarelo, verdusco; e
- atmosfera oxidante: tons avermelhados.

e) Cobalto: Co

Dissolve-se muito bem nos vidrados fundidos, colorindo-os perfeitamente. É bastante estável, pouco afetado pela temperatura e atmosfera do forno.

- CoO: negro (71% Co) e CoO: cinza (75% Co); e
- Carbonato de cobalto: CoCO₃.

Usado na fabricação de pigmentos azuis e pretos.

f) Níquel: Ni

- óxido de níquel II: NiO → preto (97,9% NiO); NiO → cinza verdusco; (97,5% NiO);
- óxido de níquel III: Ni₂O₃, decompõe-se a 600 °C em 2 NiO. + ½ O₂; e
- carbonato de níquel: NiCO₃, Ni(OH)₂.

É pouco usado na obtenção de pigmentos. Destaca-se a possibilidade de se obter tons azuis de níquel em vidrados ricos em zinco.

g) Cobre: Cu

- óxido de cobre: CuO (calcinado); e
- carbonato básico de cobre: CuCO₃. Cu (OH)₂.

Introduzido em porcentagem acima de 10% (CuO) em um vidro, obtêm-se metalizados por saturação. Em atmosfera redutora dá cor avermelhada e em oxidante dá cores verdes, observando-se a concentração de cobre, a composição do vidro (alcalinos/silica). Em vidrados plúmbeos dá cor verde intenso.

Aditivos – matérias-primas auxiliares: os aditivos são substâncias orgânicas ou inorgânicas adicionadas na moagem a úmido ou durante o acerto da barbotina para sua aplicação. Suas funções são de melhorar as propriedades reológicas da barbotina e sua aderência ao corpo cerâmico.

São eles:

- suspensores: evitam a sedimentação e estabilizam a barbotina; não deve exceder a 10% de caulim e 2% de bentonita. Exemplos: argilas (ballclays, caulim, bentonita);
- defloculantes: reduzem a viscosidade aparente, tornando a barbotina mais fluida, facilitando sua aplicação. Exemplos: metasilicato sódico (Na₂SiO₃. 5 H₂O) e tripolifosfato sódico (Na₅P₃O₁₀). Os defloculantes são sais de sódio ou de amônio, poliácridatos, poliácridonitrilos e as CMC; e
- ligantes: atuam com adesivos da camada de vidro ao suporte cerâmico. Exemplos: CMC (carboximetil celulose), gomas arábicas.

Uso das CMC nos vidrados:

- baixa viscosidade: diminui menos a velocidade de secagem do vidro e tem menor poder aglutinante;
- alta viscosidade: diminui mais a velocidade de secagem do vidro e tem maior poder aglutinante;
- biqueima: CMC de baixa viscosidade: 0,10 a 0,20%;
- monoporosa: CMC de baixa ou média viscosidade: 0,30 a 0,60%; e
- monoqueima de pavimento: CMC de média ou alta viscosidade: 0,10 a 0,30%.

12. Engobes

12.1. Definição

É uma cobertura aplicada no corpo cerâmico cru ou queimado. É constituída por uma mistura de argilas, caulins, materiais não plásticos

Tabela 1. Propriedades físicas do TiO₂.

		Sist. cristalino	Densidade	Dureza	Índice de refração
Rutilo	TiO ₂	tetragonal	4,23 - 5,50 g/cm ³	6 - 6,5	2,70
Anatásio	TiO ₂	tetragonal	3,90 g/cm ³	5,5 - 6,0	2,52
Brookita	TiO ₂	rômbico	4,08 - 4,20 g/cm ³	5,5 - 6,0	2,58

como quartzo, feldspatos, sienitas, fritas fundentes, etc e algumas vezes corantes cerâmicos.

12.2. Finalidades

O engobe tem as seguintes finalidades:

- eliminar defeitos superficiais do corpo cerâmico, possibilitando melhor superfície do esmalte;
- mudar a cor do corpo cerâmico;
- diminuir as desgaseificações produzidas por decomposições no corpo cerâmico, através do esmalte em monoqueima; e
- isolar a camada de esmalte do corpo cerâmico, a fim de eliminar as reações de decomposição que o esmalte fundido provoca nos componentes da massa e as desgaseificações que as acompanham.

A diferença fundamental entre o engobe e o esmalte é a quantidade reduzida de fase líquida que se forma no engobe e a temperatura de queima que depende de sua composição química. O engobe assegura a constância das cores, independente da cor e qualidade da base cerâmica (suporte); aplica-se o engobe como camada intermediária lisa, branca e ligeiramente fundente.

12.3. Propriedades mais destacáveis

- devem ser fisicamente homogêneos;
- controle granulométrico: granulometria
 - no caso da desgaseificação dos carbonatos, se o grão não for reduzido irá produzir núcleos de desgaseificações;
 - trincas na secagem estão influenciadas pelo tamanho dos grãos;
 - a presença de partículas minerais nas argilas, como piritas, carbonato de cálcio, dolomitas em tamanhos superiores a 80 µm podem produzir manchas, furos e bolhas, segundo sua natureza. Por isso, deve-se lavar as argilas brancas e classificá-las; e
 - a desgaseificação através do engobe diminui com o tamanho de partícula, por uma temperatura de selado inferior e por uma diminuição nos diâmetros dos canais de desgaseificação.
- contração do engobe durante a secagem, e durante a queima deve ser moderada e adaptada ao suporte sobre o qual se aplica, cru ou queimado; é a aderência em cru do engobe e a formação de uma boa interfase durante a queima que os mantém unidos, sem defeitos nas decorações e esmaltes aplicados sobre ele. As camadas finas e com ajuda de ligante não apresentam defeitos;
- brancura do engobe (reduzido teor de ferro nas matérias-primas); e
- interfase formada com o suporte depende do teor de óxidos fundentes no engobe, assim como das matérias-primas que o compõem.

12.4. Matérias-primas utilizadas

Critérios para classificação:

- Plasticidade (materiais plásticos e não plásticos): influencia na reologia e na facilidade de aplicação e posteriores camadas de esmalte; e
- Composição química (fundente): influencia na quantidade de fase líquida formada durante a queima.

Materiais plásticos:

- Caulins primários e secundários; e
- Argilas plásticas (ball clays).

Propriedades desejadas: brancura após queima, textura boa, boa aderência, sem defeitos durante a secagem e posteriores aplicações, boa defloculação, baixa viscosidade e tixotropia.

As argilas tipo “ball clays” são muito usadas em engobe pelo seu poder adesivo e vitrificam em temperaturas relativamente baixas (1.170 - 1.280 °C). A quantidade usada depende do suporte e

da brancura desejada. Nos suportes crus se empregam quantidades maiores de argila, de 25 até 55%, desde que não afete a brancura e não produza trincas de secagem.

Os caulins primários são constituintes importantes dos engobes devido a sua brancura e refratariedade quando queimados. São de baixa plasticidade e aderência e de contração baixa durante a secagem e queima. No mercado há ampla variedade de caulins para se fazer uma seleção.

Já os caulins sedimentares se situam entre as argilas “ball clay”, e os caulins primários são menos brancos, porém mais que as argilas; apresentam aderência e contração próximas às das argilas.

Materiais não plásticos: refratários ou fundentes, com relação à temperatura de utilização do engobe. A quantidade de fundentes para sinterizar o engobe depende do suporte que se deseja cobrir e da temperatura de queima.

Exemplos de materiais usados: feldspatos, nefelinas, talcos, wollastonita, silicato de zircônio, quartzo, alumina e vários tipos de fritas. Estes materiais diminuem a contração de secagem do engobe, assim como a viscosidade e tixotropia. Os feldspatos são muito usados para temperaturas altas (acima de 1.050 °C), o que permite a desgaseificação dos materiais do suporte, antes da sinterização do engobe.

O carbonato de cálcio pode ser introduzido nos engobes até 5% sem problemas, no caso da monoqueima. É um fundente importante, pois atrasa a formação de fase líquida, devido ao seu comportamento químico (temperaturas altas).

A adição de fritas é fundamental em baixas temperaturas (menos de 1.000 °C), a fim de assegurar uma boa interfase com o suporte. Em temperaturas mais altas é aconselhável o uso de fritas, sobretudo se são pretendidos engobes de baixa porosidade. A quantidade e o tipo de frita usada define a fase líquida formada, que deve se manter entre dois limites:

- pequenas adições: pouca fundência e pequena aderência do engobe ao corpo cerâmico, pouca interfase e isto dará o empeno convexo do mesmo;
- grandes adições: fritas muito fundentes, aumenta a reatividade do engobe até os componentes do suporte, podendo produzir reações de decomposição e furos sobre o esmalte.

O uso do quartzo e da alumina nos engobes é devido ao seu caráter refratário e como agentes branqueadores. O quartzo deve ser limitado (não superior a 20%) porque tem tendência a produzir gretamento nos esmaltes aplicados sobre o engobe.

12.5. Metodologia de formulação

Deve-se ter uma atenção especial na granulometria e pureza das matérias-primas empregadas (óxido de ferro reduzido). Do mesmo modo que os esmaltes, também nos engobes se usam os ligantes e defloculantes, tendo em vista que sua viscosidade será maior devido ao conteúdo de materiais plásticos. A densidade e viscosidade variam segundo o tipo de aplicação. Na esmaltação a disco empregam-se densidades de 1,30 a 1,60 g/cm³, ao passo que nas campanas essa é superior a 1,70 g/cm³. Na formulação primeiramente se selecionam os componentes argilosos tentando ajustar as propriedades reológicas do engobe, com adição variável dos materiais não plásticos, que não se contraem. Simultaneamente, ajusta-se a fundência (interfase formada entre engobe e suporte), com a adição dos não plásticos, variando o conteúdo de fritas e fundentes.

Composições: Uma composição apropriada de engobe depende do seu comportamento durante o processo de esmaltação do próprio engobe e do suporte, como também das condições de queima.

Para monoqueima a 1.150 °C, usam-se as composições da Tabela 2.

12.6. Defeitos nos engobes

- Gretamento: Causas:

- excessiva contração de secagem, conteúdo elevado de materiais plásticos. Mudar parte da argila por caulim;
- excesso de moagem; matérias-primas muito finas;
- secagem demasiado rápida; camada de engobe muito grossa; e
- contração durante a sinterização do engobe. Mistura homogênea entre os plásticos e os fundentes.

b) Acordo deficiente entre esmalte-suporte:

- escamado;
- lascamento; e
- lascamento com suporte aderido.

O rompimento da união entre o suporte e o engobe produz o escamado e o lascamento do engobe queimado. Às vezes o lascamento é produzido com suporte aderido, após a queima devido às tensões geradas na peça pela boa interface com o engobe de diferente coeficiente de dilatação.

Causas do escamado:

- superfície suja ou oleosa do suporte;
- acúmulo de sais solúveis na superfície do suporte (origem nas argilas usadas); (uso de 0,2% de BaCO₃ na massa);
- conteúdo demasiado de não plásticos ou finura excessiva; também conteúdo alto em caulim diminui o poder adesivo;
- engobe demasiado denso ao secar rapidamente; e
- evaporação excessiva de H₂O da peça, produz o escamado do engobe e do esmalte que está sobre o mesmo.

Causas do lascamento:

- incompatibilidade de contração entre suporte e engobe; conteúdo de não plásticos pouco fundentes; caulim demasiado alto;
- presença de sílica livre na massa do suporte, provocando aumento do coeficiente de dilatação e conseqüentemente tensões na interface suporte-engobe; neste caso deve-se introduzir fritas alcalinas no engobe para aumentar seu coeficiente de dilatação.

c) Furos e bolhas:

Podem aparecer antes ou durante a queima. Se for antes, podem ser observados durante a aplicação do engobe.

Causas: preparação do engobe; aplicação e condições de queima.

- Efeitos na preparação: a água e os materiais em pó retêm ar, como também durante o processo de preparação do engobe (deve-se evitar as agitações violentas nas vascas de armazenamento). Modificar as condições reológicas para facilitar a eliminação de bolhas de ar da barbotina. O uso de defloculantes e aditivos que dão pH ácido, pode provocar lenta decomposição dos carbonatos (CO₂);
- Efeitos da aplicação: poeira sobre o suporte retém o ar durante a aplicação do engobe. Suportes porosos absorvem rapidamente a água, o que produz bolhas de ar que se manifestam durante a queima. Umedecimento do suporte

antes da aplicação do engobe atrasa esta absorção violenta, desaparecendo o defeito; e

- Efeitos da queima: a decomposição de carbonatos presentes no engobe, em tamanho superior a 100 µm, pode provocar furinhos no próprio engobe e na maioria dos esmaltes que se aplicam.

13. Esmaltes ou Vidrados

13.1. Definição

Camada fina de vidro colorido ou não que cobre a superfície do corpo cerâmico.

13.2. Finalidades

Impermeabilizar a superfície do corpo cerâmico, além de torná-lo mais atraente (beleza) e resistente aos agentes físicos e químicos.

13.3. Classificação

Do ponto de vista comercial podemos classificar os esmaltes em:

- Transparentes, cerosos ou semi transparentes, opacos;
- Brilhantes, semi mates e mates;
- Esmaltes de revestimentos e de pavimentos;
- Esmaltes de aplicação a seco, granilhas, etc; e
- Couros, perolados, pergaminhos, etc.

14. Formulação de Engobes e Esmaltes Cerâmicos

A composição de massas e esmaltes pode ser expressa mediante a fórmula de carga, a análise química em peso ou em moles e a fórmula de Seger.

14.1. Fórmula de carga

Composta por matérias-primas e aditivos que fazem parte da composição. Neste caso facilita o trabalho do operador, porém, dá pouca informação sobre as propriedades e comportamento da composição. É expressa em porcentagem sobre o peso dos diferentes componentes ou indica a quantidade em peso de cada componente.

Exemplo: Fórmula de carga de um engobe:

Argila branca	30%
Frita opaca de Zr	20%
Farinha de Zr	10%
Caulim	20%
Feldspato	20%
	<u>100%</u>

Desde que as matérias-primas sejam identificadas corretamente, fica fácil de operar a composição, segundo as propriedades que se desejam obter.

14.2. Análise química

Obtém-se a composição química com base na análise química de cada componente. Esta composição é expressa após a queima, em porcentagem em peso ou porcentagem em moles (Tabela 3).

Observações: A análise química das matérias-primas deve ser em base calcinada, isto é, sem a perda ao fogo (PF), para o cálculo da análise química da fórmula carga (FC). Neste caso, multiplicam-se as porcentagens dos óxidos por um fator de correção: $F = 100 / (100 - PF)$.

Exemplo: fator de correção para a argila branca:

$$F = 100 / (100 - 7,90) = 1,086 \quad (4)$$

Se a análise química não fechar com $100 \pm t 0,1\%$, devem-se corrigir os valores para 100%, multiplicando-os por um fator.

Tabela 2. Composições usuais de engobes.

	Composições (%)			
	1	2	3	4
Argila branca	30	45	20	50
Caulim	20	10	35	-
Silicato de Zr	30	-	20	20
Frita alcalina	20	-	20	-
Feldspato Na	-	25	5	5
Óxido de Alumínio	-	10	-	-
Quartzo	-	10	-	5
Sienita nefelina	-	-	-	20
	100	100	100	100

$$F = 100 / (\text{soma das porcentagens dos óxidos} + \text{PF}) \quad (5)$$

Exemplo de cálculo para preenchimento da Tabela 4:
Argila branca: 30% da FC

$$\begin{array}{l} 100 \text{ — } 64,9 \\ 30 \text{ — } x \end{array} \quad \therefore x = 19,5\% \text{ SiO}_2$$

$$\begin{array}{l} 100 \text{ — } 28,7 \\ 30 \text{ — } y \end{array} \quad \therefore y = 8,61\% \text{ Al}_2\text{O}_3$$

e assim para os demais óxidos, como também para as outras matérias-primas da FC. No final somam-se as porcentagens de cada óxido e anota-se em AQ a porcentagem em peso. O n° de moles é calculado da seguinte forma:

$$n = \% \text{ óxido} / \text{PM do óxidon} \quad (6)$$

Exemplos: % SiO₂ = 60,4 e PM = 60, então, n = 60,4 / 60 = 1,007
Para os demais óxidos faz-se o mesmo processo, observando-se as suas porcentagens em peso e seus pesos moleculares (PM).

O cálculo da AQ % em moles é feito do seguinte modo: n / soma dos números de moles × 100.

Exemplo: % de SiO₂ = (1,007 / 1,409) × 100 = 71,5%

A composição química é útil para a formulação de vidrados e engobes. Não informa sobre as características físicas das matérias-primas.

14.3. Fórmula de Seger

Exprime quimicamente uma composição. Expressa o n° de moles de cada óxido, segundo sua função no vidrado:

- óxidos básicos: R₂O/RO;
- óxidos anfóteros: R₂O₃; e
- óxidos ácidos: RO₂.

A soma dos moles dos óxidos básicos deve ser igual a 1.

Óxidos básicos: MgO-CaO-SrO-BaO-PbO-ZnO-MnO-CdO-CoO-Li₂O-Na₂O e K₂O.

Óxidos anfóteros: Al₂O₃-Fe₂O₃-Sb₂O₃-Cr₂O₃- *B₂O₃ (*segundo alguns autores).

Óxidos ácidos: SiO₂-TiO₂-ZrO₂-SnO₂-*B₂O₃.

Exemplo: usando-se os dados do exercício anterior, temos:

RO / R ₂ O	R ₂ O ₃	RO ₂
Na ₂ O = 0,034	Al ₂ O ₃ = 0,203	SiO ₂ = 1,007
K ₂ O = 0,025	Fe ₂ O ₃ = 0,003	TiO ₂ = 0,003
CaO = 0,021		ZrO ₂ = 0,076
PbO = 0,002		B ₂ O ₃ = 0,020
ZnO = 0,009		
MgO = 0,006		
<u>Soma = 0,097</u>		

Somam-se os moles dos óxidos básicos (RO/R₂O) = 0,097.

Tabela 3. Análise química das matérias-primas - % em peso.

Óxidos (%)	Matérias-primas				
	Argila branca	Frita opaca de Zr	Farinha de Zr	Caulim	Feldspato
PF	7,90	-	-	12,5	-
SiO ₂	58,90	55,80	32,4	48,0	77,5
Al ₂ O ₃	26,40	6,05	-	37,0	13,3
Fe ₂ O ₃	1,00	-	0,10	0,10	0,31
TiO ₂	1,40	-	0,10	-	0,10
CaO	0,20	5,44	-	0,10	-
MgO	0,50	-	-	0,30	0,10
Na ₂ O	0,40	5,14	-	0,10	4,61
K ₂ O	2,40	1,41	-	1,90	4,10
ZrO ₂	-	13,30	67,4	-	-
B ₂ O ₃	-	7,16	-	-	-
PbO	-	2,02	-	-	-
ZnO	-	3,63	-	-	-
Total	100	100	100	100	100

Tabela 4. Aq - % em peso e % em moles à partir da FC do engobe.

Materia-primas - FC	%	Aq - % óxidos												Total	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZrO ₂	B ₂ O ₃	PbO	ZnO		PF
Argila branca	64,9	28,7	1,09	1,52	0,22	0,54	0,43	2,61	-	-	-	-	-	-	100
	30	19,5	8,61	0,33	0,46	0,07	0,16	0,13	0,78	-	-	-	-	-	-
Frita opaca de Zr	55,8	6,05	-	-	5,44	-	5,14	1,41	13,3	7,16	2,02	3,63	-	-	100
	20	11,2	1,21	-	-	1,09	-	1,03	0,28	2,66	1,43	0,40	0,73	-	-
Farinha de Zr	32,4	-	0,10	0,10	-	-	-	-	67,4	-	-	-	-	-	100
	10	3,24	-	0,01	0,01	-	-	-	6,74	-	-	-	-	-	-
Caulim	54,9	42,3	0,11	-	0,11	0,34	0,11	2,17	-	-	-	-	-	-	100
	20	11,0	8,46	0,02	-	0,02	0,07	0,02	0,43	-	-	-	-	-	-
Feldspato	77,5	13,3	0,31	0,10	-	0,10	4,61	4,10	-	-	-	-	-	-	100
	20	15,5	2,66	0,06	0,02	-	0,02	0,92	0,82	-	-	-	-	-	-
Aq - % em peso		60,4	20,9	0,42	0,49	1,18	0,25	2,10	2,31	9,40	1,43	0,40	0,73	-	100
N° moles - n		1,007	0,203	0,003	0,003	0,021	0,006	0,034	0,025	0,076	0,020	0,002	0,003	-	1,409
Aq - % em moles		71,5	14,4	0,21	0,21	1,49	0,43	2,41	1,77	5,39	1,42	0,14	0,64	-	100

Para que a soma dos óxidos básicos seja igual a 1, dividem-se os valores molares por 0,097. O mesmo deve ser feito com os demais óxidos (R_2O_3 e RO_2), para não alterar a composição.

A fórmula de Seger fica assim:

RO / R_2O	R_2O_3	RO_2
$Na_2O = 0,351$	$Al_2O_3 = 2,093$	$SiO_2 = 10,381$
$K_2O = 0,258$	$Fe_2O_3 = 0,031$	$TiO_2 = 0,031$
$CaO = 0,216$		$ZrO_2 = 0,784$
$MgO = 0,062$		$B_2O_3 = 0,206$
$ZnO = 0,093$		
$PbO = 0,021$		
Soma = 1,000		

15. Formulação de Esmaltes Cerâmicos e Engobes (Figura 3)

Matérias-primas - Esquema do processo.

FC = Fórmula Carga: expressa a mistura de matérias-primas cruas.

AQ = Análise Química: sempre se refere ao vidrado e ao engobe queimados.

Quando não se tem a análise química das matérias-primas, pode-se utilizar as composições teóricas de cada matéria-prima para se calcular as composições de vidrados e engobes. Nas composições teóricas não se consideram as impurezas presentes nas matérias-primas, como se verificam nas análises químicas.

Exemplo: Determinar a composição química teórica do caulim, da colemanita e do feldspato sódico (albita).

caulim: fórmula molecular: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = PM = 258$.

Peso molecular de cada óxido:

$Al_2O_3 = 102$; $SiO_2 = 60 \times 2 = 120$; $H_2O = 18 \times 2 = 36$

% $Al_2O_3 = (102 / 258) \times 100 = 39,5\%$; % $SiO_2 = (120 / 258) \times 100 = 46,5\%$.

% $H_2O = (36 / 258) \times 100 = 14,0\% =$ Perda ao fogo (PF)

Faça o mesmo procedimento para as demais matérias-primas:

Colemanita: $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$; Feldspato Na: Na_2O .

$Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

Obs.: consulte a tabela periódica para determinar o PM.

16. Avaliação Teórica das Propriedades dos

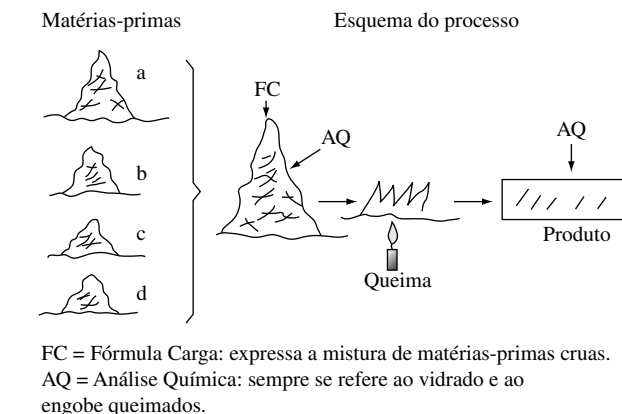


Figura 3. Esquema de formulação de esmaltes cerâmicos e engobes.

Vidrados

Muitas das propriedades dos vidrados podem ser avaliadas comparativamente, através da lei de aditividade, considerando-se que as propriedades dos vidros são função linear dos conteúdos dos óxidos, expressos pela Análise Química.

$$X = \sum_{i=1}^n (ai \times xi) \quad (7)$$

onde: X = valor numérico da propriedade que se deseja avaliar; $ai = \%$ em peso ou em moles do óxido i ; $xi =$ fator do óxido i (tabelado); $xi =$ são coeficientes de cálculo que caracterizam o grau de influência do óxido na propriedade estudada.

Deve-se manipular com precaução os resultados obtidos pela lei de aditividade. Estes oferecem informação valiosa sobre a formulação, desde que sejam utilizados comparativamente, tornando-se um instrumento útil de trabalho.

Índice de refração: vide tabela de fatores para cálculo (xi).

$$n = (1 / 100) \times \Sigma(ai \times xi) \quad (8)$$

Appen: ai é $a \%$ do óxido em moles.

Dietzel: ai é $a \%$ do óxido em peso.

Tensão superficial: vide tabela de fatores para cálculo (xi).

$$\tau = (1 / 100) \times \Sigma(ai \times xi) \quad (9)$$

Appen: ai (% em moles).

Dietzel: ai (% em peso).

Coefficiente de dilatação: xi é tabelado.

$$\alpha = \Sigma(ai \times xi) \times 10^{-7} \quad (10)$$

Mayer e Havas: ai (% em peso).

Módulo de young: xi é tabelado.

$$E = (1 / 100) \times \Sigma(ai \times xi) \times 10^5 \text{ Kg/cm}^2 \quad (11)$$

Appen: ai (% em moles)

Winkelmann e Schott: ai (% em peso).

Referências

- Singer, F. y S. S. Cerámica Industrial, Vol. I, Principios Generales de la Fabricación de Cerámica, Ediciones Urmo, Espartero, 10, España.
- Norton, F. H. **Cerámica Fina, Tecnología y Aplicaciones**, Ediciones Omega, S.A., Barcelona, España.
- Curso de Tecnología de Esmaltes Cerámicos, Depto. de Tecnología Cerámica, I.F.P. de Castellón, España.
- Chappelli, J. **Smalti e Impasti Ceramici**, Faenza Editrice, Italia.
- Parmelee, C. W. **Ceramic Glazes**, Cahners Publishing Company, Inc., Chicago 3, Illinois, 1951.
- Matthes, W. E., **Vidrados Cerámicos**, Ediciones Omega S.A., Plató, 26, Barcelona, 1990.
- SOCIETÀ ITALIANA PER LA CERAMICA, ASICERAM, **La Smaltatura delle piastrelle in Ceramica**, Faenza Editrice, SpA, 1979.

Anexos

Tabela 1. Fatores para o cálculo das constantes elásticas dos vidrados.

Óxido	Winkelman e Schott			Appen
	Módulo de Young (E = Kg/cm ²)			Módulo de Young (E = Kg/cm ²)
	1	2	3	4
Li ₂ O	-	-	-	8,0 (10,5)
Na ₂ O	61,1	10,0	7,0	5,95 (4,7)
K ₂ O	4,0	-	3,0	4,1 (-1,0)
MgO	-	4,0	3,0	9,2
CaO	7,0	7,0	-	11,15
BaO	-	7,0	3,0	8,25
B ₂ O ₃	-	6,0	2,5	1,0-18,0
Al ₂ O ₃	18,0	15,0	13,0	11,4
SiO ₂	7,0	7,0	7,0	6,5-7,1
TiO ₂	-	-	-	17,1
ZnO	5,2	10,0	-	6,0
PbO	4,6	-	5,5	4,3

Obs.: 1 para vidrados de silicato sem óxidos de Mg; Ba; B; 2 para vidrados de borossilicatos sem Pb; 3 para demais vidrados de borossilicatos, boratos e fosfatos; e 4 valores (): óxidos binários Me₂O para vidrados binários Me₂O-SiO₂

Tabela 2. Fatores para o cálculo da dilatação térmica dos vidrados.

Óxidos	Dilatação cúbica	
	Mayer e Havas (x 10 ⁻⁷)	Schott e Winkelman (x 10 ⁻⁷)
SiO ₂	0,8	0,8
Al ₂ O ₃	5,0	5,0
B ₂ O ₃	0,1	0,1
Na ₂ O	10,0	10,0
K ₂ O	8,5	8,5
PbO	4,2	3,0
ZnO	2,1	1,8
CaO	5,0	5,0
MgO	0,1	0,1
BaO	3,0	3,0

Tabela 3. Fatores para o cálculo do índice de refração de esmaltes: xi.

Óxido	Fatores	
	Appen	Dietzel x 10 ⁻²
SiO ₂	1,4505 - 1,475	0,147
TiO ₂	2,08 - 2,23	0,2
Al ₂ O ₃	1,520	0,15
B ₂ O ₃	1,460 - 1,710	0,140
MgO	1,610 (1,570)	0,177
CaO	1,730	0,177
SrO	1,770	-
BaO	1,880	0,169
ZnO	1,710	0,168
CdO	1,805 - 1,925	-
PbO	2,15 - 2,35	0,179
Li ₂ O	1,695 (1,655)	-
Na ₂ O	1,590 (1,575)	0,159
K ₂ O	1,575 (1,560)	0,155

n = os valores () válidos para vidros binários Me₂-SiO₂
n K₂O = 1,575 válido para vidros com mais de 1% de Na₂O

Tabela 4. Fatores para o cálculo da tensão superficial de esmaltes: xi.

Grupo	óxido	Valores médios τ - dina/cm	
		Dietzel (900 °C)	Appen (1.300 °C)
Compostos tensoativos	SiO ₂	340	290
	SnO ₂	-	350
	TiO ₂	300	250
	ZrO ₂	410	350
	Al ₂ O ₃	620	580
	MgO	660	520
	CaO	480	510
	SrO	-	490
	BaO	370	470
	ZnO	470	450
	CdO	-	430
	MnO	450	390
	Fe ₂ O ₃	450	490
Intermediários	CoO	450	430
	NiO	450	400
	Li ₂ O	460	450
	Na ₂ O	150	295
	B ₂ O ₃	80	-
	K ₂ O	10	-
	PbO	120	-

Obs.: Para cada 100°C a mais de 900°C, subtrair 4 unidades do total calculado.